

# Abschlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

## ***Ressourcenschonung durch Leimungsmittelreduzierung bei der Herstellung von Papier und Karton (ReLeiPa)***

der Forschungsstelle



Das IGF-Vorhaben 17757-N der Forschungsvereinigung  
Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie  
im VDP e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung  
der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

München 09.05.2016

Ort, Datum

Sebastian Porkert

Name und Unterschrift des Projektleiters an der Forschungsstelle



## Danksagung

Die Projektverantwortlichen danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, sowie der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. für die Projektförderung im Rahmen der Industriellen Gemeinschaftsforschung. Besonderer Dank gilt als verantwortliche Forschungsvereinigung dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn. Im Besonderen sind hier Fr. Kloss und Fr. Nemrava als sehr kompetente, hilfsbereite und stets sehr freundliche Ansprechpartnerinnen zu nennen.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Jürgen Belle für seine stetige Unterstützung und Mitarbeit am Projekt, sowie an die Gruppe der mitwirkenden Wissenschaftler an der Hochschule München, Tejinder Sing, Jörg Padberg, Sandra Röber und Anke Lind. Ein herzlicher Dank geht auch an die studentischen Hilfskräfte, und Masteranden, Arquimedes Ferlin, Adrian Honig, Subhash Reddy Loka Reddy und Kathik Muddunur die durch Ihr Zutun dieses Projekt in seiner erfolgreichen Durchführung unterstützt haben.

Besonders ist hier Hr. Prof. Stephan Kleemann als Leiter der Forschungsgruppe für seine Unterstützung und Mitwirkung am Projekt zu danken.

Dem projektbegleitenden Ausschuss sei an dieser Stelle ein besonderer Dank auszusprechen, da nur über dessen intensive Mitarbeit und stetige Einbringung die erfolgreiche Durchführung dieses umfangreichen Projektes möglich war. Ganz besonders hervorzuheben ist hier die Firma Moritz J. Weig GmbH & Co. KG und der Betriebsleiter der KM6 Henning Dippel für die Bereitstellung der Industrieanlagen und für das dadurch entgegengebrachte Vertrauen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>I</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Formelverzeichnis .....</b>	<b>XV</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XVI</b>
<b>Ausgangssituation .....</b>	<b>1</b>
<b>Projektziel .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Projektspezifische Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
1.1 Arbeitspakete .....	3
1.1.1 Arbeitspaket 1: Auswertung der aktuellen Literatur .....	3
1.1.1.1 Durchgeführte Arbeiten .....	5
1.1.1.2 Erzielte Ergebnisse .....	5
1.1.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Bildung von Nebenprodukten und zur Leimungsmittelretention .....	5
1.1.2.1 Durchgeführte Arbeiten .....	6
1.1.2.2 Erzielte Ergebnisse .....	6
1.1.3 Arbeitspaket 3: Untersuchungen zur Leimungsmittelorientierung .....	7
1.1.3.1 Durchgeführte Arbeiten .....	8
1.1.3.2 Erzielte Ergebnisse .....	8
1.1.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen zur Leimungsmittelretention .....	8
1.1.4.1 Durchgeführte Arbeiten .....	9
1.1.4.2 Erzielte Ergebnisse .....	9
1.1.5 Arbeitspaket 5: Entwicklung einer reproduzierbaren Referenzblattbildung .....	9
1.1.5.1 Durchgeführte Arbeiten .....	9
1.1.5.2 Erzielte Ergebnisse .....	10
1.1.6 Arbeitspaket 6: Verifizierung der Möglichkeiten zur Reduktion von Leimungsmitteln im Labormaßstab .....	10
1.1.6.1 Durchgeführte Arbeiten .....	10
1.1.6.2 Erzielte Ergebnisse .....	10
1.1.7 Arbeitspaket 7: Übertragung der Ergebnisse in die Praxis .....	11
1.1.7.1 Durchgeführte Arbeiten .....	11
1.1.7.2 Erzielte Ergebnisse .....	11

1.1.8	Arbeitspaket 8: Abschlussbericht .....	11
1.2	Verwendung der Zuwendung.....	12
1.3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	13
1.4	Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	13
1.4.1	Konkrete Beschreibung der bereits durchgeführten Transfermaßnahmen im Förderzeitraum.....	13
1.4.2	Konkrete Beschreibung der noch geplanten Transfermaßnahmen: .....	18
<b>2</b>	<b>Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung .....</b>	<b>19</b>
2.1	Theoretischer Teil .....	19
2.1.1	Die Moderne Papierindustrie am Beispiel Deutschlands.....	19
2.1.2	Rohmaterialien für die Papier und Kartonindustrie .....	21
2.1.3	Leimen von Papier und Karton.....	23
2.1.3.1	Einführung .....	23
2.1.3.2	Definition der Leimung .....	24
2.1.3.3	Der globale Markt der geleimte Papier- und Kartonsorten, sowie der dafür benötigten Leimungsmittel.....	25
2.1.3.4	Physikalische und chemische Hintergründe der Benetzungs- und Penetrationsmechanismen.....	27
2.1.3.4.1	Benetzung .....	28
2.1.3.4.2	Penetration .....	28
2.1.3.5	Oberflächen- und Masseleimung .....	31
2.1.3.6	Leimungsmittel.....	32
2.1.3.6.1	Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid (ASA) .....	33
2.1.3.6.2	Harzleim .....	33
2.1.3.6.3	Alkyl Keten Dimer (AKD) .....	37
2.1.3.6.4	Polymere Leimungsmittel (PLM).....	40
2.1.4	Bestimmung der Leimungswirkung .....	42
2.1.4.1	Wasseraufnahme nach Cobb .....	42
2.1.4.2	Messung des Kontaktwinkels.....	43
2.1.4.3	Ultraschallpenetrationsmessung (Penetration Dynamics Analysis) .....	44
2.1.4.4	Weiter qualitative Messmethoden zur Bestimmung der Leimungswirkung .....	45
2.1.5	Bestimmung der Leimungsmittel-Art (qualitative Analyse) und Bestimmung des Leimungsmittel-Gehaltes (quantitative Analyse).....	46
2.1.5.1	Zerstörungsfreie Methoden .....	46
2.1.5.2	Nicht-zerstörungsfreie Methoden .....	46
2.1.6	Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid .....	47

2.1.6.1	Chemischer Aufbau und Herstellung von ASA.....	48
2.1.6.2	Reaktionsmechanismus der ASA Leimung .....	50
2.1.6.3	ASA Anwendung .....	53
2.1.6.3.1	Emulgierung.....	53
2.1.6.3.2	Dosierung.....	55
2.1.6.4	Mechanistische Schritte der ASA Leimung.....	56
2.1.7	Physiko-Chemische Aspekte während der Reaktivleimung mit ASA.....	57
2.1.7.1	Reaktionsplausibilität.....	58
2.1.7.1.1	Edukt-Produkt Bilanz / Reaktionskinetik.....	58
2.1.7.1.2	Energetische Betrachtung.....	60
2.1.7.1.3	Reaktionssterik .....	61
2.1.7.2	Leimungsmittelmobilität und deren Folgen .....	62
2.1.7.2.1	Leimungsmittellorientierung.....	62
2.1.7.2.2	Intra-Molekulare Orientierung .....	63
2.1.7.2.3	Leimungsmittel Agglomeration.....	63
2.1.7.2.4	Leimungsreversion / Leimungsschwund / Fugitive Sizing.....	64
2.1.7.2.5	Leimungsmittel Migration .....	65
2.1.7.2.6	Leimungs Reaktivierung / Leimungsmittel Reorientierung .....	66
2.1.8	Wechselwirkungen während der Leimung .....	67
2.1.9	Einschränkungen der verfügbaren Leimungsanalyse Ansätze .....	68
2.1.10	Optische ASA Lokalisation .....	69
2.1.10.1	Generelle Hintergründe .....	69
2.1.10.2	Konfokal Mikroskopie .....	70
2.1.10.2.1	Grundprinzip .....	70
2.1.10.2.2	Möglichkeiten, Vorteile und Anwendbarkeit der Konfokal Mikroskopie für Papierkomponenten Analyse .....	71
2.1.10.3	Anfärben.....	72
2.2	Diskussion der Ergebnisse.....	73
2.2.1	ASA Lokalisation im Blattverbund.....	73
2.2.1.1	Anfärbung.....	73
2.2.1.1.1	Farbstoffauswahl.....	74
2.2.1.1.2	Evaluierung der ASA/Farbstoff Gemische.....	75
2.2.1.1.2.1	Maximale Farbstoff Löslichkeit in ASA .....	75
2.2.1.1.2.2	Dünnschichtchromatographie .....	77
2.2.1.1.2.3	FTIR-Spektroskopie .....	78

2.2.1.2	Evaluation der D-ASA Emulsion .....	78
2.2.1.3	Papierchromatographie der D-ASA und F-ASA Mischungen .....	79
2.2.1.4	Ermittlung der Leimungseffizienz von D-ASA im Vergleich zu ASA .....	80
2.2.1.5	Die ASA Lokalisations-Methode.....	81
2.2.1.5.1	Die Korrelation zwischen ASA Verteilung und Agglomeration.....	82
2.2.1.5.2	Messeinstellungen.....	82
2.2.1.5.3	Automatisierte Lokalisation.....	83
2.2.1.5.3.1	Automatisierte Lokalisation / Mikroskopie Einstellungen .....	84
2.2.1.5.3.2	Automatisierte Lokalisation / Bildverarbeitung .....	84
2.2.1.5.4	Ergebnisinterpretation und Beispielergebnisse .....	87
2.2.1.5.5	Reproduzierbarkeit .....	87
2.2.1.6	RK-Blatt Mapping Versuche.....	88
2.2.1.7	Lokalisations-Methoden Validierungsansätze.....	91
2.2.1.7.1	Raman Spektroskopie .....	91
2.2.1.7.2	Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie .....	91
2.2.1.7.3	Photobleichung.....	92
2.2.2	Leimungswirkung-Beeinflussende Faktoren.....	93
2.2.2.1	ASA Typ.....	94
2.2.2.2	Emulsions-Parameter .....	95
2.2.2.2.1	Anteil an hydrolysiertem ASA .....	95
2.2.2.2.2	ASA/Stärke Verhältnis .....	96
2.2.2.2.3	Emulsionsalter .....	97
2.2.2.3	Stoff-Parameter.....	98
2.2.2.3.1	Langfaser zu Kurzfaser Verhältnis.....	98
2.2.2.3.2	Rohstoff Art.....	99
2.2.2.3.3	SR-Wert.....	100
2.2.2.3.4	Füllstoff Art und Dosierung .....	102
2.2.2.4	Prozess Parameter .....	103
2.2.2.4.1	Blattbildungstemperatur.....	103
2.2.2.4.2	Blattbildungs pH-Wert.....	104
2.2.2.4.3	Blattbildungs Leitfähigkeit.....	105
2.2.2.4.4	Blattbildungs Wasserhärte.....	106
2.2.2.4.5	Scherrate .....	107
2.2.2.4.6	ASA Einwirkzeit .....	109

2.2.2.4.7	Dosierort und Dosierreihenfolge .....	110
2.2.2.4.8	Trocknungs-Art und Trocknungs-Intensität .....	111
2.2.2.4.9	Probenalterung .....	112
2.2.3	Lokalisationsverhalten beeinflussende Faktoren .....	113
2.2.3.1	Einfluss des SR-Wertes.....	113
2.2.3.2	Blattbildungs Leitfähigkeit.....	115
2.2.3.3	Wasserhärte .....	116
2.2.3.4	Retentionsmittel (PAM) .....	117
2.2.3.5	Kontakt Trocknung .....	118
2.2.3.6	Beschleunigte Probenalterung .....	119
2.2.4	Haupt-Optimierungsansatz .....	120
2.2.4.1	Optimierung der Charakteristiken der Leimungswirkung .....	120
2.2.4.2	Emulsionsmodifikation.....	122
2.2.4.2.1	Laborversuche .....	123
2.2.4.2.2	VPM Versuche .....	124
2.2.4.2.3	Industrie Versuche .....	125
2.2.4.2.4	Korrelation zwischen Leimungsoptimierung und Agglomerationsverhalten am Beispiel von PAAE als Promoteradditiv .....	128
2.2.5	Ganzheitlicher Ansatz zur Mechanismus Erklärung der Reaktivleimung mit ASA .....	130
2.3	Experimenteller Teil .....	132
2.3.1	Charakterisierung der Methoden, Messungen und Chemikalien für die optische Lokalisation von .....	132
2.3.1.1	Charakterisierung der verwendeten Chemikalien.....	132
2.3.1.1.1	Herstellung des angefärbten ASA.....	132
2.3.1.1.2	Dünnschichtchromatographie .....	132
2.3.1.1.3	Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie .....	132
2.3.1.1.4	ASA Emulgierung.....	133
2.3.1.1.5	Paper Chromatographie.....	134
2.3.1.1.6	Partikelgrößen Messung .....	134
2.3.1.2	Optische Analyse der ASA Agglomerate.....	135
2.3.1.2.1	Mikroskopie .....	135
2.3.1.2.2	Automatisierte Analysis.....	137
2.3.1.2.2.1	Adobe Photoshop.....	137
2.3.1.2.2.2	Adobe Illustrator .....	138
2.3.1.2.3	Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie.....	140



2.3.2	Charakterisierung der verwendeten Methoden und Materialien .....	140
2.3.2.1	Stoff und Papier-, bzw. Kartoneigenschaften .....	140
2.3.2.1.1	pH-Wert-, Leitfähigkeit- und Temperaturmessung .....	140
2.3.2.1.2	Stoffdichte- und Trockengehaltmessung .....	140
2.3.2.1.3	Entwässerungswiderstand Messung (Schopper-Riegler) ....	141
2.3.2.1.4	Flächengewicht Messung .....	141
2.3.2.1.5	Ultraschall Penetrations Messung .....	141
2.3.2.1.6	Kontaktwinkel Messung .....	142
2.3.2.1.7	Cobb Messung .....	142
2.3.2.1.8	Porosität Messung .....	142
2.3.2.1.9	Zugfestigkeit Messung .....	142
2.3.2.1.10	Stoff Aufbereitung .....	142
2.3.2.1.11	Labor Mahlung (Laborholländer) .....	142
2.3.2.1.12	RDA Blattbildung .....	143
2.3.2.1.13	Additivdosierung .....	144
2.3.2.1.14	Kontakt Trocknung .....	145
2.3.2.1.15	Heißluftbehandlung .....	145
2.3.2.1.16	Künstliche Probenalterung .....	145
2.3.2.1.17	Herstellung von hydrolysiertem ASA .....	145
2.3.2.1.18	Versuchspapiermaschine .....	145
2.3.2.1.19	Industrie Kartonmaschine .....	147
2.3.3	Charakterisierung der verwendeten Materialien .....	148
2.3.3.1	Faserstoffe .....	148
2.3.3.1.1	Idealstoffsystem .....	148
2.3.3.1.2	OCC Faserstoff .....	149
2.3.3.1.3	DIP Faserstoff .....	149
2.3.3.2	Füllstoffe .....	149
2.3.3.3	Chemische Additive .....	149
2.3.3.3.1	ASA .....	149
2.3.3.3.2	Stärken .....	150
2.3.3.3.3	Retentionsmittel .....	150
2.3.3.3.4	Polyaluminium Komponenten .....	150
2.3.3.3.5	Nassfestmittel .....	151
2.3.3.4	Charakterisierung der verwendeten Additive .....	151
2.3.3.4.1	Bestimmung des Feststoffgehaltes .....	151

2.3.4	Beschreibung der verwendeten, vertieften Daten Analyseansätze und Visualisierungsmethoden .....	152
2.3.4.1	Statistische Versuchsplanung .....	152
2.3.4.2	Kontur Plots.....	153
2.3.4.3	Box-Whisker Plots .....	154
2.4	Zusammenfassung.....	155
2.5	Literatur.....	159
<b>Anhang</b> .....		<b>AA</b>

# Abbildungsverzeichnis

Grafik 1.1-1:	Projektplanung .....	4
Grafik 2.1-1:	Papier und Karton Produktion vs. Verbrauch (Deutschland & Welt / 1959 - 2014) [6] .....	20
Grafik 2.1-2:	Deutsche Produktion nach Hauptsorten (2008 & 2014) [6, 7] .....	21
Grafik 2.1-3:	Rohstoffeinsatz (Deutschland / 2014) [7] .....	21
Grafik 2.1-4:	Recyclingrate vs. Einsatzquote (Deutschland 2000 - 2014) [7] .....	21
Grafik 2.1-5:	Mineralien & Additive, Spezialchemikalien, Funktionelle Chemikalien, und Prozesschemikalien (Deutschland / 2014 & Welt / 2005) [6, 7] .....	22
Grafik 2.1-6:	Definition der Papier- und Karton Leimung / Das Verhalten des Substrats bei Benetzung und Penetration .....	24
Grafik 2.1-7:	Globaler Markt für ungeleimte und geleimte Sorten, ' Globaler Markt für geleimte Sorten, gemessen am Leimungsmittel, Globale Marktanteile der Leimungsmittel (2005) [10] .....	26
Grafik 2.1-8:	Durchschnittliche Leimungsmitteldosierung (Welt) [10] .....	26
Grafik 2.1-9:	Z-Direktionaler Bruch durch eine gefriergetrocknete Zellstoffprobe [26] .....	27
Grafik 2.1-10:	Cellulose Makromolekül (vereinfacht) .....	27
Grafik 2.1-11:	Benetzung – Model nach Young .....	28
Grafik 2.1-12:	Möglichkeiten zur Erzeugung von Leimungswirkung .....	30
Grafik 2.1-13:	Oberflächen- und Masseleimung .....	31
Grafik 2.1-14:	Struktur eines Leimungsmittels (Schematische Illustration) .....	32
Grafik 2.1-15:	Harzsäuren .....	34
Grafik 2.1-16:	Harz-Verstärkung .....	35
Grafik 2.1-17:	Harz-Verseifung .....	35
Grafik 2.1-18:	Mechanismus der Harzleimung (Schematische Illustration) .....	36
Grafik 2.1-19:	Basis AKD Struktur .....	37
Grafik 2.1-20:	AKD Herstellung .....	38
Grafik 2.1-21:	Mechanismus der AKD-Leimung (Schematische Illustration) .....	39
Grafik 2.1-22:	Hauptmonomere zur PLM Herstellung .....	41
Grafik 2.1-23:	Mechanismus der PLM Leimung (Schematische Illustration) .....	41
Grafik 2.1-24:	Typischer Verlauf von Cobb Leimungskurven (Werte sind der Quelle [82] entnommen) .....	42
Grafik 2.1-25:	Kontaktwinkelmessung .....	43
Grafik 2.1-26:	Principle of Penetration Dynamics Analysis .....	44
Grafik 2.1-27:	Idealisierte PDA Messkurve .....	45
Grafik 2.1-28:	Basis ASA Struktur .....	47
Grafik 2.1-29:	ASA Produktionsschritte .....	49

Grafik 2.1-30:	ASA Mechanismus der ASA-Leimung (Schematische Illustration) ..	50
Grafik 2.1-31:	ASA-Cellulose Veresterung .....	51
Grafik 2.1-32:	ASA-Cellulose Ester / Dissoziation .....	51
Grafik 2.1-33:	ASA-Hydrolyse und Dissoziationsschritte .....	52
Grafik 2.1-34:	ASA-Sukzination .....	52
Grafik 2.1-35:	ASA Emulsionstropfen (Schematische Illustration) .....	54
Grafik 2.1-36:	Aufbau einer Standard Emulgieranlage .....	54
Grafik 2.1-37:	Moderne Additiv Dosier Systeme / Trump Jet® (links) [193] & ecowirl (rechts) [194] .....	55
Grafik 2.1-38:	Entwicklung der Leimungswirkung über Produktionsschritte [197] (Schematische Illustration) .....	57
Grafik 2.1-39:	Teilhydrolysiertes ASA Emulsionspartikel (Schematische Illustration) .....	59
Grafik 2.1-40:	Enthalpie der ASA Veresterung .....	60
Grafik 2.1-41:	Enthalpie der ASA Hydrolyse .....	61
Grafik 2.1-42:	Reaktive Gruppen der Cellulose (vereinfacht) .....	61
Grafik 2.1-43:	Vereinfachtes Leimungsmittelmolekül .....	62
Grafik 2.1-44:	Leimungsmittelorientierung auf Cellulosefaser (Schematische Illustration) .....	62
Grafik 2.1-45:	Intra-Molekulare Leimungsmittel Orientierung (Schematische Illustration) .....	63
Grafik 2.1-46:	Inter-Molekulare Leimungsmittel Orientierung / Agglomeration (Schematische Illustration) .....	64
Grafik 2.1-47:	Leimungsreversion / Leimungsschwund / Fugitive Sizing (Idealisierte Darstellung) .....	64
Grafik 2.1-48:	ASA-Migration (Idealized Scheme) .....	65
Grafik 2.1-49:	Leimungs Reaktivierung / Leimungsmittel Reorientierung (Idealisiertes Schema) .....	66
Grafik 2.1-50:	ASA-Cellulose Aluminat .....	67
Grafik 2.1-51:	Das Fundament der Reaktivleimung [224] .....	69
Grafik 2.1-52:	Prinzip der konfokalen Weisslichtmikroskopie .....	71
Grafik 2.2-1:	Auswahl der Anfärbefarbstoffe .....	75
Grafik 2.2-2:	Optische Bestimmung des maximal löslichen Farbstoffgehalts Sudan Rot 7B, Sudan Rot III, Sudan Blau II, Sudan Schwarz B .....	76
Grafik 2.2-3:	DC Ergebnisse der Farbstoff ASA Separation .....	77
Grafik 2.2-4:	FTIR-Spektren von ASA und angefärbtem ASA .....	78
Grafik 2.2-5:	Einfluss der Anfärbung auf die Partikelgrößenverteilung nach 0 min und 10 min [20] .....	79
Grafik 2.2-6:	Emulsionsanalyse –Verhalten der Emulsionskomponenten bei Kontakt mit Cellulose [20] .....	80
Grafik 2.2-7:	Einfluss des D-ASA Gehaltes auf die Leimungswirkung. ....	80

Grafik 2.2-8:	Farbort in Abhängigkeit zur D-ASA Dosierung .....	81
Grafik 2.2-9:	Bildqualität in Abhängigkeit der Vergrößerung (0,4% D-ASA) .....	81
Grafik 2.2-10:	Aufbau und Messparameter der Konfokalen Weisslichtmikroskopie [192] .....	83
Grafik 2.2-11:	Vorteile der 3-D Bilderfassung (0,4% D-ASA, Stelle mit deutlichen Agglomeraten) .....	83
Grafik 2.2-12:	Ergebnisse der Adobe Photoshop Filtersequenzen .....	85
Grafik 2.2-13:	Automatisierte Lokalisation / Vektorisierungs-Details .....	86
Grafik 2.2-14:	Ergebnisse der Adobe Illustrator Filtersequenzen .....	86
Grafik 2.2-15:	Agglomerationsanalyse – Beispielergebnisse (0,3% D-ASA) .....	87
Grafik 2.2-16:	Agglomerat Analyse – Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsanalyse (0,3% D-ASA) .....	88
Grafik 2.2-17:	RK-Blatt Mapping / Leimungswerte (0,3% D-ASA) // t <sub>60</sub> Oberseite [192] .....	89
Grafik 2.2-18:	RK-Blatt Mapping / Agglomerationsverhalten (0,3% D-ASA) // Aggl_A Oberseite [192] .....	90
Grafik 2.2-19:	Korrelationsanalyse zwischen Leimungswirkung und Agglomerationsverhalten .....	91
Grafik 2.2-20:	CLSM Analyse / Vergleich einer geleimten und ungeleimten Probe (0,3% F-ASA) .....	92
Grafik 2.2-21:	Lichtbedingte Agglomerat Entfärbung (0,3% D-ASA) .....	93
Grafik 2.2-22:	Einfluss des ASA-Typs auf die Leimungsleistung .....	94
Grafik 2.2-23:	Einfluss des Hydrolysatanteils auf die Leimungswirkung kationische Emulgierung (links) anionische Emulgierung (rechts) ...	96
Grafik 2.2-24:	Einfluss des ASA/Stärke Verhältnisses auf die Leimungswirkung ...	97
Grafik 2.2-25:	Einfluss des Emulsionsalters auf die Leimungswirkung .....	98
Grafik 2.2-26:	Einfluss des Langfaser-Kurzfaser Verhältnisses auf die Leimungswirkung .....	99
Grafik 2.2-27:	Einfluss des Sekundärfasergehalts auf die Leimungswirkung OCC links // DIP rechts .....	100
Grafik 2.2-28:	Einfluss des SR-Wertes auf die Leimungswirkung (links), die Retention (rechts) und die Dichte (rechts) .....	101
Grafik 2.2-29:	Einfluss der GCC Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts) .....	102
Grafik 2.2-30:	Einfluss der PCC Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts) .....	102
Grafik 2.2-31:	Einfluss der Kaolin Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts) .....	103
Grafik 2.2-32:	Einfluss der Blattbildungstemperatur auf die ASA Leimungswirkung .....	104
Grafik 2.2-33:	Einfluss des Blattbildungs pH-Werts auf die Leimungswirkung .....	105
Grafik 2.2-34:	Einfluss der Blattbildungs Leitfähigkeit auf die Leimungswirkung ..	106

Grafik 2.2-35:	Einfluss der Blattbildungswasserhärte auf die Leimungswirkung ..	107
Grafik 2.2-36:	Einfluss der Blattbildungsscherkräfte ohne und mit PAM / PEI .....	108
Grafik 2.2-37:	Einfluss der Einwirkzeit auf das Leimungsergebnis .....	109
Grafik 2.2-38:	VPM – Einfluss des Dosierortes und der Dosierreihenfolge auf das Leimungsergebnis .....	110
Grafik 2.2-39:	Einfluss de Trocknungsart und Intensität auf das Leimungsergebnis .....	111
Grafik 2.2-40:	Einfluss beschleunigter Alterung auf die ASA Leimung .....	113
Grafik 2.2-41:	Agglomerationsverhalten – Einfluss des SR-Wertes .....	114
Grafik 2.2-42:	Leimungsverhalten – Einfluss des SR-Wertes .....	114
Grafik 2.2-43:	Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung – Einfluss der Leitfähigkeit .....	115
Grafik 2.2-44:	Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung – Einfluss der Wasserhärte .....	116
Grafik 2.2-45:	Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung _ Einfluss der PAM Dosierung .....	117
Grafik 2.2-46:	Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung _ Einfluss der Kontakttdrocknung .....	118
Grafik 2.2-47:	Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung _ Einfluss von beschleunigter Alterung .....	119
Grafik 2.2-48:	Idealisierte Leimungskurve mit spezifischen Sektoren .....	121
Grafik 2.2-49:	Idealisierte & Optimierte Leimungskurve .....	121
Grafik 2.2-50:	Idealisiertes Schema der Leimungsoptimierung durch Emulsionsmodifikation .....	122
Grafik 2.2-51:	PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung RDA / Idealstoffsystem .....	124
Grafik 2.2-52:	PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung VPM / OCC System .....	125
Grafik 2.2-53:	PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung (Cobb <sub>60</sub> / links, CA <sub>MAX</sub> / rechts) KM / OCC System .....	126
Grafik 2.2-54:	PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die physikalischen Produkteigenschaften (Porosität [Gurley] / links, Reißlänge / rechts) KM / OCC System .....	127
Grafik 2.2-55:	PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung und Alterungsbeständigkeit BM / OCC System .....	128
Grafik 2.2-56:	PAAE als Promotoradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung und das Agglomerationsverhalten / Vergleichende Studie .....	129
Grafik 2.2-57:	Physiko-Chemischer Erklärungsansatz für die Entwicklung der Leimungswirkung .....	130
Grafik 2.3-1:	Standard Emulgierutensilien v.l.n.r. - Labormixer [242], Mixbehälter [243], Rotor [244] .....	134
Grafik 2.3-2:	Alicona Infinite Focus G3 [246] .....	135

Grafik 2.3-3:	emtec Electronic GmbH, PDA.C 02 MST Module-Standard [253] .	141
Grafik 2.3-4:	Fibro Systems AB, PGX + / Model 68-76 Pocket Goniometer [254].....	142
Grafik 2.3-5:	RDA Blattbildner [261].....	143
Grafik 2.3-6:	RDA Aufbau inkl. Peripherie [261] .....	144
Grafik 2.3-7:	RDA Dosierprozedur .....	144
Grafik 2.3-8:	VPM5©- Layout (© IVP e.V.).....	146
Grafik 2.3-9:	VPM5 – Stoffaufbereitung und Konstanter Teil (erstellt mit RI-CAD™) .....	146
Grafik 2.3-10:	Reference Stock System / Refining Curve .....	148
Grafik 2.3-11:	Emulsionsoptimierung – Flusschema (erstellt mit RI-CAD™) .....	151
Grafik 2.3-12:	Visuelle Beschreibung der Kontur Plot Eigenschaften .....	153
Grafik 2.3-13:	Box-Whisker Plot Beschreibung.....	154

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.2-1: Verwendung der Zuwendungen .....	12
Tabelle 2.1-1: Vor- und Nachteile von ASA Leimungssystemen [10, 19, 78, 125-128] .....	48
Tabelle 2.1-2: Chemische und Physikalische Eigenschaften von ASA [78, 129, 130] .....	48
Tabelle 2.1-3: Gewichtung der Wechselwirkungen auf die Leimungswirkung .....	67
Tabelle 2.1-4: Vorteile Konfokal Mikroskopie vs. Konventionelle Mikroskopie .....	72
Tabelle 2.2-1: Benötigte Eigenschaften des ASA-Anfärbe Farbstoffs .....	73
Tabelle 2.2-2: Farbstoffspezifikationen.....	74
Tabelle 2.2-3: Maximal löslicher Farbstoffgehalt .....	76
Tabelle 2.2-4: Ergebniskategorien der Automatisierten Lokalisations-Methode.....	87
Tabelle 2.2-5: Variationskoeffizienten der Reproduzierbarkeitsversuche.....	88
Tabelle 2.2-6: Analysierte ASA-Typen .....	95
Tabelle 2.3-1: FT-IR Einstellungen.....	133
Tabelle 2.3-2: Standard ASA Emulsion – Schritte der Emulgierung.....	133
Tabelle 2.3-3: Standard Emulgier Utensilien .....	133
Tabelle 2.3-4: Parameter der Messung der Partikelgrößenverteilung .....	134
Tabelle 2.3-5: Infinite Focus G3 - Spezifikationen [246] .....	135
Tabelle 2.3-6: Alicona IFM 2.2 – Automatisierte Vermessung.....	137
Tabelle 2.3-7: Adobe Photoshop - Aktionsliste.....	138
Tabelle 2.3-8: Adobe Illustrator – Einstellungen des Vektorisierungsschrittes (Trace).....	138
Tabelle 2.3-9: Spezifikationen der Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie.....	140
Tabelle 2.3-10: Spezifikationen der PDA-Messungen .....	141
Tabelle 2.3-11: Details der RDA-Blattbildung .....	143
Tabelle 2.3-12: Standard ASA-Dosierschritte.....	144
Tabelle 2.3-13: VPM und Produktionsdetails .....	147
Tabelle 2.3-14: Zusammensetzung der Gipskarton Sorten [264] .....	148
Tabelle 2.3-15: Technische Spezifikationen der Gipskarton Sorten [265].....	148
Tabelle 2.3-16: Idealstoffsystem / Mahlungparameter.....	149
Tabelle 2.3-17: Verwendete Füllstofftypen .....	149
Tabelle 2.3-18: Verwendete ASA Typen .....	150



# Formelverzeichnis

Formel 2.1-1:	Young's Formel .....	28
Formel 2.1-2:	Young-Laplace Formel.....	28
Formel 2.1-3:	Lucas-Washburn Formel.....	29
Formel 2.1-4:	Hagen-Poiseuille Formel.....	29
Formel 2.1-5:	Konkurrierende Reaktionen zwischen Veresterung und Hydrolyse [150] .....	58
Formel 2.1-6:	ASA-Hydrolyse.....	58
Formel 2.1-7:	Kinetik der ASA-Hydrolyse .....	58
Formel 2.1-8:	ASA-Veresterung .....	59
Formel 2.1-9:	Kinetik der ASA-Veresterung .....	59
Formel 2.1-10:	Mikroskopie // Laterale Auflösung / Abbe Diffraktionsgrenze [229].....	70
Formel 2.1-11:	Mikroskopie // Laterale Auflösung / Airy Diffraktionsgrenze [229] oder Rayleigh Kriterium [232].....	70
Formel 2.1-12:	Mikroskopie // Axiale Auflösung / z-Diffraktionsgrenze [229].....	70
Formel 2.1-13:	Mikroskopie // Tiefenschärfe [229] .....	70
Formel 2.3-1:	Berechnung der Gesamtagglomerationsfläche .....	139
Formel 2.3-2:	Berechnung der Anzahl der Agglomerate .....	139
Formel 2.3-3:	Berechnung der durchschnittliche Agglomeratgröße .....	139
Formel 2.3-4:	Berechnung der Versuchspunkt-Anzahl.....	152

# Abkürzungsverzeichnis

Aggl_A	- Gesamtagglomeratfläche
Aggl_AV	- Durchschnittliche Agglomeratgröße
Aggl_N	- Anzahl der Agglomerate
AI	- Adobe Illustrator
AKD	- Alkylketen Dimer
ASA	- Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid
ATR	- Attenuated Total Reflection
CA <sub>max</sub>	- Maximaler Kontaktwinkel
CEL	- Sekündliche Schnittlänge
CELL	- Cellulose
CLSM	- Konfokale Laser Scanning Mikroskopie
CMYK	- Cyan-Magenta-Yellow-Black (Farbraum)
DART-MS	- Direkt Analyse in Echtzeit – Massen Spektroskopie
D-ASA	- ASA, angefärbt mit 5% Sudan Rot 7B
DIP	- Deinking Stoff
DNS	- Desoxyribonuklein Säure
DOE	- Design of Experiments, Statistische Versuchsplanung
DC	- Dünnschichtchromatographie
etc.	- et cetera, und so weiter
EUKA	- Eukalyptus Sulfat Zellstoff
F-ASA	- ASA, angefärbt mit 0,1% Nil Rot
v.l.n.r.	- von links nach rechts
FTIR	- Fourier transformierte Infrarot Spektroskopie
GC	- Gas Chromatographie
GCC	- Gemahlene Calciumcarbonat
HPLC	- Hochleistungs Flüssigkeits Chromatographie
HW	- Hartholz
hyd. phil.	- hydrophil
hyd. phob.	- hydrophob
IF	- Infinite Focus
IFM	- Infinite Focus Measure Suit
IGC	- Inverse Gas Chromatographie
IR	- Infrarot
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
IVP e.V.	- Institut für Verfahrenstechnik Papier e.V.
KBr	- Kaliumbromid
KM	- Kartonmaschine
LED	- Licht Emittierende Diode
Mid-IR	- Mittleres Infrarot

MPixel	-	Mega Pixel / Million Pixels
MS	-	Massenspektroskopie
MSOHO	-	Maleated High Oleic Sunflower Oil
MUAS	-	Munich University of Applied Sciences
NBSK	-	Northern Bleached Softwood Kraft Pulp
NIR	-	Nah Infrarot
NR	-	Nil Rot
OCC	-	Old Corrugated Container Board
otro	-	ofentrocken
PAAE	-	Polyamidoamin Epichlorhydrin Harz
PAC	-	Polyaluminiumchlorid
PAM	-	Polyacrylamid
PANS	-	Polyaluminium Nitrat Sulfat
PC	-	Paper Chromatographie
PCC	-	Gefälltes Calciumcarbonat
PDA	-	Dynamisches Penetrationsmessgerät
PEI	-	Polyethylenimin
PLM	-	Polymeres Leimungsmittel
PM	-	Papiermaschine
PS	-	Adobe Photoshop
PUD	-	Polyurethan Mikrodispersion
Py-GC	-	Pyrolyse – Gas Chromatographie
Py-GC-MS	-	Pyrolyse – Gas Chromatographie – Massen Spektroskopie
R <sub>1</sub> , R <sub>x</sub>	-	Aliphatische Reste
RDA	-	Retention Drainage Analyzer
rel. hum.	-	Relative Luftfeuchtigkeit
RGB	-	Red-Green-Blue (Farbraum)
SAA	-	Styrol Acrylsäure Lösungspolymere
SAE	-	Styrol Acrylat Emulsionspolymere
SEC	-	Spezifische Mahlergie
SEL	-	Spezifische Kantenlast
SMA	-	Styrol Maleinsäure Anhydrid Lösungspolymere
SR7B	-	Sudan Rot 7B
SW	-	Weichholz
t <sub>60</sub>	-	Zeit bis 40% Intensitätsverlust (PDA)
TiO <sub>2</sub>	-	Titandioxid
t <sub>max</sub>	-	Zeit bis zum Intensitätsmaximum (PDA)
ToF-SIMS	-	Flugzeit – Sekundär Ionen – Massen Spektroskopie
US	-	Ultraschall
UV	-	ultraviolett
v.l.n.r.	-	von links nach rechts
VPM	-	Versuchspapiermaschine
vs.	-	versus
XPS	-	Röntgenphotoelektronenspektroskopie



## Ausgangssituation

Die Anforderungen an Papier steigen stetig an. Immer schneller laufende Weiterverarbeitungsmaschinen mit kleiner werdenden Toleranzen sowie steigende Ansprüche der Verbraucher lassen Schwankungen während des Papierherstellungsprozesses und der Verarbeitung kaum noch zu. Daher müssen in einer großtechnischen Anlage alle Prozessschritte möglichst schnell, optimal, verlustfrei und effizient ablaufen, um dadurch einen stabilen Maschinenlauf garantieren zu können. Einer der wichtigsten Prozessschritte der Wertschöpfungskette bei vielen Papiersorten, wie Kopier-, Massendruck- oder Schreibpapier, ist die Leimung. Auch beim Streichen von Papier, im Verpackungsbereich und bei einigen Spezialpapieren spielt die Leimung für Fragen der Verarbeitung, Bedruckbarkeit und der Hydrophobierung eine große Rolle. Da sie sehr kostenintensiv ist, muss sie möglichst reproduzierbar, schwankungsfrei und dauerhaft verlaufen.

Die heute weltweit am häufigsten eingesetzten Leimungschemikalien sind, neben dem traditionellen Harzleim sowie den Polymerleimungsmitteln für den Oberflächenauftrag, die Reaktivleimungsmittel AKD (Alkylketendimer) und ASA (Alkenylbernsteinsäureanhydrid). Die Prinzipien der Entfaltung ihrer Leimungswirkung beruhen auf einer Modellvorstellung, nach der sich kovalente Bindungen mit OH-Gruppen der Cellulose ausbilden. Dabei stellt der Blattverbund von Cellulosefasern vor der Leimung ein hochporöses und hydrophiles Netzwerk dar, welches durch eine hohe Zahl an OH- und Carboxylgruppen Wasser sehr schnell aufsaugen kann. Das Resultat bei Wasserkontakt ist eine unerwünschte Faserquellung und ein damit einhergehender Festigkeits- und Strukturverlust. Um dieses physikalisch-chemische Phänomen zu vermeiden, müssen Oberfläche und Poren des Netzwerks hydrophobiert werden. Leimungsmittel bewirken eine Oberflächen- und Tiefenhydrophobierung des Fasernetzwerks. Dadurch kann Wasser nicht bzw. nur sehr langsam, in das feinporige Blattgefüge eindringen. So ist eine höhere Resistenz gegen Quellung und den einhergehenden Festigkeits- und Strukturverlust gegeben.

## **Projektziel**

Mit den im Projekt gewonnenen Kenntnissen über die Leimungsmechanismen der beiden größten Neutralleimungsmittel AKD und ASA soll deren großindustrieller Verbrauch drastisch reduziert werden. Im Rahmen des Projektes soll zum einen untersucht werden, warum teilweise über 80% der eingesetzten Leimungsmittelmengen nicht zum gewünschten hydrophobierenden Effekt beitragen und zum anderen soll daraus abgeleitet werden, wie durch Aktivierung der verwendeten Chemikalien deren Verbrauch deutlich reduziert werden kann. Angestrebt sind dabei Reduzierungen von über 50%. Diese drastische Reduzierung soll durch eine empirisch ausgearbeitete optimale Kombination von Prozess- und Leimungsparametern erreicht werden. So sollen neben einer verbesserten Leimungswirkung auch andere Papiereigenschaften wie Porosität oder Festigkeitswerte positiv beeinflusst werden. Zusätzlich wird eine Stabilisierung des Produktionsprozesses erhofft, da durch geringeren Leimungsmittelleinsatz auch die mit der Leimungsmitteldosierung verbundenen Wechselwirkungen minimiert werden.

# 1 Projektspezifische Zusammenfassung

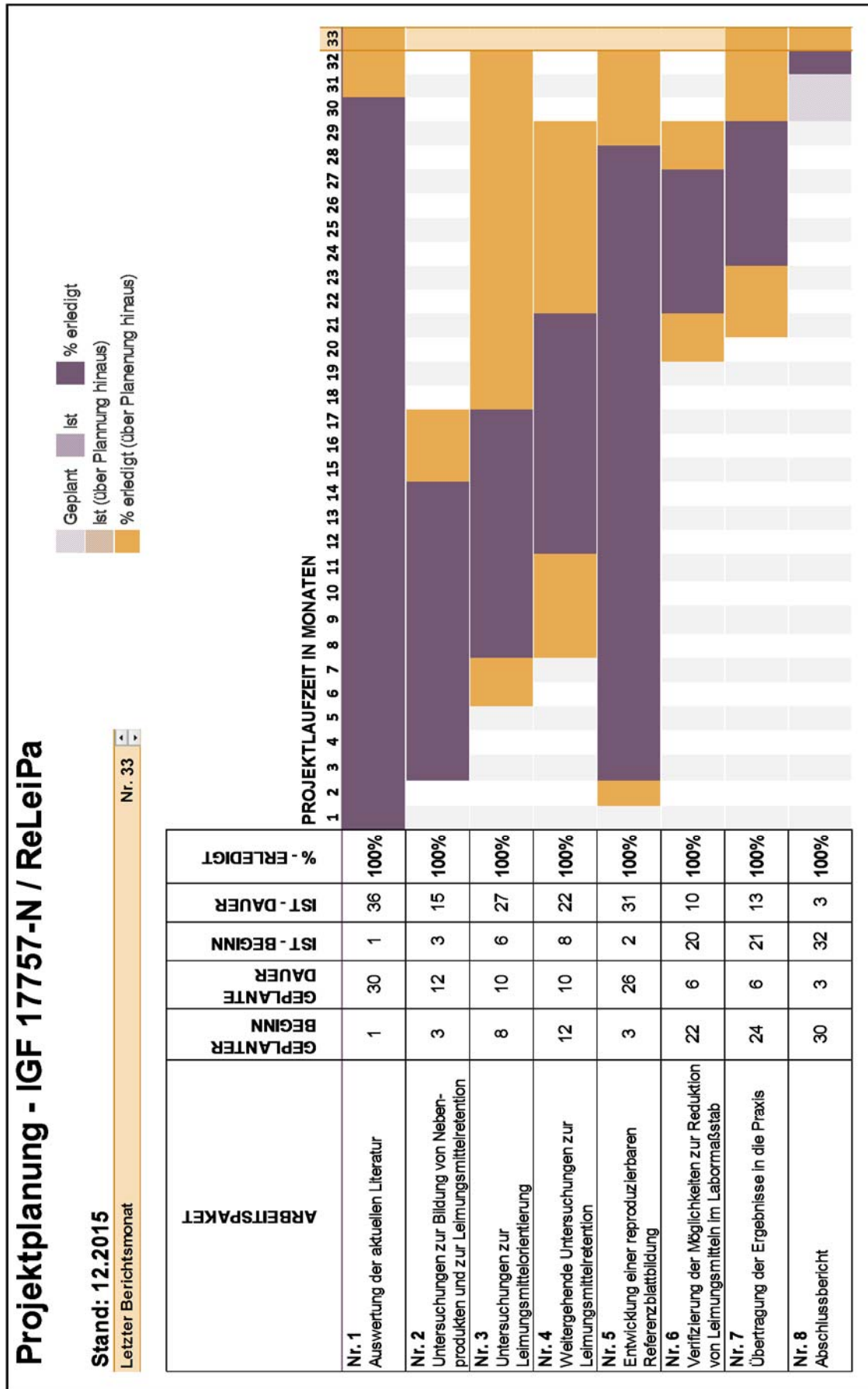
Dieser Teil des Abschlussberichtes fasst alle förderrelevanten Eckdaten am Beispiel der Zwischenberichte zusammen. So wird hier speziell auf den Projektaufbau in Form von Arbeitspaketen, deren Inhalt, durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse eingegangen. Zusätzlich wird tabellarisch erläutert, in welcher Form die Zuwendungen für die Bearbeitung der Arbeitspakete verwendet wurden. Zum Abschluss wird auf die Notwendigkeit der Förderung, sowie auf die bisherigen und künftigen Transfermaßnahmen eingegangen.

## 1.1 Arbeitspakete

Die folgende Grafik (Grafik 1.1-1) zeigt die Arbeitspakete des Forschungsvorhabens, sowie deren Bearbeitungszustand. Die Kodierung der Indikationsbalken ist der Legende in zu entnehmen. Durch die Grafik wird deutlich, dass alle Arbeitspakete über den anfangs geplanten Zeithorizont hinaus bearbeitet wurden. Dies liegt zum einen am guten Vorankommen im Projekt und zum anderen an den erweiterten Möglichkeiten und Potentialen der einzelnen Arbeitspakete, welche sich im Rahmen deren Bearbeitung ergeben haben. Im Folgenden werden am Beispiel der Zwischenberichte die einzelnen Arbeitspakete anhand ihres Inhalts, den durchgeführten Arbeiten und den dadurch erzielten Forschungsergebnissen zusammengefasst erläutert.

### 1.1.1 Arbeitspaket 1: Auswertung der aktuellen Literatur

Durch weitergehende Recherchen der aktuellen Literatur zum Thema Reaktivleimung wurde anhand der Erkenntnisse im Bereich des molekularen Aufbaus der Leimungsmittel, deren Verhalten bei Variation verschiedener Einflussgrößen und deren mögliche Wechselwirkungen mit anderen chemischen Additiven oder Prozessparametern tiefergehend ermittelt. Dabei wurde ein spezielles Augenmerk auf die Thermodynamik und Sterik der Reaktionen der Leimungsmittel mit Cellulose und anderen möglichen Reaktionspartnern gelegt. Im Fokus dieses Arbeitspaketes stand auch die Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Leimungsmittel, sowie der sich daraus ergebenden Freiheitsgrade der Leimungsmittel für Mobilitätsprozesse im Blattverbund.



Grafik 1.1-1: Projektplanung



#### 1.1.1.1 Durchgeführte Arbeiten

Die Hauptarbeit lag in der Recherche in nationalen und internationalen Datenbanken mit speziellem Augenmerk auf möglichen Parallelen zu Anwendungen in anderen Industriesparten oder zu anderen Anwendungszwecken. Es wurde weiter detailliert im Bereich der Chemismen der möglichen Reaktionen von Reaktivleimungsmitteln mit Prozessinhaltsstoffen recherchiert. Zusätzlich wurde der Fokus auf Emulsions- und Dispersionschemie gelegt.

#### 1.1.1.2 Erzielte Ergebnisse

Die Recherche in diesem Bereich hat aufgezeigt, dass weiterhin verstärkt davon ausgegangen werden muss, dass die bisherig in der Literatur vertretenen chemischen und physikalischen Mechanismen nicht auf die tatsächlichen Prozesse bei der Reaktivleimung angewandt werden können. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Zugänglichkeit der Zellulose für Reaktivleimungsmittel in keinem Verhältnis zur Zugänglichkeit von anderen Prozessinhaltsstoffen wie Wasser oder Stärke steht. Diese Faktoren wurden in einem alleinstehenden detaillierten Bericht über die Reaktionsmöglichkeiten von Reaktivleimungsmitteln während des Papierherstellungsprozesses umschrieben und festgehalten (Anhang). Die Recherche im Bereich der Emulsions- und Dispersionschemie hat gezeigt, dass sich durch gezielte Modifikation des Schutzkolloides weiteres Optimierungspotential erschließen lässt.

#### **1.1.2 Arbeitspaket 2: Untersuchungen zur Bildung von Nebenprodukten und zur Leimungsmittelretention**

In den theoretischen Betrachtungen hat sich herausgestellt, dass verschiedene Prozessparameter während der Blattbildung einen Einfluss auf die Leimungsmittelretention und auf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte haben können. Diese Einflussfaktoren sind:

- der Ladungszustand des Systems,
- der Einsatz chemischer Additive, Füllstoffe und Schutzkolloide,
- die Wasserhärte,
- die Leitfähigkeit,

## Projektspezifische Zusammenfassung

- die Temperatur sowie
- der pH-Wert.

In diesem Arbeitspaket soll qualitativ und quantitativ bestimmt werden welchen exakten Einfluss die oben genannten Parameter auf die Leimung haben.

### 1.1.2.1 Durchgeführte Arbeiten

In diesem Bereich wurden ausgiebige Grundlagenversuche am dynamischen Laborblattbildner und der Versuchspapiermaschine durchgeführt. Dies beinhaltet speziell Wechselwirkungsanalysen zwischen der Leimungsmitteldosierung, der Leimungswirkung und unterschiedlichen Parametern, wie:

- Leimungsmittel Typ (ASA, AKD, ASA-Hydrolysiert)
- pH-Wert (4,0-11),
- Schutzkolloid (ASA/Stärke Verhältnis, Stärke Art, zusätzliche Additive)
- Emulsionsparameter (Alter, Konzentration)
- Blattbildungsparameter (Einwirkzeiten, Scherkräfte, Stoffdichten)
- Temperatur (20°C - 60°C bei Blattbildung),
- Emulgierparameter (Konzentration, Energieeintrag, Promotoren)
- der Stoffkomposition (Stoffart (OCC, Frischfaser, DIP) LF/KF Verhältnis, SR-Wert, Füllstoffgehalt, Füllstoffart)
- Trocknung (RK-Trocknung, Heißlufttrocknung, Kontakttrocknung)
- Alterung (23°C, 50% rel. Hum., 80°C, 60% rel. Hum)
- chemische Additive (Retentionsmittel, Optische Aufheller, Fixiermittel, Nassfestmittel)

Die durchgeführten Versuche wurden ausschließlich mittels statistischer Versuchsplanung (MODDE) geplant, durchgeführt und ausgewertet. Dadurch wurde vermieden, dass bei der Versuchsdurchführung statistische Fehler auftreten. Zusätzlich wurde damit versucht, bisher unbekannte Korrelationen aufzudecken und zu beziffern. Für die Visualisierung der Ergebnisse wurde das Programm Origin 9.1 verwendet.

### 1.1.2.2 Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, dass bei der Reaktivleimung deutlich mehr Wechselwirkungen auftreten als bisher vermutet oder bekannt.

Durch das Tool der statistischen Versuchsplanung gelang es bei der Ergebnisinterpretation die Linearität zu verlassen und Interaktionen zu betrachten. Diese Ergebnisse bieten die Möglichkeit den Prozessschritt der Reaktivleimung ganzheitlich zu betrachten. So wird deutlich, dass in jedem Abschnitt des Leimungsprozesses die Wechselwirkungsparameter genauestens bekannt sein müssen, um so eine optimale und robuste Leimungswirkung zu erreichen.

### **1.1.3 Arbeitspaket 3: Untersuchungen zur Leimungsmittellorientierung**

Basierend auf Ergebnissen von Versuchen im Vorfeld, wird davon ausgegangen, dass durch eine Agglomeration / Micellenbildung und durch Orientierung der Leimungsmittelmoleküle bzw. Aggregate auch nicht kovalent an die Faser gebundenes Leimungsmittel zur Leimungswirkung beitragen kann. Es wurde zudem aufgezeigt, dass die Trocknung eine wichtige Rolle spielt. Daher werden im Rahmen dieses Arbeitspaketes – je nach Möglichkeit an den verschiedenen Blattbildungsaggregaten bzw. der Versuchspapiermaschine –

- die Trocknungstemperatur,
- die Trocknungsintensität,
- und die Trocknungsart (Kontaktrocknung, Konvektionstrocknung, Strahlungstrocknung, Vakuum)

in die Untersuchungen einbezogen. Für die Durchführung dieser Versuche sollen unterschiedliche, praxisnahe Versuchsaufbauten herangezogen werden.

Zusätzlich zum o.g. ursprünglichen Inhalt dieses Arbeitspaketes wurden noch weitere beeinflussende Parameter in die Betrachtung einbezogen. So ist es nun zusätzlich Inhalt, die Orientierung unter Beeinflussung von einigen Prozessparametern zu betrachten. Diese sind:

- pH-Wert (4,0-11),
- Schutzkolloid (ASA/Stärke Verhältnis, zusätzliche Additive)
- Blattbildungsparameter (Einwirkzeiten, Scherkräfte, Stoffdichten)
- Stoffparameter (SR-Wert, Füllstoffart, Füllstoffdosierung)
- chemische Additive (Retentionsmittel, Fixiermittel, Nassfestmittel)

## Projektspezifische Zusammenfassung

### 1.1.3.1 Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde eine neuartige Methode zur Lokalisation von Leimungsmittelagglomeraten entwickelt. Diese beruht auf der optischen Lokalisation von im Vorhinein angefärbtem Leimungsmittel. Dadurch ist es möglich Leimungsmittelagglomerate bis zu einer minimalen Größe von ca. 200 nm im Blattverbund aufzuspüren. Anhand dieser Methode konnte bisher untersucht werden in wie weit die Trocknungstemperatur, Retentionsmittelzugabe, Füllstoffgehalt und andere Faktoren das Agglomerationsverhalten von ASA im Blattverbund beeinflussen. Durch weitere Arbeiten gelang es die Erfassung der ASA-Agglomerate, sowie die Auswertung der generierten Ergebnisse über eigens entwickelte Programm- und Filtersequenzen zu automatisieren.

### 1.1.3.2 Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse, die aus der Entwicklung der oben genannten Methode bisher hervorgegangen sind, tragen erheblich zum verbesserten Verständnis des Leimungsmechanismus von ASA bei. Es konnte dadurch unter anderem gezeigt werden, dass ASA eine eindeutige Tendenz zur Agglomeration im Blattverbund aufweist. Dieses Verhalten konnte durch bisherige Methoden nicht beschrieben und bewiesen werden. So ist es nun möglich zu zeigen, dass unter Einfluss von verschiedenen Parametern nicht nur die Leimungswirkung variiert, sondern, dass dadurch das Agglomerationsverhalten der ungebundenen Leimungsmittelmoleküle ebenso beeinflusst wird. So lässt sich schlussfolgern, dass die Leimungswirkung in signifikantem Zusammenhang mit dem Verteilungs-, Agglomerations- und Ausrichtungsverhalten der Leimungsmittelmoleküle steht. Aufbauend auf den Ergebnissen dieses Arbeitspaketes ist es schlussendlich möglich, die Mechanismen der Reaktivleimung ASA ganzheitlich zu verstehen.

### 1.1.4 **Arbeitspaket 4: Untersuchungen zur Leimungsmittelretention**

Aufbauend auf den bereits erarbeiteten Ergebnissen kann eine Wechselwirkungsanalyse der Leimungsmittel AKD und ASA mit unterschiedlichen Rohstoffen und chemischen Additiven durchgeführt werden. Hierbei soll ein spezielles Augenmerk auf den Wechselwirkungen der Leimungsmittelretention mit Feinstoffen, Wasserinhaltsstoffen und weiteren chemischen Additiven liegen. Diese Untersuchungen dienen einerseits dem weiteren Ausbau des theoretischen

Wissens zu den Leimungsmechanismen, andererseits kann aufbauend auf diese Erkenntnisse ermittelt werden, wie Wechselwirkungen während der Papierproduktion vermieden werden können. Hierbei soll eine umfangreiche Wechselwirkungsmatrix entstehen, welche es künftig Zulieferern, Herstellern und Kunden ermöglicht, Wechselwirkungen schon im Vorhinein besser abschätzen zu können.

### 1.1.4.1 Durchgeführte Arbeiten

Für dieses Arbeitspaket wurden die theoretischen Arbeiten und Ergebnisse aus den oben aufgeführten Arbeitspaketen kombiniert und in einer Wechselwirkungsmatrix (Kapitel 2.1.8, Kapitel 2.2.2) zusammengefasst.

### 1.1.4.2 Erzielte Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche zeigen reproduzierbar, dass die Einflussfaktoren der verschiedenen Wechselwirkungen messbar und faktorisiert sind. Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung war es möglich, eine detaillierte Wechselwirkungsmatrix zu erstellen.

## 1.1.5 **Arbeitspaket 5: Entwicklung einer reproduzierbaren Referenzblattbildung**

In Rahem der Arbeitspakete 1 bis 4 war es Ziel, eine reproduzierbare Referenzblattbildungsmethode an Blattbildnern sowie der Versuchspapiermaschine zu erstellen. Diese soll eine Anleitung beinhalten, die eine einheitliche Erstellung von reaktivgeleimten Papieren erlaubt. Diese Anleitung soll alle Prozessschritte von der Aufbereitung der chemischen Additive und des Faserstoffs bis hin zur optimalen Trocknung, Lagerung und Alterung beinhalten.

### 1.1.5.1 Durchgeführte Arbeiten

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden alle notwendigen theoretischen Grundlagen gesammelt und klassifiziert. Dies beinhaltet Normen und Arbeitsablaufbeschreibungen, sowie eine detaillierte Zusammenstellung des Erfahrungsschatzes der Forschungsgruppe der HM, sowie auch der Projektpartner. Die theoretischen Grundlagen aus Erfahrungen Normen und

## Projektspezifische Zusammenfassung

Regelwerken wurden im Laboralltag umfangreich evaluiert, verifiziert und ggf. zur verbesserten Implementierung abgeändert.

### 1.1.5.2 Erzielte Ergebnisse

Das Ergebnis dieses Arbeitspakets ist eine detaillierte Anleitung zum Erstellen und zur Verarbeitung von reaktivgeleimten Papieren, welche am Laborblattbildner (RDA und RK) produziert werden (Experimenteller Teil, Kapitel 2.3). Die Anleitung geht auf alle wichtigen Schritte und Einflussfaktoren bei der Vorbereitung, Durchführung, Lagerung und Vermessung von reaktivgeleimten Papierproben ein.

### 1.1.6 **Arbeitspaket 6: Verifizierung der Möglichkeiten zur Reduktion von Leimungsmitteln im Labormaßstab**

Dieses Arbeitspaket fokussiert sich auf die Umsetzung der in Arbeitspaket 1 bis 5 gewonnenen Erkenntnisse im Labormaßstab. So soll durch gezielte Prozessmodifizierung eine deutliche Optimierung der Leimungswirkung unter Berücksichtigung aller möglichen beeinflussenden Faktoren erzielt werden. Der Fokus dieses Arbeitspaketes wurde nach ausgiebiger Recherche auf einen Optimierungsansatz basierend auf der Modifikation des Emulsions-Schutzkolloides gelegt.

#### 1.1.6.1 Durchgeführte Arbeiten

In diesem Arbeitspaket wurden auf Basis der in Arbeitspaket 4 erstellten Wechselwirkungsmatrix Optimierungsversuche an Laborblattbildnern und der Versuchspapiermaschine durchgeführt. Der Fokus der Versuche lag dabei auf der Optimierung des Schutzkolloids und einer dadurch verbesserten Leimungsmechanistik. Dabei wurde die Schutzkolloidzusammensetzung durch den Einsatz verschiedener Additive variiert und somit die Eigenschaften und das Verhalten des Schutzkolloides während der Papierproduktion gezielt in Richtung optimierter Leimungswirkung modifiziert.

#### 1.1.6.2 Erzielte Ergebnisse

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen ein erhebliches Optimierungspotential auf. So gelang es am Laborblattbildner eine um bis zu 300% erhöhte Leimungswirkung durch nur minimale Modifikation des Schutzkolloids zu

erzielen. Im praxisnahen Anwendungsfall an der Versuchspapiermaschine war trotz erheblicher Störstoffeinflüsse noch eine um ca. 100% verbesserte Leimungswirkung zu erkennen. Zusätzlich zur reinen Verbesserung der Leimungswirkung konnten durch die Modifikationen auch andere Papierparameter, wie Porosität und Festigkeiten verbessert werden.

### **1.1.7 Arbeitspaket 7: Übertragung der Ergebnisse in die Praxis**

Dieses Arbeitspaket galt der Übertragung und der Umsetzung der im Labor generierten Optimierungsansätze in den industriellen Produktionsalltag. Dabei sollte das im Labor entwickelte Verfahren durch eine möglichst einfache Umsetzung implementiert werden. Somit sollte erarbeitet werden ob und wie sich die verfolgten Ansätze umsetzen lassen.

#### **1.1.7.1 Durchgeführte Arbeiten**

In diesem Arbeitspaket wurden die in Arbeitspakete 6 entwickelten Ansätze auf den industriellen Maßstab skaliert und implementiert. Dabei wurde eine neuartige Prozessführung entwickelt, welche es ermöglicht das Schutzkolloid während des Herstellungsprozesses zu modifizieren. Es wurden hierbei 3 unterschiedliche Additive zur Modifizierung des Schutzkolloides getestet. Im Rahmen dieser Versuche wurde ermittelt, wie sich die Additive auf die Leimungswirkung, sowie auch auf Prozessstabilität und andere Papierparameter auswirkt.

#### **1.1.7.2 Erzielte Ergebnisse**

Die Versuche haben gezeigt, dass es durch einfache Umsetzung möglich ist, das Schutzkolloid durch die Zugabe von Promotoradditive zu modifizieren und dadurch die Leimungswirkung zu beeinflussen. Durch den in diesem Arbeitspaket verfolgten Hauptansatz ist es gelungen den benötigten Leimungsmiteleinsatz deutlich (~ 50%) in Produktionsversuchen zu reduzieren. Dabei gelang es zusätzlich zur verbesserten Leimungswirkung einige physikalische Papierparameter zu optimieren.

### **1.1.8 Arbeitspaket 8: Abschlussbericht**

## 1.2 Verwendung der Zuwendung

Die folgende Tabelle schlüsselt die Verwendung der Zuwendungen nach Arbeitspaketen und deren zugehörigen Personal- und Geräteeinsatz, sowie Leistungen Dritter auf. Bei der Aufschlüsselung der Leistungen Dritter wird ersichtlich, dass für die erfolgreiche Durchführung des Projektes nur 5 anstatt 10 Tage an der Versuchspapiermaschine des IVP e.V. benötigt wurden. Dies konnte erreicht werden, da die benötigten Ergebnisse der Brückenversuche zwischen Labor und Industrie durch detaillierte Planung und Auswertung mit geringerem praktischem Aufwand als zunächst gedacht erreicht werden konnten.

Tabelle 1.2-1: Verwendung der Zuwendungen

Arbeitspaket	w-t-P in PM		SHK in PM	Geräte	Leistungen Dritter
	E13	E10			
1	4	2	0		
2	4	3	2	Goniometer PGX PLUS Micra D15/DFK-1	1 Tag VPM Versuche IVP e.V.
3	7	4	8	Goniometer PGX PLUS	
4	3	3,5	2	Goniometer PGX PLUS Micra D15/DFK-1	1 Tag VPM Versuche IVP e.V.
5	2	1,75	0	Goniometer PGX PLUS Micra D15/DFK-1	1 Tag VPM Versuche IVP e.V.
6	3	2,5	0	Goniometer PGX PLUS Micra D15/DFK-1	2 Tage VPM Versuche IVP e.V.
7	6	0	0		
8	2	0	0		
<b>Σ</b>	<b>31</b>	<b>16,75</b>	<b>12</b>		<b>5 Tage VPM Versuche IVP e.V.</b>

*w-t-P: wissenschaftlich-technisches Personal, PM: Personenmonate,*

*SHK: studentische Hilfskräfte*



### 1.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die bisher geleisteten Arbeiten waren ausnahmslos für die Erreichung der gesteckten Ziele der jeweiligen Arbeitspaketziele notwendig. Durch die genaue Planung und gewissenhafte Durchführung der geleisteten Arbeit konnte die Abarbeitung der Arbeitspakete sehr zügig und teils schneller als erwartet durchgeführt werden. Da bei der Bearbeitung gewisser Problemstellungen neue, bisher unbekannte Herausforderungen aufgedeckt wurden, konnte dadurch auf diese besser eingegangen werden. Auf Grund dieser Tatsache konnte ein deutlich größeres Feld an Problemstellungen bearbeitet werden, was letztlich zur Sicherstellung des positiven Abschlusses des Projektes beitrug.

### 1.4 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

#### 1.4.1 Konkrete Beschreibung der bereits durchgeführten Transfermaßnahmen im Förderzeitraum

<b>Vorstellungspräsentation des Projektes am AiF-Tag / Darmstadt</b>		20.03.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion des Vorhabens	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am AiF-Tag in Darmstadt	
<b>Projektbegleitender Ausschuss / Kick-Off / München</b>		06.06.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse, Diskussion des weiteren Vorgehens	
<b>Rahmen:</b>	Vorstellung des Projektinhalts, der Arbeitspakete und Diskussion der bisher generierten Ergebnisse	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie auf der Zellcheming Expo / Wiesbaden</b>		12-14.06.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Poster-Session	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Industrie im Arbeitskreis Wet-End-Prozesse / München</b>		01-02.08.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse in Kooperation mit diversen Partnern aus der Industrie	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion der Projektergebnisse, sowie der verfolgten Ziele im Rahmen des Arbeitskreis Wet-End-Prozesse des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (An-Institut der Hochschule München)	

## Projektspezifische Zusammenfassung

<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie auf dem Cambridge Fundamental Research Symposium / Cambridge, GB</b>		08-11.09.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse auf internationaler Ebene	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion des Projekts, sowie der verfolgten Ziele zusammen mit internationalen Wissenschaftlern. Erarbeitung neuer Kooperationen und Schaffung von neuen Plattformen für den Informationsaustausch	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie auf der VPM Tagung, Seeheim</b>		18-19.10.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse auf nationaler Ebene	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion des Projekts, sowie der verfolgten Ziele zusammen mit nationalen Wissenschaftlern und Industriellen. Erarbeitung neuer Kooperationen und Schaffung von neuen Plattformen für den Informationsaustausch	
<b>Projektbegleitender Ausschuss / 2. Projekttreffen / Kirchhundem</b>		06.11.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse, Diskussion des weiteren Vorgehens	
<b>Rahmen:</b>	Vorstellung des Arbeitspaketstandes und Diskussion der bisher generierten Ergebnisse, sowie der weiteren Vorgehens.	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Industrie im Arbeitskreis Wet-End-Prozesse / München</b>		23-24.01.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse in Kooperation mit diversen Partnern aus der Industrie	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion der Projektergebnisse, sowie der verfolgten Ziele im Rahmen des Arbeitskreis Wet-End-Prozesse des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (An-Institut der Hochschule München)	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem PTS International Symposium on Applied Interface Chemistry / München</b>		25-26.02.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am PTS International Symposium on Applied Interface Chemistry	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem AiF-Tag / Darmstadt</b>		20.03.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am AiF-Tag in Darmstadt	

<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem Internationalen Münchner Papiersymposium / München</b>		25-28.03.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse vor internationalem Publikum	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am Internationalen Münchner Papiersymposium	
<b>Projektbegleitender Ausschuss / 3. Projekttreffen / Mayen</b>		08.04.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse, Diskussion des weiteren Vorgehens	
<b>Rahmen:</b>	Vorstellung des Arbeitspaketstandes und Diskussion der bisher generierten Ergebnisse, sowie der weiteren Vorgehens.	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Weiterbildung am 2. Forschungsforum der Hochschule München / München</b>		14-15.05.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Poster-Session	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie auf der Zellcheming Expo / Frankfurt</b>		24-26.06.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Poster-Session	
<b>Weiterbildung /Transfer von Projektergebnissen in die Industrie im Rahmen eines PTS Fortbildungsseminars / München</b>		02-03.07.2014
<b>Ziel:</b>	Weiterbildung von Mitarbeitern aus industriellen Unternehmen im Bereich der Reaktiveimung	
<b>Rahmen:</b>	Schulung im Rahmen des Münchner Papier Seminars	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Industrie im Arbeitskreis Wet-End-Prozesse / München</b>		24-25.07.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse in Kooperation mit diversen Partnern aus der Industrie	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion der Projektergebnisse, sowie der verfolgten Ziele im Rahmen des Arbeitskreis Wet-End-Prozesse des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (An-Institut der Hochschule München)	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie am PTS Papiersymposium / München</b>		17-18.09.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Poster Session	

## Projektspezifische Zusammenfassung

<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Industrie und Weiterbildung durch Präsentation auf VPM/APV Tagung / München</b>		10-11.10.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Industrie und Weiterbildung durch Artikel in den HM Forschungsnews</b>		10.2014
<b>Ziel:</b>	Projekt-, sowie Ergebnisvorstellung.	
<b>Rahmen:</b>	Artikel	
<b>Projektbegleitender Ausschuss / 4. Projekttreffen / Varel</b>		18.11.2014
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse, Diskussion des weiteren Vorgehens	
<b>Rahmen:</b>	Vorstellung des Arbeitspaketstandes und Diskussion der bisher generierten Ergebnisse, sowie der weiteren Vorgehens.	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Industrie im Arbeitskreis Wet-End-Prozesse / München</b>		29-30.01.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse in Kooperation mit diversen Partnern aus der Industrie	
<b>Rahmen:</b>	Diskussion der Projektergebnisse, sowie der verfolgten Ziele im Rahmen des Arbeitskreis Wet-End-Prozesse des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (An-Institut der Hochschule München)	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem Internationalen Münchner Papiersymposium / München</b>		11-13.03.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse vor internationalem Publikum	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am Internationalen Münchner Papiersymposium	
<b>Weiterbildung /Transfer von Projektergebnissen in die Industrie im Rahmen von Fortbildungsmaßnahmen / München</b>		17-18.03.2015
<b>Ziel:</b>	Weiterbildung von Mitarbeitern aus industriellen Unternehmen im Bereich der Reaktivleimung	
<b>Rahmen:</b>	Schulung im Rahmen des PTS Fach-Seminars: Wet-End-Prozesse: Effizienter Einsatz Chemischer Additive	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem AiF-Tag / Darmstadt</b>		25.03.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am AiF-Tag in Darmstadt	

<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie am 3. Forschungsforum der Hochschule München / München</b>		20-21.05.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag, Poster Session und Diskussion der Projektergebnisse	
<b>Projektbegleitender Ausschuss / 5. Projekttreffen / Stockstadt</b>		23.06.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse, Diskussion des weiteren Vorgehens	
<b>Rahmen:</b>	Vorstellung des Arbeitspaketstandes und Diskussion der bisher generierten Ergebnisse, sowie der weiteren Vorgehens.	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie auf der Zellcheming Expo / Frankfurt</b>		30.06-02.07.2013
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Poster-Session	
<b>Transfer der Ergebnisse in Forschung und Industrie im Arbeitskreis Wet-End-Prozesse / München</b>		16-17.07.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse in Kooperation mit diversen Partnern aus der Industrie	
<b>Rahmen:</b>	Präsentation und Diskussion der Projektergebnisse, sowie der verfolgten Ziele im Rahmen des Arbeitskreis Wet-End-Prozesse des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (An-Institut der Hochschule München)	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Industrie im Rahmen des Zellcheming Fachausschusses für Papier- und Pappenerzeugung (PBTC) / München</b>		01.10.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse vor nationalem Fachpublikum	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie auf dem 9th International Paper and Coating Chemistry Symposium / Tokio</b>		29.10-01.11.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse vor internationalem Fachpublikum	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie auf dem PTS Faserstoffsymposium / Dresden</b>		24-25.11.2015
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse vor nationalem Fachpublikum	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation	

## Projektspezifische Zusammenfassung

<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung und Industrie durch Präsentation auf dem AiF-Tag / Darmstadt</b>		17.03.2016
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Diskussion der Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Vortrag/Präsentation am AiF-Tag in Darmstadt	

### 1.4.2 Konkrete Beschreibung der noch geplanten Transfermaßnahmen:

<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie durch Radioreportage</b>		05.2016
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Veröffentlichung der Ergebnisse und Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Radioreportage für Wissenssendung in BR, SWR und NDR	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie durch Veröffentlichung des Abschlussberichts</b>		06.2016
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Veröffentlichung der Ergebnisse und Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Veröffentlichung des Abschlussberichts über HM-Digital	
<b>Transfer der Projektergebnisse in Forschung, Weiterbildung und Industrie durch Veröffentlichung im Rahmen einer Dissertation</b>		III Quartal 2016
<b>Ziel:</b>	Informationsaustausch, Informationstransfer, Veröffentlichung der Ergebnisse und Erkenntnisse	
<b>Rahmen:</b>	Veröffentlichung der Dissertation „Physico-Chemical Processes during Reactive Paper Sizing with ASA“ von S. Porkert über HM-Digital, die Bibliothek der TU-Dresden und Research Gate.	
<b>Veröffentlichung der Forschungsergebnisse in einschlägigen Fachzeitschriften</b>		III-IV Quartal 2016
<b>Ziel:</b>	Verbreitung der Forschungsergebnisse	
<b>Rahmen:</b>	Veröffentlichung in Fach-Magazinen wie Nordic Pulp and Paper Research Magazine, Tappi Journal, BioResources oder dem Wochenblatt für Papierfabrikation in englischer wie deutscher Sprache	

## **2 Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung**

Der folgende Teil des Abschlussberichtes geht auf die wissenschaftlich und technische Herangehensweise des Projektes, sowie die aus den Arbeitspaketen hervorgegangenen Ergebnisse ein. Hierbei gliedert sich diese Zusammenfassung in einen Theoretischen Teil, die Diskussion der Ergebnisse und einen Experimentellen Teil.

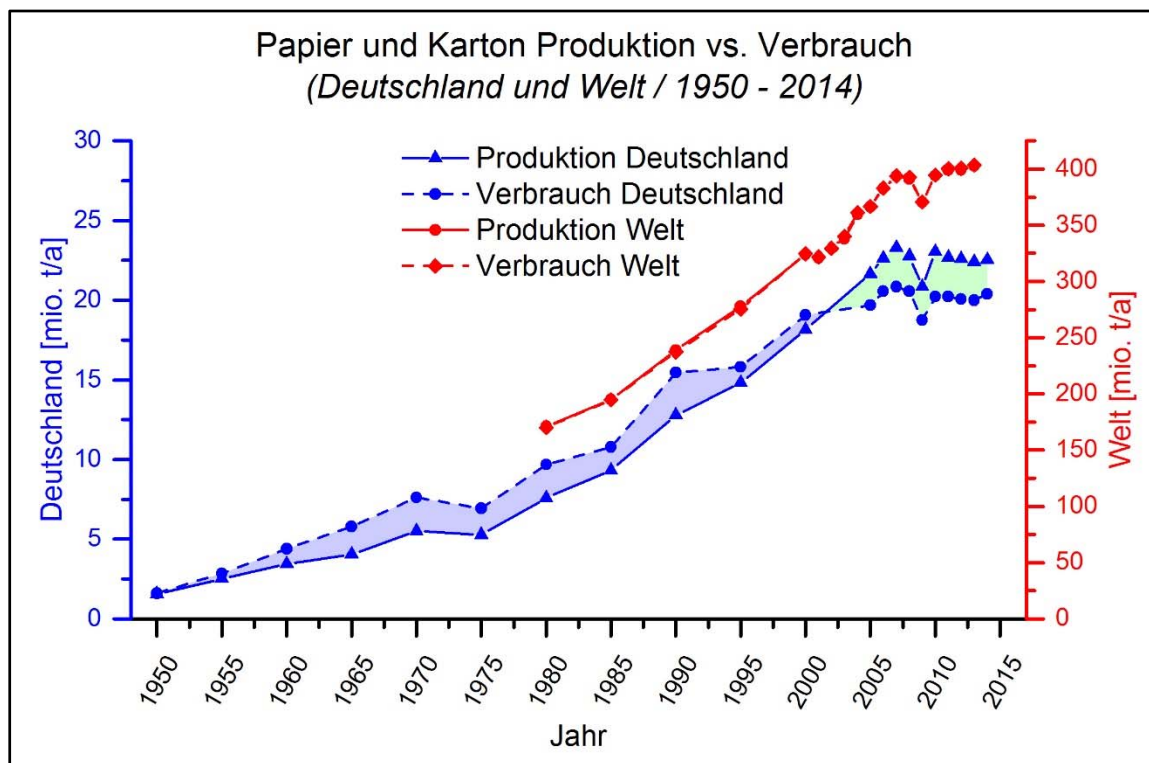
### **2.1 Theoretischer Teil**

Der folgende Teil des Berichtes beschreibt die theoretischen Hintergründe zum Forschungsprojekt. Das erste Kapitel wird auf die moderne Papierindustrie eingehen und dabei Produktionsraten, die Produzierten Sorten, sowie Trends der Vergangenheit und Zukunft behandeln. Anschließend werden die benötigten Rohstoffe für die Papier- und Kartonerzeugung, mit speziellem Fokus auf den chemischen Additiven erläutert. Das dritte Kapitel ist dem Themengebiet der Papier- und Karton Leimung gewidmet. In diesem wird zunächst auf die Theorie der Leimung eingegangen, anschließend auf die heutzutage wichtigsten Leimungschemikalien, sowie die gängigen Methoden zur Leimungsmittelquantifizierung und zur Leimungsanalyse. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf dem Leimungsmittel Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid "ASA", inklusive dessen Herstellung, Aufbereitung, Anwendung, Mechanismus Modelle und Ursachen für Wechselwirkungen. Auf dieses Kapitel folgt eine Beschreibung der Grenzen der heute gängigen Leimungsanalysen als Einführung zum letzten Kapitel, der theoretischen Beschreibung der Hintergründe zu der in diesem Projekt entwickelten optischen Lokalisationsanalyse.

#### **2.1.1 Die Moderne Papierindustrie am Beispiel Deutschlands**

Die heutige Papierindustrie ist bei Weitem nicht mit der zu vergleichen, die sie bis zur Erfindung der ersten Langsiebmaschine im Jahre 1807 durch Henry Fourdrinier [1] gewesen war. Seit dieser Zeit haben sich die Produktionsprozesse vom Handwerk zur voll automatisierten High-End Industrie hin entwickelt [2]. Angetrieben von diesem Wechsel ist es heute möglich z.B. Zeitungsdruckpapiere

mit 2010 m/min [3] und Tissue Papiere mit 2210 m/min [4], auf Maschinen mit bis zu über 11 Meter Breite zu produzieren, wobei die Jahresproduktionsmengen der größten Maschinen 1,2 Millionen Tonnen übersteigen [5]. Nur durch diese extremen maschinenbaulichen und verfahrenstechnischen Maßnahmen ist es möglich den weltweit immensen Bedarf an Papier und Karton zu decken (Grafik 2.1-1 [6]).



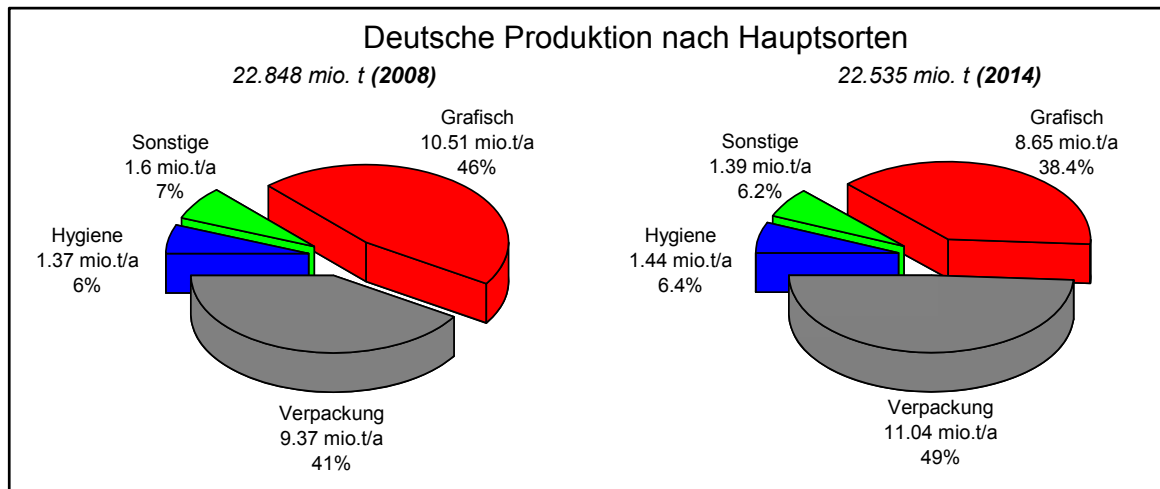
Grafik 2.1-1: Papier und Karton Produktion vs. Verbrauch (Deutschland & Welt / 1959 - 2014) [6]

Betrachtet man die Deutsche Papierindustrie, so ist zu erkennen, dass sie seit 2008 einen erheblichen Wandel durchlaufen hat (Grafik 2.1-2 [6, 7]). Das produzierte Sortenspektrum hat sich seither, dem Markt folgend, weg von grafischen Sorten und hin zu Verpackungssorten entwickelt.

Es wird davon ausgegangen, dass dieser Trend die nächsten Jahre anhalten wird und somit die Industrie zu erheblichen Umstrukturierungen gezwungen wird [6]. Ein anderer sehr deutlicher Trend der letzten Jahre ist der Versuch die kompletten Produktionsprozesse so nachhaltig und energiesparend wie möglich zu gestalten [8, 9], um so umweltfreundlich und konkurrenzfähig zu bleiben. Für den dominant exportbasierten Deutschen Markt (Grafik 2.1-1 / grüne Schattierung) ist dies ein

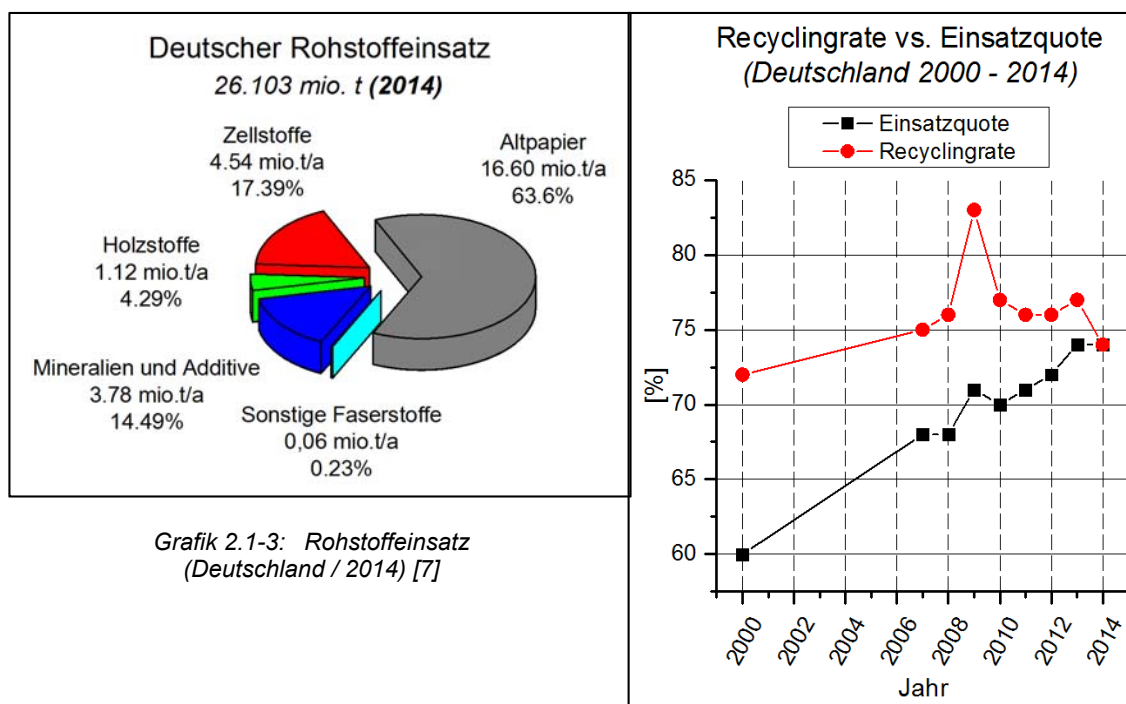


unausweichlicher Schritt um am stark umworbene globalen Papier- und Karton-Markt, speziell gegenüber Asiatischen Ländern, konkurrenzfähig zu bleiben.



Grafik 2.1-2: Deutsche Produktion nach Hauptsorten (2008 & 2014) [6, 7]

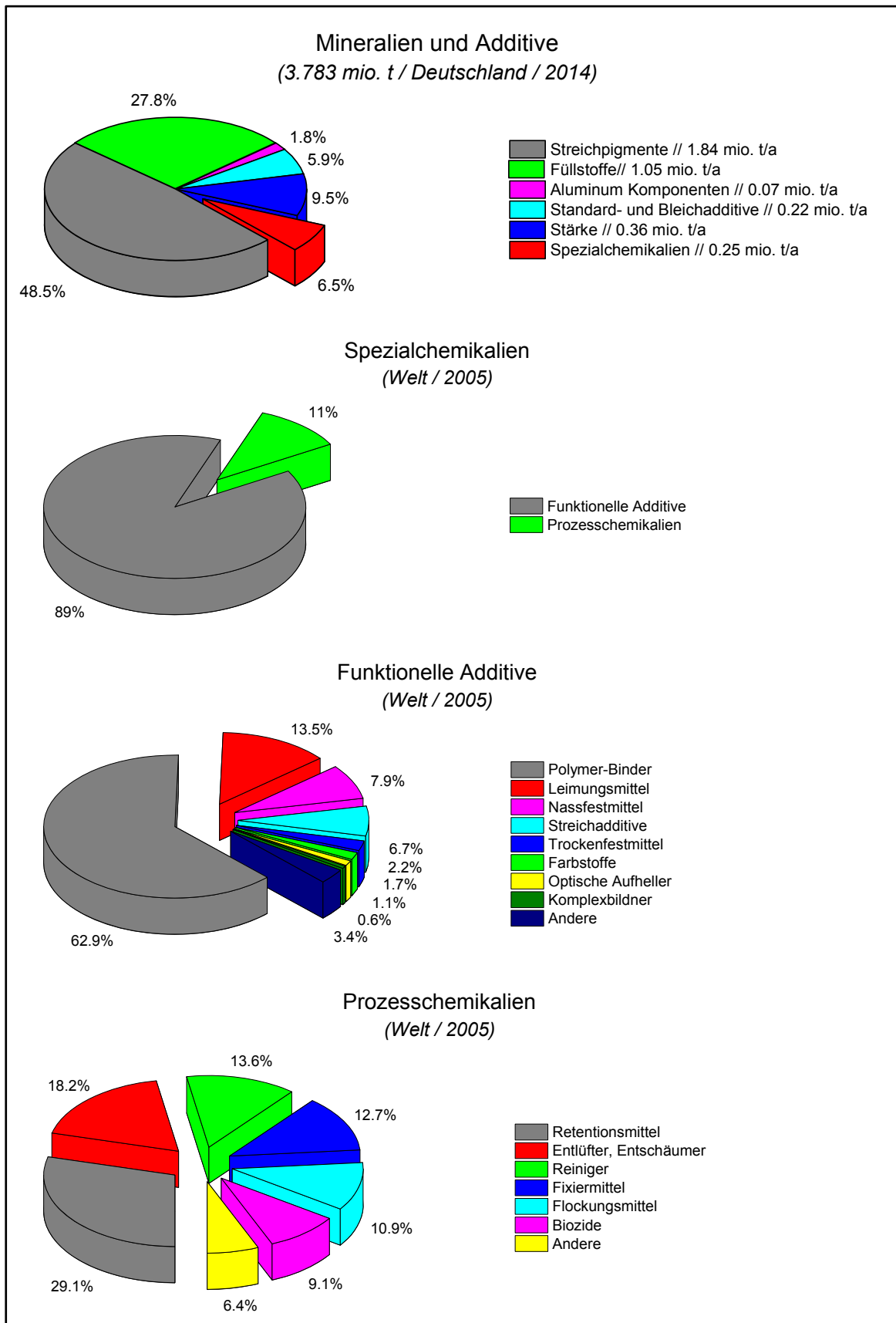
### 2.1.2 Rohmaterialien für die Papier und Kartonindustrie



Grafik 2.1-3: Rohstoffeinsatz (Deutschland / 2014) [7]

Grafik 2.1-4: Recyclingrate vs. Einsatzquote (Deutschland 2000 - 2014) [7]

Der Deutsche Rohstoffeinsatz basiert auf ca. 85% Faserstoffen und 15% Nicht-Faserstoffen. Wie in Grafik 2.1-3 [6] verdeutlicht wird, spielt für die deutsche Industrie der Einsatz von Sekundärfasern eine zentrale Rolle. Dieser ist als Trend in Grafik 2.1-4 [6] dargestellt.



Grafik 2.1-5 Mineralien & Additive, Spezialchemikalien, Funktionelle Chemikalien, und Prozesschemikalien (Deutschland / 2014 & Welt / 2005) [6, 7]

Dabei ist zu erkennen, dass sich der Einsatz von Sekundärfaser bis zum jetzigen Zeitpunkt auf einem steigenden Ast befand. Heute haben sich Recyclingrate und Einsatzquote auf 74% getroffen, was im Umkehrschluss bedeutet, dass ein weiterer Anstieg der Einsatzquote nur über zunehmende Sekundärfaserimporte möglich sein wird.

In Grafik 2.1-5 / 1 [6, 10]) ist die Zusammensetzung des "Mineralien und Additive" Segmentes detailliert dargestellt. In den folgenden Grafiken (Grafik 2.1-5 / 2-4 [6, 10]) wird die Fraktion der Spezialchemikalien als Schlüsselkomponenten für die moderne industrielle Papierproduktion auf die Komponenten der Funktionellen Additive und Prozesschemikalien heruntergebrochen. Leimungsmittel, als Fokus-Substanzen des Forschungsprojektes nehmen mit 13,5% der Funktionellen Additive den zweitgrößten Posten der Spezialchemikalien ein.

### **2.1.3 Leimen von Papier und Karton**

#### **2.1.3.1 Einführung**

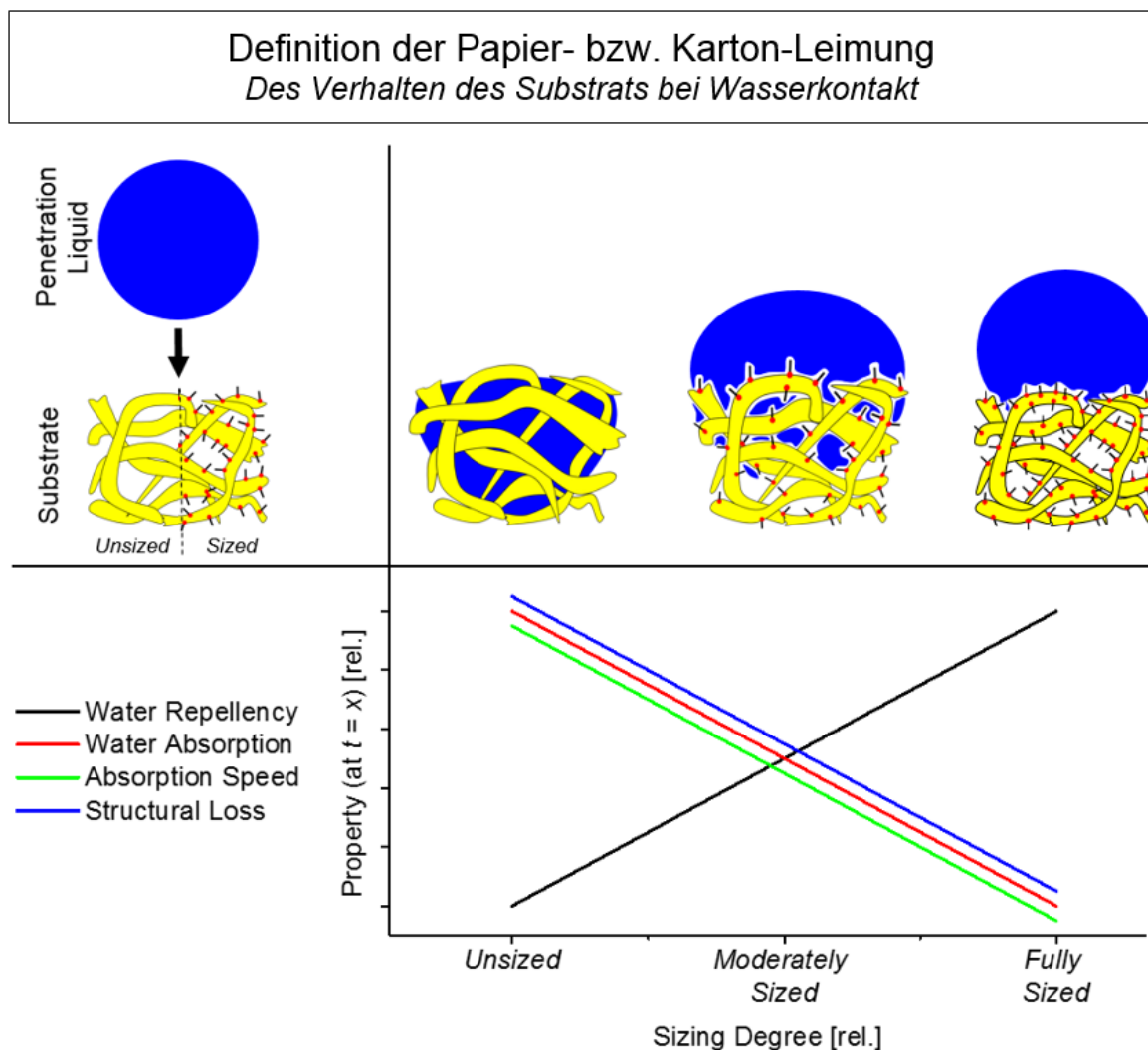
Die Leimung ist einer der wichtigsten Prozessschritte in der Wertschöpfungskette von ca. 1/3 der global produzierten Papier- und Karton-Sorten [10]. Dieser Prozessschritt kommt seit den frühen Tagen der Papierherstellung zum Einsatz. Damals wurden Einzelblätter in Tierleim getränkt und anschließend Luftgetrocknet und zuletzt manuell mit Achatsteinen geglättet [11]. Dieses Verfahren musste nach der Erfindung der kontinuierlichen Papierherstellung aus quantitativen und qualitativen Gründen in Richtung Leimungsmittelzugabe vor der Blattbildung modifiziert werden. [11, 12]. Der Fokus der heutigen Papier und Karton Leimungsprozesse, bei welchen nahezu ausschließlich hochspezifische und meistens synthetisch modifizierte Leimungsmittel zum Einsatz kommen, liegt auf der Verbesserung der Produktbeständigkeit gegen Feuchtigkeit und Wasser, sowie der Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Bedruckbarkeit.

Heute versteht man unter dem Begriff Papierleimung, die Zugabe von Leimungsmitteln in der Masse des Stoffs (Masseleimung) [13, 14], oder durch Oberflächenauftrag (Oberflächenleimung) [15, 16] in einem Aggregat in der Papier-, oder Kartonmaschine umso das Benetzungs- und Penetrationsverhalten von wässrigen Substanzen zu minimieren und kontrollieren.

2.1.3.2 Definition der Leimung

Der Großteil der Blattstruktur (Substrat) besteht aus einem hochporösen Netzwerk von Cellulosefasern, welches in der Lage ist ein Vielfaches seines Eigengewichts an Wasser in nur sehr kurzer Zeit aufzunehmen. Falls dieses Netzwerk nicht hydrophobiert werden würde, würde Wasserkontakt zu sofortigem Struktur- und Festigkeitsverlust führen [11, 17, 18]. Um dies zu vermeiden, werden die betroffenen Produkte im Rahmen ihrer Herstellung geleimt. Dieser Prozess kann anhand früherer Publikationen wie folgt definiert werden [10, 11, 17, 19]:

**“Leimung ist die Hydrophobierung von Papier und Karton durch Masse-Eintrag oder Oberflächen-Auftrag von vorwiegend hydrophoben, grenzflächenaktiven Substanzen.” [20]**

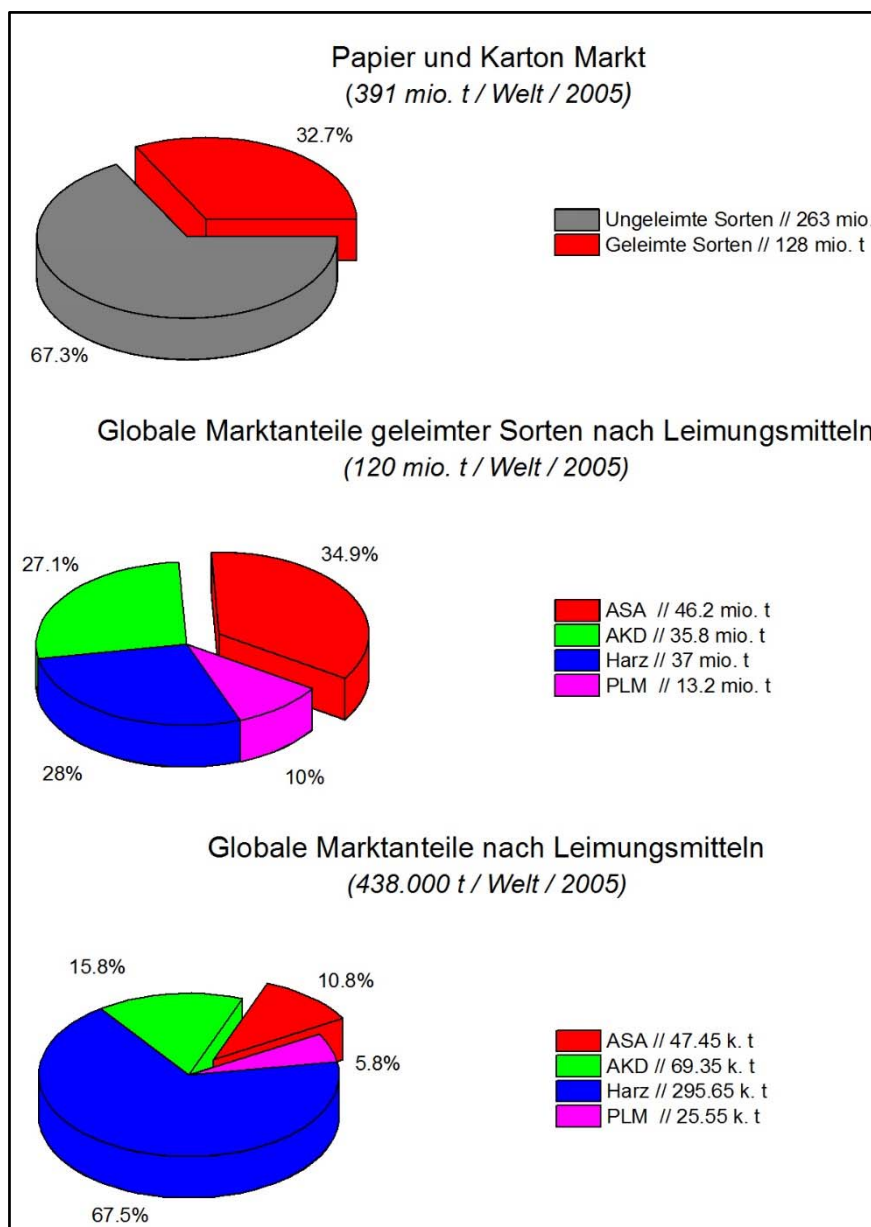


Grafik 2.1-6: Definition der Papier- und Karton Leimung / Das Verhalten des Substrats bei Benetzung und Penetration

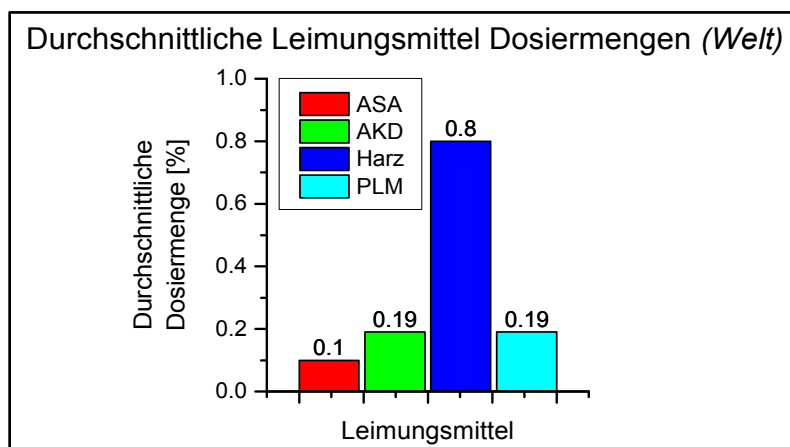
Die künstlich durch Leimung hergestellte Hydrophobizität steht in direktem Zusammenhang mit den Blatteigenschaften bzgl. Benetzung und Penetration mit wässrigen Substanzen. Durch die Kontrolle und Steuerung der Zugabemenge der Leimungsmittel kann diese Hydrophobizität (Leimungswirkung) gesteuert werden. Dadurch lässt sich das Benetzungsverhalten, sowie das Penetrationsverhalten und damit auch die Struktur- und Festigkeitsverluste bei Wasserkontakt steuern. (Grafik 2.1-6) [11, 17, 18]. Neben den bereits genannten Eigenschaften, welche die Hydrophobizität des Substrats betreffen, haben Leimungsmittel auch die Möglichkeit andere Blattparameter zu beeinflussen. Darunter fallen z.B. Reißlänge, Dimensionsstabilität, Steifigkeit, Rutschigkeit, Glätte und Porosität. Zusätzlich können sie noch Weiterverarbeitungs-Parameter wie Weiße, Druckfarbenannahme oder Stauben beeinflussen [10].

### 2.1.3.3 Der globale Markt der geleimte Papier- und Kartonsorten, sowie der dafür benötigten Leimungsmittel

Grafik 2.1-7/1 [10] stellt die Ergebnisse der letzten Marktstudie für geleimte und ungeleimte Sorten aus dem Jahr 2005 dar. Diese Studie zeigte, dass ca. 1/3 der weltweit hergestellten Sorten zu einem gewissen Ausmaß geleimt sind. Des Weiteren wird darauf eingegangen welche Anteile der geleimten Sorten den unterschiedlichen Leimungsmitteln ASA, AKD, Harzleim und PLM zugesprochen werden können (Grafik 2.1-7/2 [10]). Dabei wird deutlich, dass ASA mit mehr als 1/3 Anteil an den geleimten Sorten das Leimungsmittel mit dem größter Bedeutung ist. Betrachtet man die Mengen an Leimungsmittel, welche für die Produktion der jeweiligen Sorten benötigt werden (Grafik 2.1-7/3 [10]), so wird deutlich, dass diese mit einer Gesamtheit von 438.000 Tonnen ca. 0.11% der Rohstoffzusammensetzung aller Sorten ausmachen (2005). Dieser Anteil besteht hauptsächlich aus Harzleim, gefolgt von AKD, ASA und PLM. Bei einer Kombination der Daten aus den weltweit produzierten, geleimten Sorten und deren benötigter Leimungsmittelleinsatz ergeben sich die durchschnittlichen Dosiermengen, welche Grafik 2.1-8 [10] dargestellt sind. Diese zeigen, dass die durchschnittlichen Dosiermengen von ASA bei 0,1%, die von AKD bei 0,19%, die von Harzleim bei 0,8% und die von PLM bei 0,19% liegen.



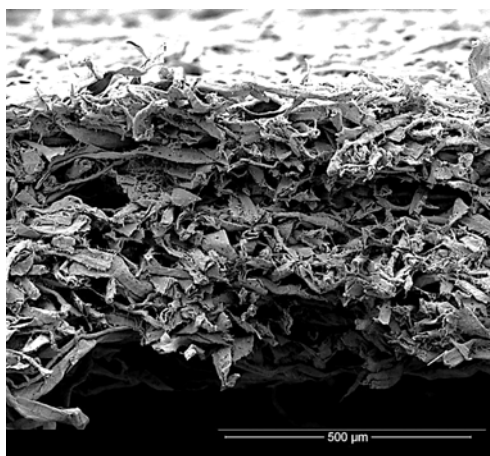
Grafik 2.1-7: Globaler Markt für ungeleimte und geleimte Sorten, Globaler Markt für geleimte Sorten, gemessen am Leimungsmittel, Globale Marktanteile der Leimungsmittel (2005) [10]



Grafik 2.1-8: Durchschnittliche Leimungsmitteldosierung (Welt) [10]

2.1.3.4 Physikalische und chemische Hintergründe der Benetzungs- und Penetrationsmechanismen

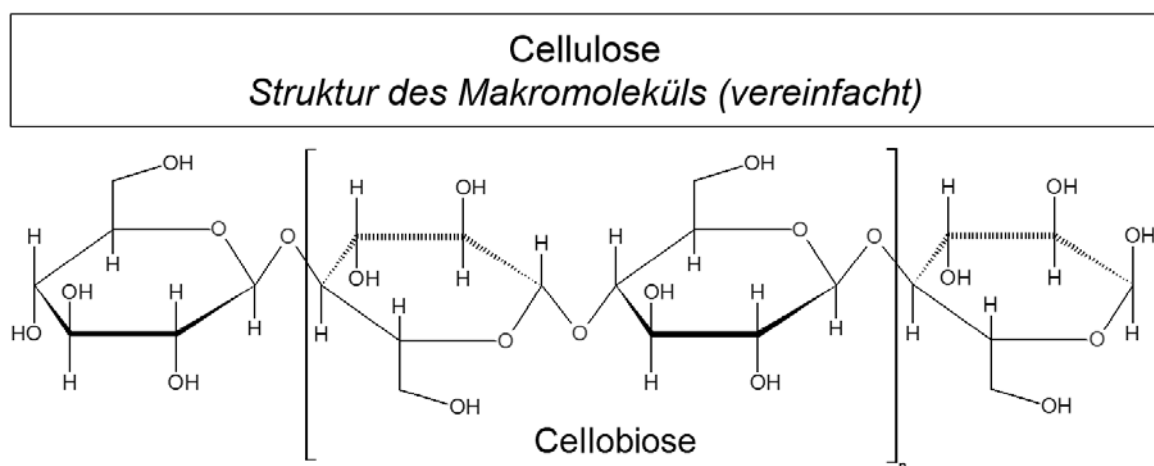
Wasser Ad- und Absorption, oder in anderen Worten die Leimungswirkung, werden durch eine Kombination der Mechanismen der Benetzung und Penetration gesteuert. Da diese Mechanismen im Zusammenhang mit Papier als Substrat sehr komplex und nicht vollständig beschreibbar sind, können sie nur näherungsweise beschrieben werden. [18, 21]. Vereinfacht kann die Aufnahme von Wasser mittels zwei Phasen beschrieben werden. Die erste ist die Benetzungsphase nach dem initialen Kontakt des Substrats mit Wasser. Die zweite ist die Penetrationsphase,



Grafik 2.1-9: Z-Direktionaler Bruch durch eine gefriergetrocknete Zellstoffprobe [26]

während welcher das Wasser nach der Benetzung in das Substrat eindringt. Im folgenden Kapitel werden die heute gängigsten und plausibelsten Herangehensweisen an die Mechanismen der Benetzung und Penetration beschrieben. Die Schlüsselfaktoren zu beiden Mechanismen sind der chemische Aufbau der Cellulose (Grafik 2.1-10), sowie deren makromolekulare, amorphe und hochporöse Anordnung im Blattverbund (Grafik

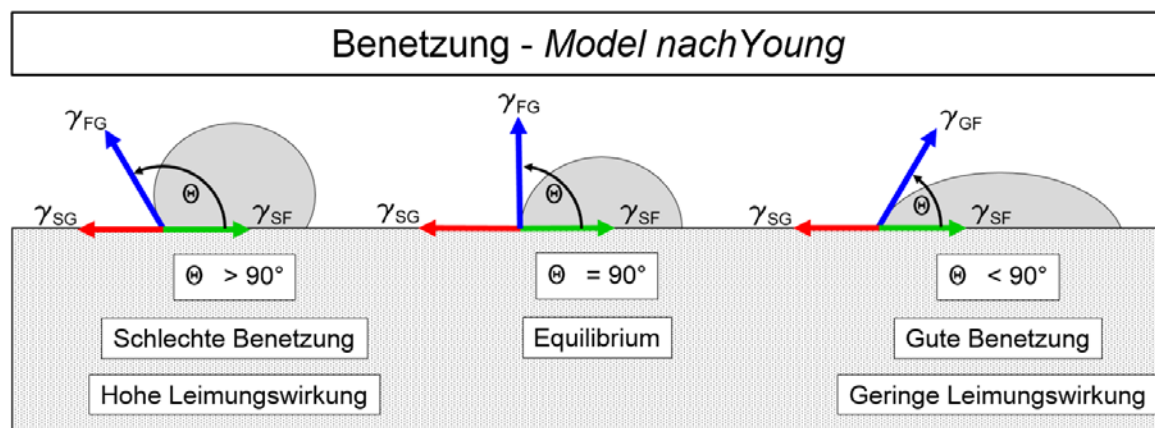
2.1-9 [22]).



Grafik 2.1-10: Cellulose Makromolekül (vereinfacht)

### 2.1.3.4.1 Benetzung

Der weitverbreitetste Ansatz zur Beschreibung der Phänomene beim initialen Kontakt eines Benetzungsfluids mit einer zu benetzenden Oberfläche beruht auf dem Model von Young aus dem Jahr 1805 [23]. Dieses Model definiert die Benetzung eines Substrates über die drei Kraftvektoren der Oberflächenenergien zwischen den drei vorhandenen Phasen, flüssig, fest und gasförmig ( $\gamma_{SF}$ ,  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{FG}$ ) und dem daraus resultierenden Kontaktwinkel ( $\Theta$ ) (Grafik 2.1-11). Dieser Ansatz wurde von Dupree in eine mathematische Form überführt (Formel 2.1-1). und anschließend im Rahmen der Young-Laplace Formel (Formel 2.1-2) weiterentwickelt [24].



Grafik 2.1-11: Benetzung – Model nach Young

$$\gamma_{SF} = \gamma_{SG} - \gamma_{FG} * \cos \Theta$$

Formel 2.1-1: Young's Formel

$\Theta$  = Kontaktwinkel

$\gamma_{SF}$  = Grenzflächenenergie  
Fest/Flüssig

$\gamma_{SG}$  = Grenzflächenenergie  
Fest/Gas

$\gamma_{FG}$  = Grenzflächenenergie  
Flüssig/Gas

$$p = \frac{2 * \gamma * \cos \Theta}{r}$$

Formel 2.1-2: Young-Laplace Formel

$p$  = Kapillardruck

$\gamma$  = Oberflächenspannung der  
Benetzungsflüssigkeit

$\Theta$  = Kontaktwinkel

### 2.1.3.4.2 Penetration

Die Phänomene der Flüssigkeitspenetration werden nachfolgend über zwei auf Young basierende Herangehensweisen beschrieben. Als Weiterführung der statischen Betrachtung durch Young respektieren die folgenden Ansätze die Penetrationsdynamik. Die erste Ansatz wird durch die Lucas-Washburn Formel



(Formel 2.1-3) beschrieben. Diese definiert das gefüllte Porenvolumen von idealisierten Einzelporen nach einer bestimmten Penetrationszeit unter Berücksichtigung der dominantesten äußeren Faktoren.

$$V_p = N_p * \Pi r^2 \sqrt{\frac{r \gamma_{fl} * \cos \Theta * t}{2\eta}}$$

Formel 2.1-3: Lucas-Washburn Formel

$V_p$  = Gefülltes Porenvolumen  
 $N_p$  = Anzahl der Poren  
 $\Pi r^2$  = Querschnitt der Porenoberfläche  
 $r \gamma_{fl}$  = Oberflächenspannung  
 $\Theta$  = Kontaktwinkel  
 $t$  = Zeit  
 $\eta$  = Viskosität

$$\dot{V} = \frac{\pi * p * r^4}{8 * \eta * l}$$

Formel 2.1-4: Hagen-Poiseuille Formel

$\dot{V}$  = Volumenstrom  
 $p$  = Kapillardruck  
 $r$  = Kapillarradius  
 $l$  = Kapillarlänge  
 $\eta$  = Viskosität

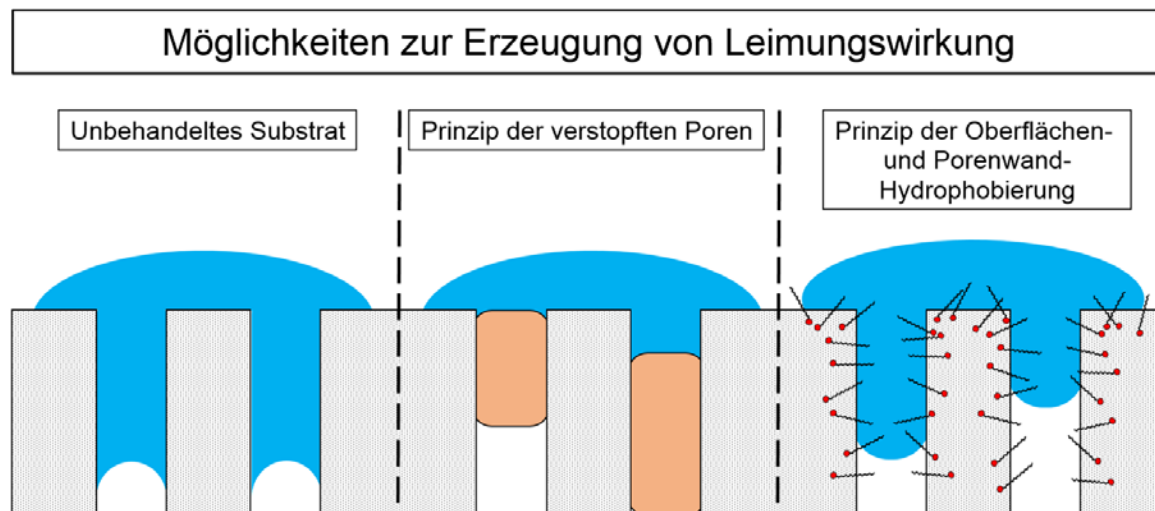
Der zweite Ansatz nach Hagen-Poiseuille (Formel 2.1-4) beschreibt den Volumenstrom durch die Kapillaren unter Berücksichtigung der dominantesten äußeren Faktoren [11, 18].

Wichtig bei der Verwendung der oben beschriebenen Ansätze zur Beschreibung der Phänomene während Benetzung und Penetration ist, dass diese nur idealisierte Näherungen sind, welche die wirklichen Abläufe und Phänomene in einem Cellulose basierten System nicht genau beschreiben können [25]. Dies beruht darauf, dass die beschriebenen Ansätze nicht in der Lage sind, die folgenden, Cellulose und Papier typischen Eigenschaften, zu berücksichtigen:

- Fasern sind rau und nicht ideal glatt.
- Poren sind keine idealen Zylinder.
- Die meisten Poren kreuzen andere Poren.
- Fasern quellen während des Fluidkontaktes.
- Die Oberflächenenergie variiert lokal (kristalline und amorphe Regionen).
- Die Oberflächenenergie variiert während des Quellens (Formation von Wasserclustern).
- Der Poren Durchmesser ändert sich während des Quellens.
- Die Oberflächenspannung des Penetrationsliquids variiert durch Aufnahme von Salzen, Extrakt Stoffen und Polymeren während der Penetration.

Nichtsdestotrotz sind die beschriebenen Ansätze gute Annäherungen, welche es ermöglichen die auftretenden Phänomene näherungsweise zu beschreiben [11].

Die Umsetzung der oben beschriebenen Mechanismen zur Erreichung von Leimungswirkung in einem Blatt Papier oder Karton kann wie in Grafik 2.1-12 beschrieben durch zwei Herangehensweisen erreicht werden.



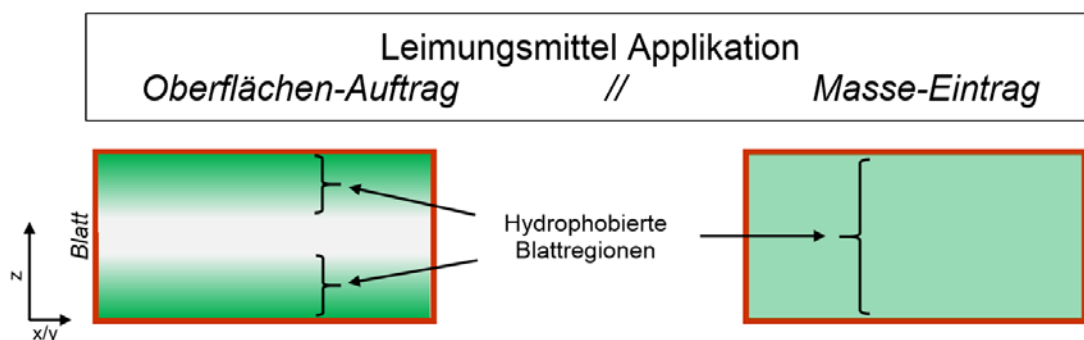
Grafik 2.1-12: Möglichkeiten zur Erzeugung von Leimungswirkung

Der erste Ansatz verfolgt die Erzeugung von Leimungswirkung über das Prinzip der verstopften Poren. Hierbei wird das Liquid am Penetrieren gehindert indem der Weg durch die Poren durch eine Substanz blockiert wird [26, 27]. Dieser Ansatz wurde während der traditionellen Leimungsmethoden mit Tierleim verfolgt, gilt aber auch für die Behandlung mit z.B. Wachsen [28]. Dieses Phänomen der Leimungserzeugung kann auch beim Oberflächenauftrag von reiner Stärke beobachtet werden. Hier nimmt die Leimungswirkung, obwohl kein Leimungsmittel eingetragen wird, dadurch zu, dass die Poren durch die Oberflächenstärke verstopft werden [29].

Der zweite und heute verfolgte Ansatz basiert auf der Hydrophobierung der Substartoberfläche. Dadurch wird die Oberflächenenergie des Substrates herabgesetzt, was dazu führt, dass das wässrige Medium auf Grund des herrschenden Kräftegleichgewichts nach Young am Benetzen und Penetrieren gehindert wird [18, 24, 30].

### 2.1.3.5 Oberflächen- und Masseleimung

Je nach Einsatzzweck des Produktes und den Gegebenheiten an der PM oder KM, hat der Hersteller die Möglichkeit sein Produkt in der Masse oder über die Oberfläche zu Leimen. Masseleimung verleiht dem Produkt eine homogene Hydrophobizität über das komplette Blatt verteilt, wobei durch die Oberflächenleimung nur die äußeren Schichten hydrophobiert werden (Grafik 2.1-13). Der Prozessschritt Masseleimung wird angewandt, wenn vom Produkt eine gleichmäßige und hohe Leimungswirkung verlangt wird. Dies trifft für Produkte zu, welche für Verpackungen, Flüssigkartonagen, Gipskartonplatten oder hochwertige Foto- wie auch Druckpapiere verwendet werden. Bei der Masseleimung wird das Leimungsmittel vor der Blattbildung dem Stoff zugegeben. Somit kommt es bei dieser Anwendung neben der hohen und gleichmäßigen Leimungswirkung als Vorteil, auch zu einigen Nachteilen. Diese sind mit der nicht 100%igen Retention des Leimungsmittels und den damit verursachten Wechselwirkungen verbunden. Typischerweise werden für den Prozessschritt der Masseleimung Harzleim, AKD und ASA verwendet [11, 31].



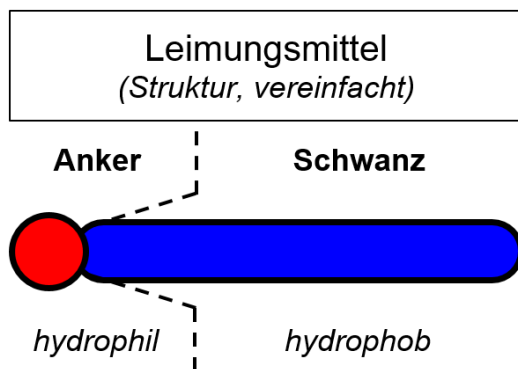
Grafik 2.1-13: Oberflächen- und Masseleimung

Oberflächenleimung wird bevorzugt für Papier und Kartonsorten angewandt, bei denen entweder kein exzessiver Wasserkontakt erwartet wird, oder bei denen die, für z.B. nachfolgendes Streichen gesteuert werden muss. Während des Oberflächenleimens wird das Leimungsmittel entweder einseitig oder beidseitig auf die trockene Papierbahn über eine Leimpresse, Filmpresse oder ein anderweitiges Auftragsaggregat aufgetragen. Die Vorteile der Oberflächenleimung sind zum einen die nahezu 100%ige Retention und ein damit geringerer Leimungsmittelverbrauch. zum anderen die Minimierung der negativen Wechselwirkung mit anderen Prozessadditiven. Die Nachteile liegen in der nicht

kompletten Hydrophobierung des Substrats, sowie in den deutlich höheren Kosten, da der Leimungsmittelauftrag nur über ein spezielles, in die Maschine integriertes Aggregat verwirklicht werden kann. Ein positiver Nebeneffekt der Oberflächenleimung ist ein Gewinn an Festigkeiten, welcher durch die Einbringung der mit dem Leimungsmittel verbundenen Stärke einhergeht. Typische Oberflächenleimungsmittel sind PLM und in Ausnahmen auch ASA und AKD [10, 32, 33].

Für spezielle Anwendungen, bei denen höchste Leimungswirkung vom Produkt verlangt wird, können die Prozessschritte der Oberflächenleimung und Masseleimung kombiniert werden [34].

#### 2.1.3.6 Leimungsmittel



Grafik 2.1-14: Struktur eines Leimungsmittels  
(Schematische Illustration)

Wie in Kapitel 2.1.3.4 beschrieben, basiert die Wirkungsentfaltung aller moderner Leimungsmittel auf dem Prinzip der Herabsetzung der Oberflächenenergie des Substrates. Um diese Anforderungen gerecht zu werden verfügen alle gängigen Leimungsmittel, mit Ausnahme der PLM, über eine tensidartige Struktur mit einem hydrophilen Anker und einem hydrophoben

Schwanz. (Grafik 2.1-14). Auf welche Art und Weise durch diese strukturellen Eigenschaften durch die Leimungsmittel eine hydrophobierende Wirkung erzeugt wird, wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Neben den molekularen Unterschieden zwischen den existierenden Leimungsmitteln, sollten alle dieser Systeme über folgende, wichtige Eigenschaften verfügen [19]:

- Stark ausgeprägte Hydrophobizität nach der Verankerung auf dem Substrat
- Fein dispergierbar, um so eine homogene Verteilung zu gewährleisten
- Schnelle und gute kontrollierbare Entwicklung der Leimungswirkung
- Hohe Eigenretention
- Gutes Verankerungsverhalten auf dem Substrat (kovalent, sterisch oder elektrostatisch)

- Niedrige Tendenz zu unerwünschten Wechselwirkungen mit Wasser, Füllstoffen oder Ähnlichem.

#### 2.1.3.6.1 Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid (ASA)

Das Leimungsmittel ASA wird innerhalb dieses Kapitels nur erwähnt, da es im Kapitel 2.1.6 detailliert beschrieben wird. Dies beinhaltet die generelle chemische Struktur, die Produktion, die Mechanismus Modelle, sowie die Aufbereitung und Anwendung.

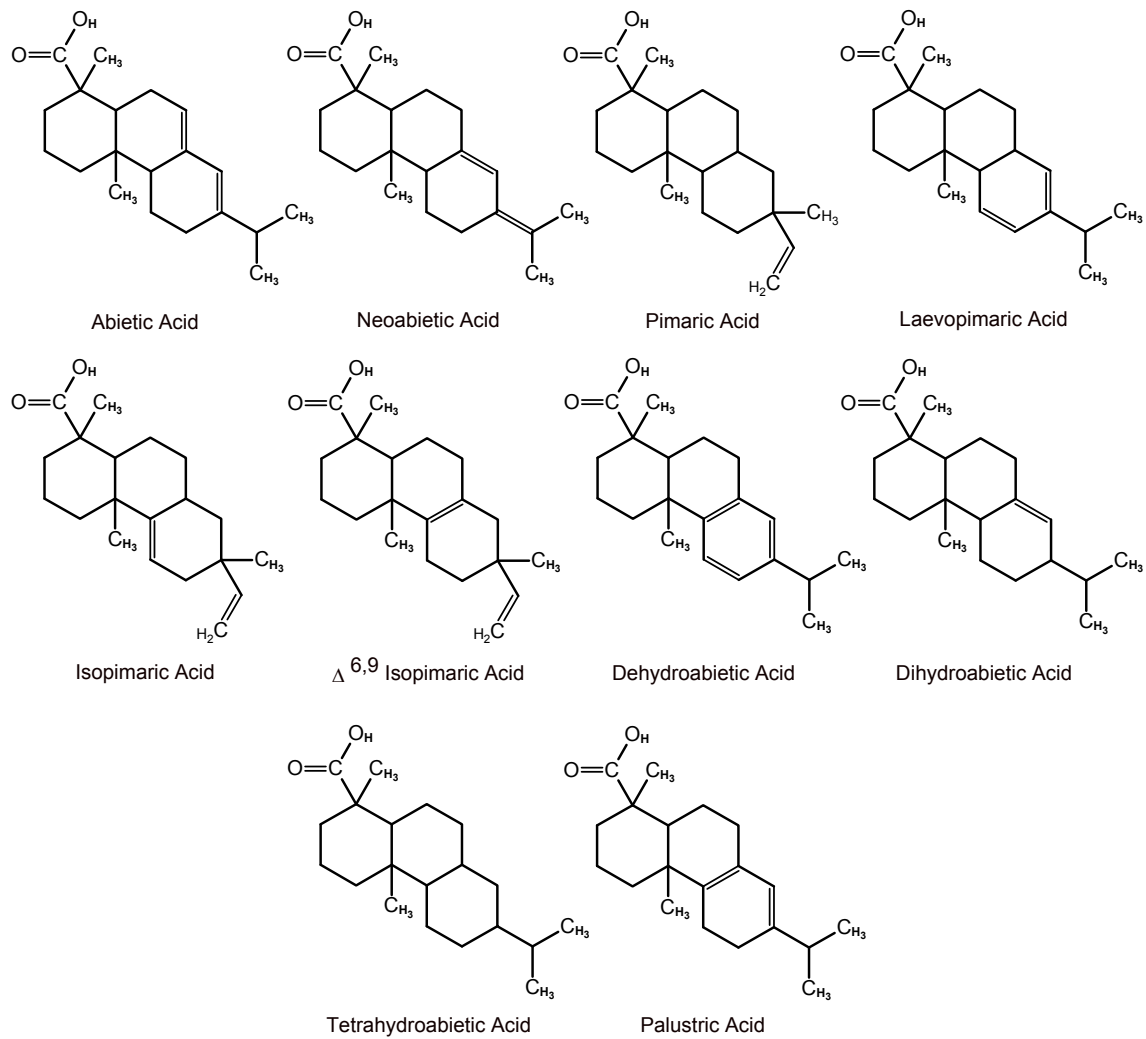
#### 2.1.3.6.2 Harzleim

Der Prozessschritt der Harzleimung ermöglichte nach der Erfindung durch Illig [35] erstmals die Leimung von Papier in der Masse. Dies war der erste Schritt weg vom Leimen von Einzelblättern, hin zur kontinuierlichen Produktion von geleimten Papieren [36] und somit der Grundstein zur modernen Papierherstellung. Harzleim ist ein natürliches Produkt, welches entweder aus Balsamharzen, Wurzelharzen oder Tallharzen gewonnen wird [11, 17]. Dabei bestehen alle Harzleimprodukte aus einer Komposition an natürlichen Harzsäuren, so wie sie in Grafik 2.1-15 [11] dargestellt sind. Diese Harzsäuren werden über Destillationsschritte von anderen Holzinhaltsstoffen getrennt und durch weitere Verfahrensschritte modifiziert um sie als Leimungsmittel verwendbar zu machen [17].

Heutzutage werden die meisten Harzleimprodukte durch den Prozessschritt der Verstärkung modifiziert. Dabei wird durch die Umsetzung mit Malein- oder Fumarsäure reaktive Gruppen in das Harzsäuremolekül eingebracht (Grafik 2.1-16). Dadurch lassen sich die Harzsäuren besser verseifen, die Harzdispersionen besser stabilisieren und die Leimungswirkung optimieren. Im Schnitt werden bei diesem Prozessschritt 10% - 25% der Harzsäuren verstärkt [17].

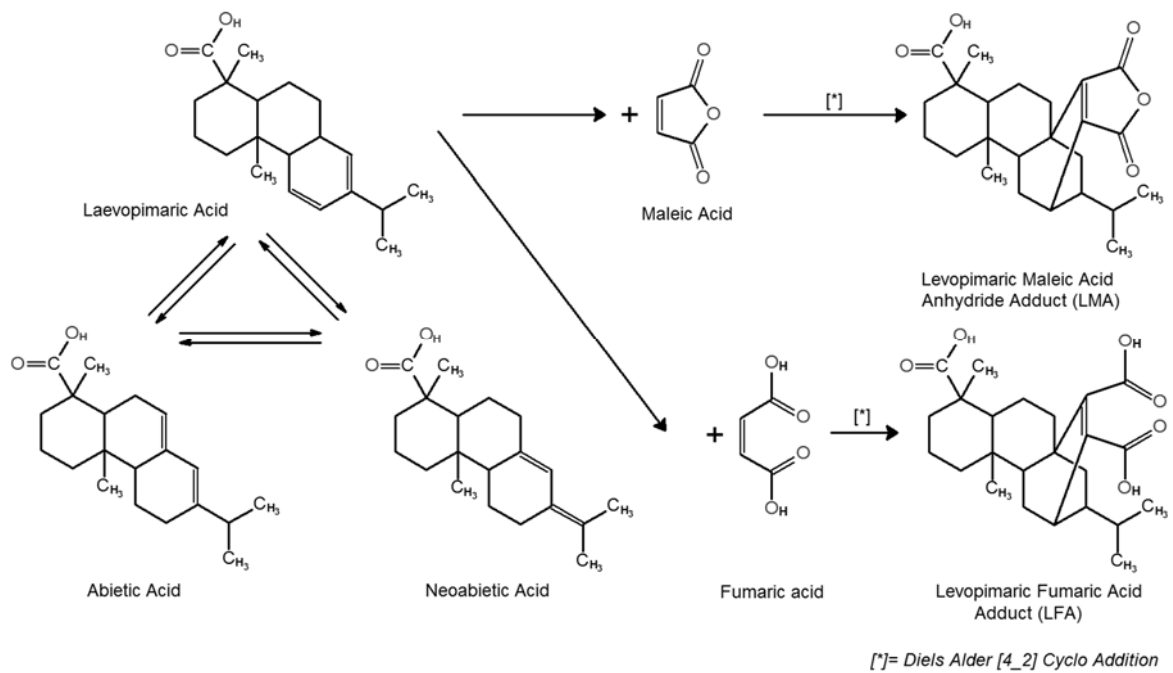
Um die wasserunlöslichen Harzsäuren in eine anwendbare Form zu überführen, müssen aus ihnen entweder Harzdispersionen oder Harzseifen erstellt werden. Harzseifen, die traditionelle Form des Harzleims, werden durch eine alkalische Umsetzung der Harzsäuren mit Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid gewonnen (Grafik 2.1-17) [17, 37, 38]. Um die Leimungswirkung dieser Harzleimsorte zu maximieren, wird die Verseifung nie vollständig vollzogen, umso immer einen Restanteil an freien Harzsäuren zu bewahren. Harzseifen werden als wässrige Suspension direkt dem Stoff zur Leimung zugegeben [37].

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

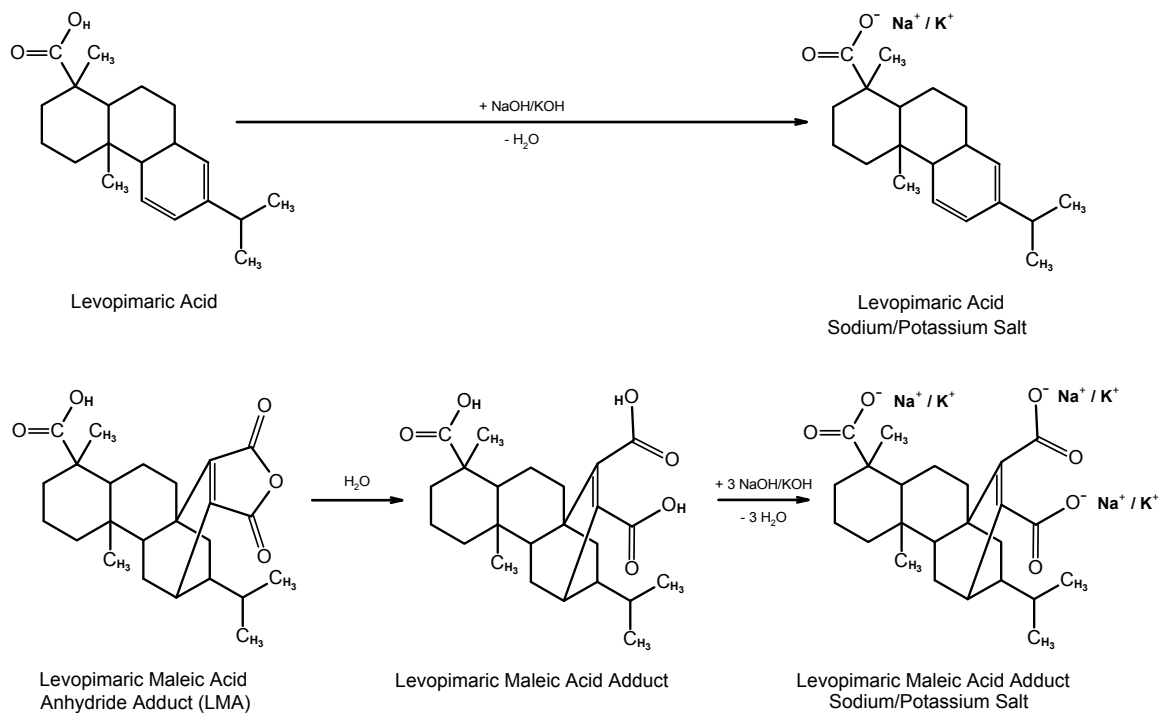


Grafik 2.1-15: Harzsäuren

Der heutzutage meistverbreitete Ansatz zur Überführung der Harzsäuren in eine anwendbare Form ist die Erstellung von Harzdispersionen über einen Emulgierschritt in z.B. Casein, Stärke oder Polymer. Die Details des Emulgierens sind am Beispiel von ASA in Kapitel 2.1.6.3.1. detailliert dargestellt. Der Vorteil dieses Verfahren ist zum einen die optimierte Leimungswirkung auf Grund des höheren Harzsäureanteils und zum anderen die Möglichkeit durch das Schutzkolloid der Harzleimdispersion einen beliebigen Ladungscharakter zu verschaffen. So können Harzdispersionen als anionische, kationische, amphotere oder nichtionische Produkte, speziell für den Anwendungsfall zugeschnitten hergestellt werden [39, 40].



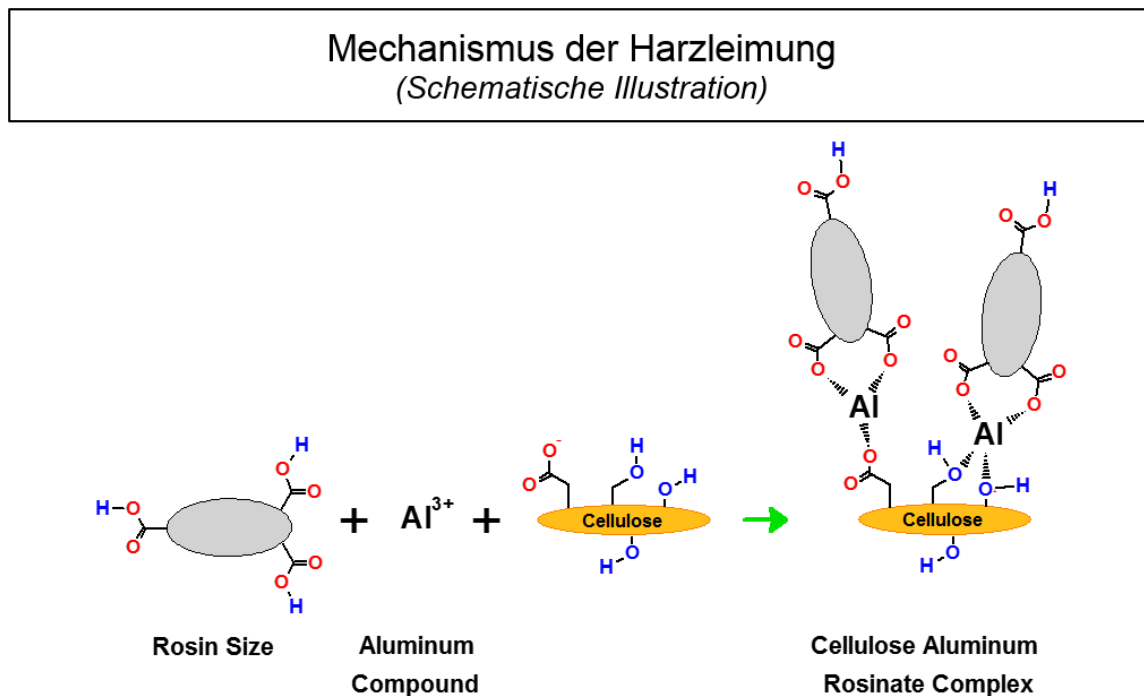
Grafik 2.1-16: Harz-Verstärkung



Grafik 2.1-17: Harz-Verseifung

Wie bereits durch Illig festgestellt wurde [35], ist es notwendig die Harzleimmoleküle nach ihrer Einbringung in das Stoffsystem auf der Faser zu fixieren [41]. Dafür wurde im Rahmen der traditionellen sauren Papierherstellung bei pH Werten um pH 4 – pH 5.5 Alaun ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) verwendet. Da der Einsatz von

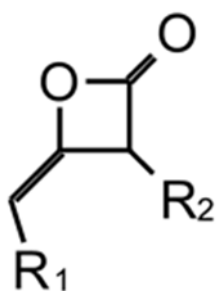
Alaun bei den heute zumeist anzutreffenden neutralen Herstellungsprozessen nicht mehr möglich ist, wurde hier vorzugsweise auf die Fixierung mittels Polyaluminiumkomponenten wie PAC oder PAN ausgewichen. Einige Ansätze verfolgen auch einen Fixierungsprozess über z.B. Polyethylenimin, Eisenkomponenten, oder sogar gänzlich ohne Fixiermittel [42-46]. Der schematische Leimungsmechanismus mit Harzleim und Aluminium als Fixiermittel ist in Grafik 2.1-18 dargestellt.



Grafik 2.1-18: Mechanismus der Harzleimung (Schematische Illustration)

Die hydrophobierende Wirkung bei der Harzleimung entfaltet sich in der Trockenpartie der PM oder KM. Dabei schmilzt das Harz und spreitet über die Faser. In Kombination mit den eingebrachten Fixiermitteln bildet es während des Prozesses der Frittung sogenannte Aluminium-Rosinate, komplexartige Verbindungen, welche zur Verankerung und Ausrichtung der Harzsäuren führen [10]. Diese Komplexverbindungen bilden eine stabile Harzleimschicht auf der Cellulosefaser aus und generieren damit die gewünschte Leimungswirkung [17]. Da das Harzleimsystem ein nicht-reaktives Leimungssystem ist, werden bei diesem Prozess keine kovalenten Bindungen mit der Cellulose eingegangen.



2.1.3.6.3 Alkyl Keten Dimer (AKD)

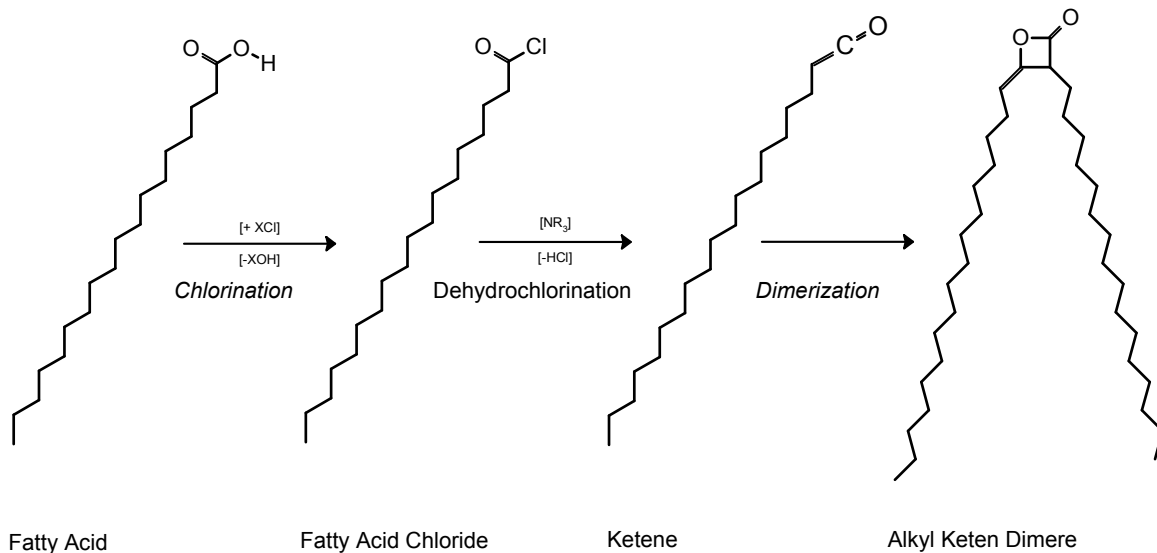
Grafik 2.1-19:  
Basis AKD Struktur

AKD (Alkyl Keten Dimer) wurde ursprünglich in den 1930er Jahren für die Hydrophobierung von Textilfasern entwickelt. Erstmals wurde es für den Anwendungszweck der Papierleimung in den 1950er Jahren [47, 48]. Bis zu den 1970er Jahren hatte AKD starke Probleme sich als Leimungsmittel gegenüber Harzleim zu etablieren. Mit der Umstellung auf neutrale Fahrweise gewann AKD an Bedeutung, dass es sich optimal zur Leimung von GCC und PCC haltigen Papier und Kartonsorten im neutralen Milieu eignete [17, 49-51].

Die grundlegende Struktur von AKD ist in Grafik 2.1-19 dargestellt, wobei auch diese in Ihrem Prinzip dem Aufbau eines Tensides ähnelt [52]. Der Hydrophile und reaktive Kopf des AKD Moleküls besteht aus einem  $\beta$ -Keto-Lacton. Der Hydrophobe Rest aus zwei Alkyl Ketten mit Kettenlängen zwischen 7 und 22 Kohlenstoffatomen. AKD wird als Leimungsmittel in drei Hauptgruppen erhältlich:

- Standard AKD, welches aus einer Mischung von C16 und C18 Resten besteht.
- Flüssig AKD, bestehend aus einer Mischung von ungesättigten C16 und C18 Resten. Diese Produkte haben eine geringere Ablagerungsneigung verglichen zu Standard AKD, gleichzeitig aber auch eine geringere Leimungsleistung.
- Hochschmelzendes AKD, welches aus einer Mischung von Alkylresten mit Kettenlängen über C18 besteht. Diese zeichnen sich durch eine hohe Leimungsleistung, aber gleichzeitig auch einen hohen Trocknungsenergiebedarf aus und werden daher nur für Spezialpapiere eingesetzt [10, 50-53].

Die Fettsäuren als Rohstoffe für die AKD Herstellung stammen ausschließlich aus tierischen oder pflanzlichen Fetten und Ölen und durch den nachstehend aufgeführten Prozess in AKD umgesetzt (Grafik 2.1-20).



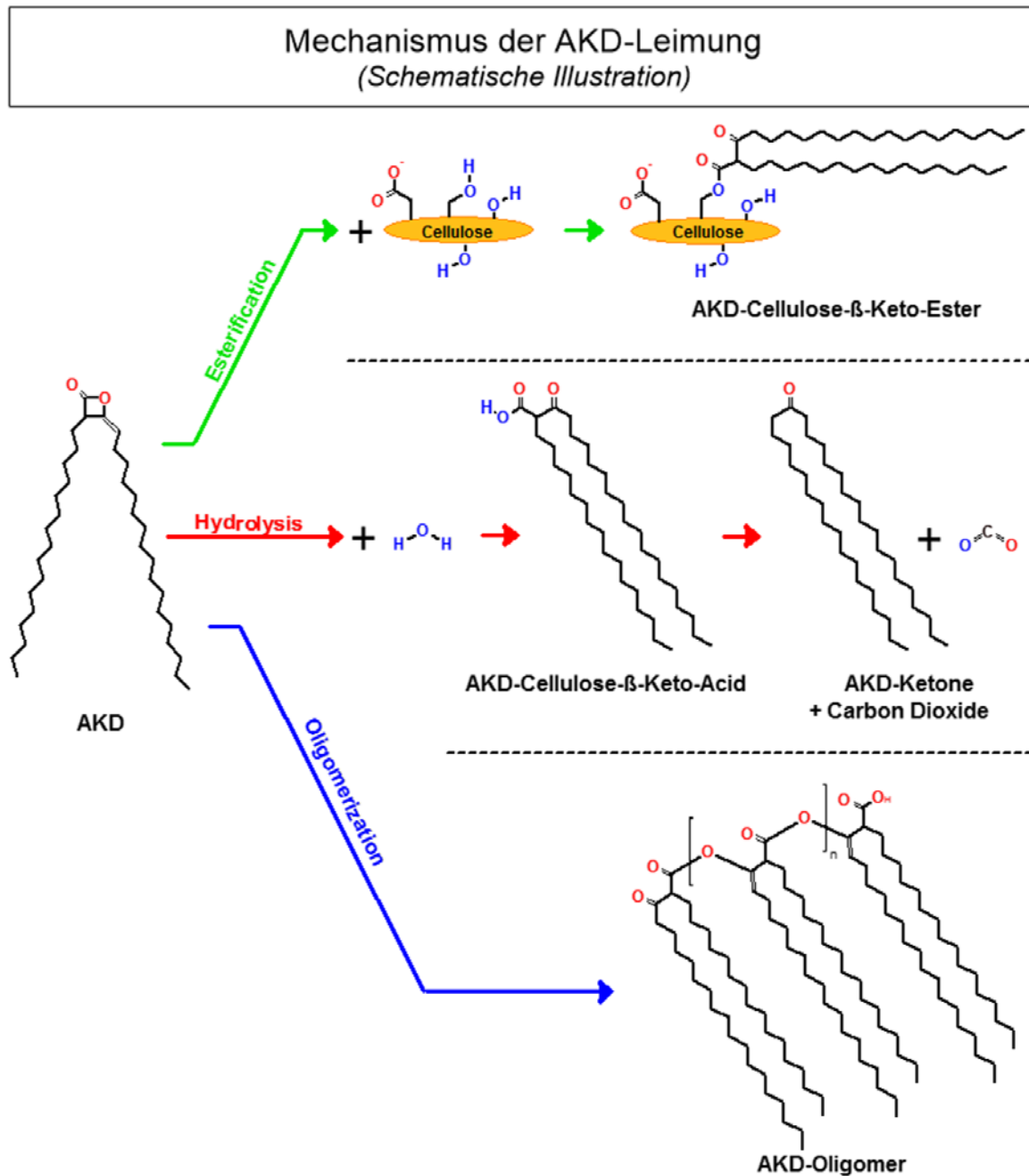
Grafik 2.1-20: AKD Herstellung

Bi diesem Prozess werden zunächst die entsprechenden Fettsäuren in deren Fettsäure Chloride überführt und anschließend mittels tertiärer Amine dehydrochloriert. das daraus entstehende Keten dimerisiert selbstständig zum Alkyl Keten Dimer. Bis zu den 1990er Jahren musste dieser Prozess unter Lösemittelatmosphäre durchgeführt werden. Mittlerweile ist dies auch lösemittelfrei möglich, was einen Einsatz von AKD im Lebensmittelkontakt ermöglicht [11, 17, 47, 50, 52].

AKD ist mit Ausnahme von Flüssig-AKD eine bei Raumtemperatur feste und wachsartige Substanz, deren Schmelzpunkt über 45°C liegt. Da AKD stark zur Reaktion mit Wasser, der sogenannten Hydrolyse neigt, muss vor dem Einsatz als Leimungsmittel emulgiert werden. Das meistverwendete Schutzkolloid ist hierbei kationische Stärke [50, 51]. Der Prozess der Emulgierung ist am Beispiel von ASA in kapitel 2.1.6.3.1 dargestellt.

Seitdem AKD in den Fokus wissenschaftlicher Nachforschungen getreten war, ist es Subjekt kontroverser Diskussionen bzgl. dessen Reaktionsmechanismus Grafik 2.1-21 als sogenanntes Reaktiv-Leimungsmittel [19, 51, 54-56]. Bei der traditionellen Betrachtung wird davon ausgegangen, dass das AKD Molekül auf Grund seiner hohen Reaktivität mit Cellulose reagiert und dabei kovalente Bindungen ausbildet [51, 53, 57-59]. Obwohl dieser Mechanismusansatz von den theoretischen Aspekten her plausible erscheint, konnte nachgewiesen werden,

dass AKD nur zu einem sehr geringen, wenn nicht sogar vernachlässigbaren Ausmaß kovalente Bindungen mit Cellulose eingeht.



Grafik 2.1-21: Mechanismus der AKD-Leimung (Schematische Illustration)

Im Rahmen dieser Arbeiten wurde dargelegt, dass der Hauptteil des AKDs hydrolysiert und als Keton vorliegt, oder sich zu AKD-Oligomeren organisiert [60-63]. Auf Basis dieser Erkenntnisse muss bei der AKD-Leimung davon ausgegangen werden, dass die Entfaltung der Leimungswirkung auf einem dreistufigen Prozess beruht. Diese Schritte sind die Fixierung, das Spreiten und die anschließende Ausrichtung der Moleküle [51]. Das bedeutet, dass das AKD

zunächst über Eigenretention oder mit Hilfe von Retentionsmitteln auf der Faser fixiert werden muss, bevor es dann im Blattverbund während des Pressens und der ersten Trockenzylinder zu spreiten beginnt. Während des Spreitens verteilt sich das AKD von der Trocknungsenergie getrieben auf der Faseroberfläche und bedeckt diese somit. Ab Trockengehalten von ca. 80% wird davon ausgegangen, dass ein Teil kovalente Bindungen eingeht, der Großteil aber mit dem Prozesswasser und der Luftfeuchtigkeit hydrolysiert. Somit hängt die finale Leimungswirkung mit dem Anteil an gebundenem AKD und der Ausrichtung der Oligomere und des Hydrolysats zusammen. [50, 51, 53-56, 58, 60-71].

### 2.1.3.6.4 Polymere Leimungsmittel (PLM)

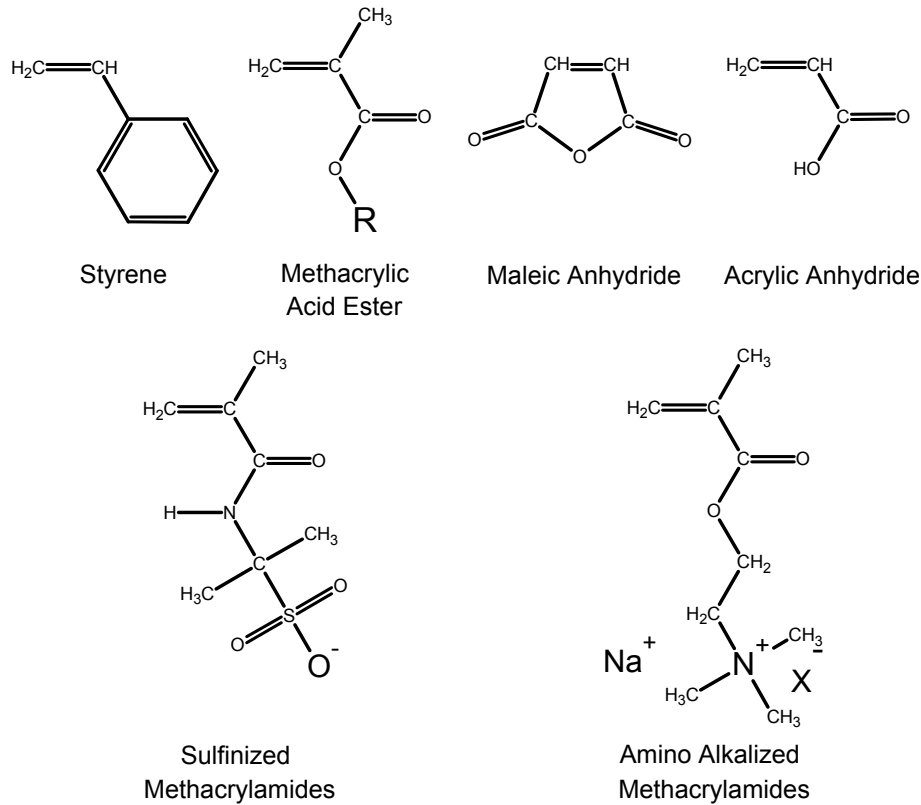
Polymere Leimungsmittel (PLM) sind speziell designte Makromoleküle für den Einsatz als Leimungsmittel. Sie werden speziell dort eingesetzt, wo konventionelle Leimungsmittel an die Grenzen ihrer Einsatzmöglichkeiten stoßen. Typisch hierfür ist z.B. der Einsatz in der Leimpresse als Zusatz zur Festigkeits-Stärke umso in einem Zug ohne die Verwendung von Masseleim eine Leimungswirkung zu generieren. Zusätzlich werden sie noch für die Erreichung extrem hoher Leimungswerte verwendet. PLM kommen typischerweise in der Leimpresse oder einem anderweitigen Auftragsaggregat zum Einsatz [32, 33, 72].

Basierend auf der chemischen Komposition typischer PLM Sorten, kann diese Produktgruppe in folgende Untergruppen unterteilt werden:

- Styrol Malein Säure Anhydrid Polymere (SMA) und Styrol Acrylsäure Lösungspolymere (SAA)
- Styrol Acrylat Emulsionspolymere (SAE)
- Polyuretan Microdispersionen (PUD)

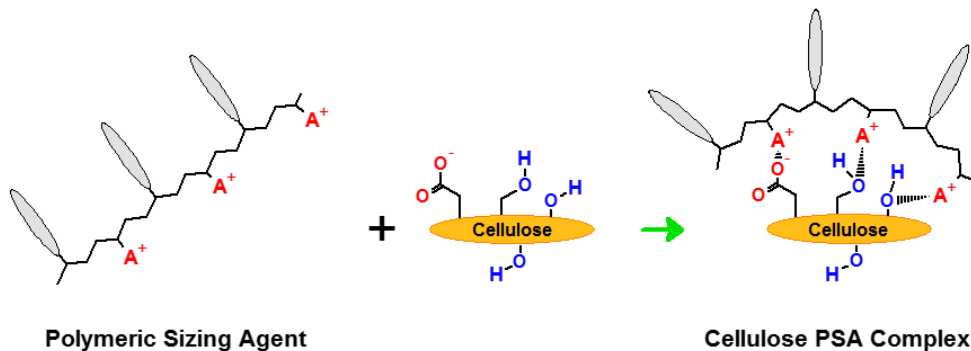
Für die Herstellung der oben genannten Polymergruppen werden typischerweise die nachfolgend aufgeführte Monomere benötigt (Grafik 2.1-22) [32, 72-74]. Der Leimungsmechanismus der PLM ist in Grafik 2.1-23 schematisch dargestellt. Dabei wird das PLM über ein Auftragsaggregat auf das Blatt aufgebracht, wobei die PLM Dispersion auf Grund ihrer Partikelgröße  $\ll 1 \mu\text{m}$  fein auf die Faser aufziehen kann. Während des anschließenden Trocknungsschrittes schmilzt das Polymer und spreitet über die Fasern. Mit Hilfe der Ladungszentren der PLM Moleküle interagieren diese mit der Cellulose und bewirken so eine optimale

Orientierung der Hydrophoben Molekülanteil, was abschließend zur Leimungswirkung führt [75]. Eine typische Anwendung für PLM ist z.B. die Zusatzbehandlung in der Oberfläche nach Massenbehandlung mittels ASA oder AKD bei der Herstellung von Kopierpapier. Dabei wird das PLM zusammen mit dem Oberflächenpigment [24, 32, 33].



Grafik 2.1-22: Hauptmonomere zur PLM Herstellung

**Mechanismus der PLM-Leimung**  
(Schematische Illustration)



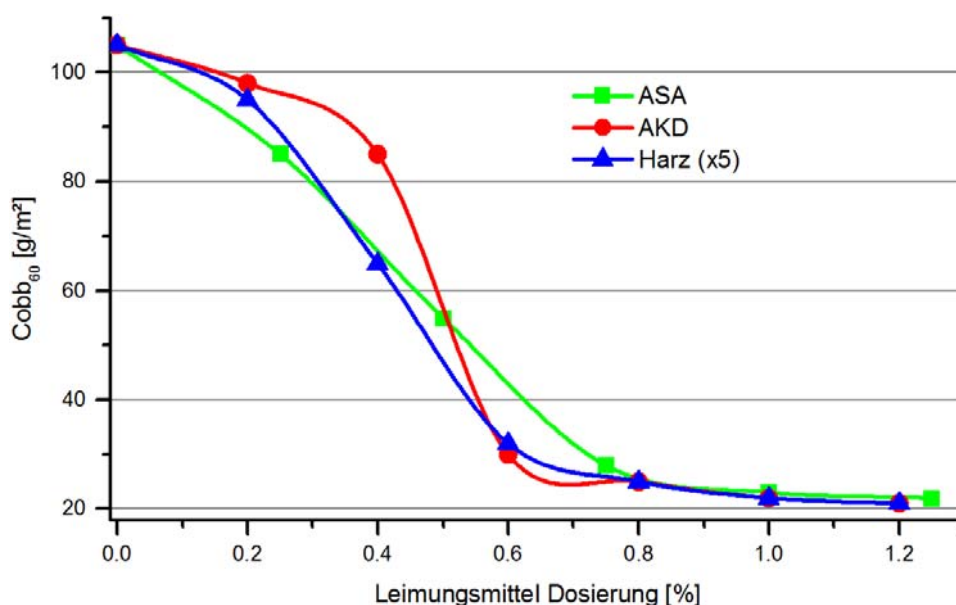
Grafik 2.1-23: Mechanismus der PLM Leimung (Schematische Illustration)

## 2.1.4 Bestimmung der Leimungswirkung

Die finale Leimungswirkung eines Produktes, wie sie in Kapitel 2.1.3.4 beschrieben wurde, kann als Zeit abhängiger Summenparameter von Benetzung und Penetration betrachtet werden. Um diesen Summenparameter zu erfassen gibt es einige verfügbare Methoden, wobei im Folgenden die in der Papierindustrie gängigsten beschrieben werden.

### 2.1.4.1 Wasseraufnahme nach Cobb

Die in der Industrie weitverbreitetste Methode zur Bestimmung der Leimungswirkung ist der Cobb Test. Dabei wird bestimmt, wieviel Wasser von einer Papierprobe in einer gewissen Zeit bei einseitiger Benetzung einer runden Messfläche von 100 cm<sup>2</sup> aufgenommen wird. Typische Kontakts Zeiten bei der Cobbmessung sind z.B. 30 s, 60 s, 120 s, 300 s oder 1800 s. Die Wasseraufnahme nach Cobb wird in g/m<sup>2</sup> angegeben (Kapitel 2.3.2.1.7). Die exakte Messprozedur, sowie das dafür vorgesehene Messequipment sind DIN EN ISO 535 [76] und Tappi Test Method T 441 om-98 [77] beschrieben und festgelegt.



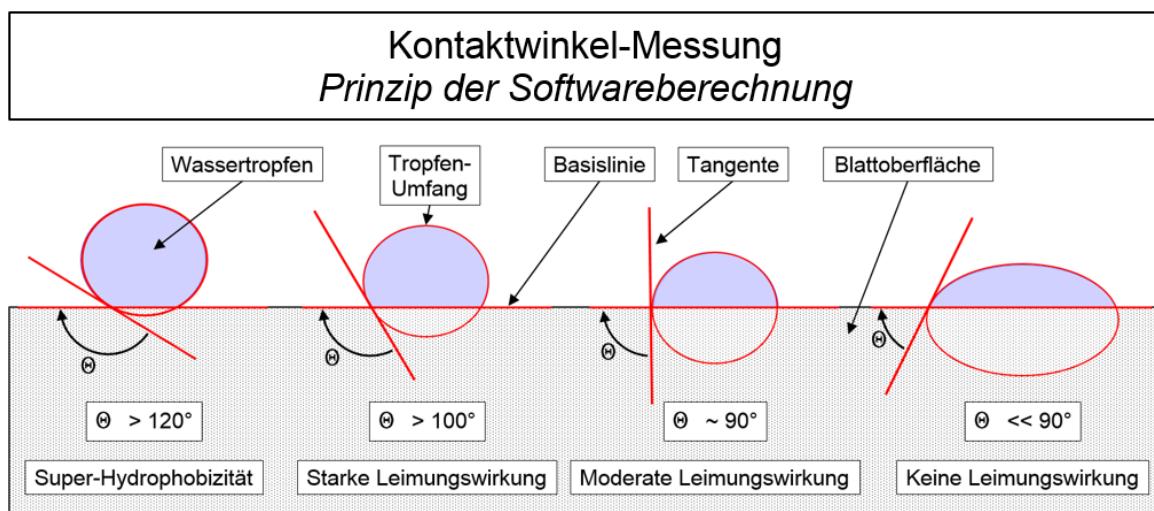
Grafik 2.1-24: Typischer Verlauf von Cobb Leimungskurven (Werte sind der Quelle [82] entnommen)

Typische Cobb<sub>60</sub> Werte liegen zwischen 15 – 20 g/m<sup>2</sup> bei hart geleimten Proben und über das eigene Flächengewicht hinaus bei ungeleimten Proben, wobei Werte für Kopierpapier im Regelfall zwischen 20-30 g/m<sup>2</sup> liegen. Grafik 2.1-24 [78] zeigt typische Cobb-Wert Verläufe der Leimungsmittel ASA, AKD und Harzleim bei

einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup>. Um in diesem Graf die Kurven der Leimungsmittel übersichtlich zu skalieren, wurde die Dosiermenge an Harzleim durch den Faktor 5 dividiert. Als Rohmaterial kamen hier Zellstoff zusammen mit 15% GCC und Compozil als Retentionsmittel zum Einsatz.

#### 2.1.4.2 Messung des Kontaktwinkels

Die Messung des Kontaktwinkels ist eine der moderneren optischen Messmethoden. Hierbei wird ein Tropfen Wasser definierter Größe auf die Oberfläche einer Papierprobe aufgebracht. Es wird durch eine Kamera der Verlauf der Formänderung des Tropfens über die Zeit der Penetration beobachtet und die Veränderung des Winkels zwischen Tropfen und Papieroberfläche gemessen. Der Verlauf der Winkeländerung ist je nach Leimungsgrad unterschiedlich. Umso stärker die Probe geleimt ist, umso höher ist der Kontaktwinkel und umso länger benötigt der Tropfen für die Penetration ins Blattsubstrat (Grafik 2.1.25). Durch diese Messmethode wird eine Aussage über die Benetzbarkeit und die dynamische Penetration der Probe getroffen [25, 79, 80]. [31]. Die Messmethodik der Kontaktwinkelmessung ist in den Normen Tappi Test Methods T 458 0m-04 [81] und T 558 om-97 [82] je nach verwendetem Verfahren beschrieben.



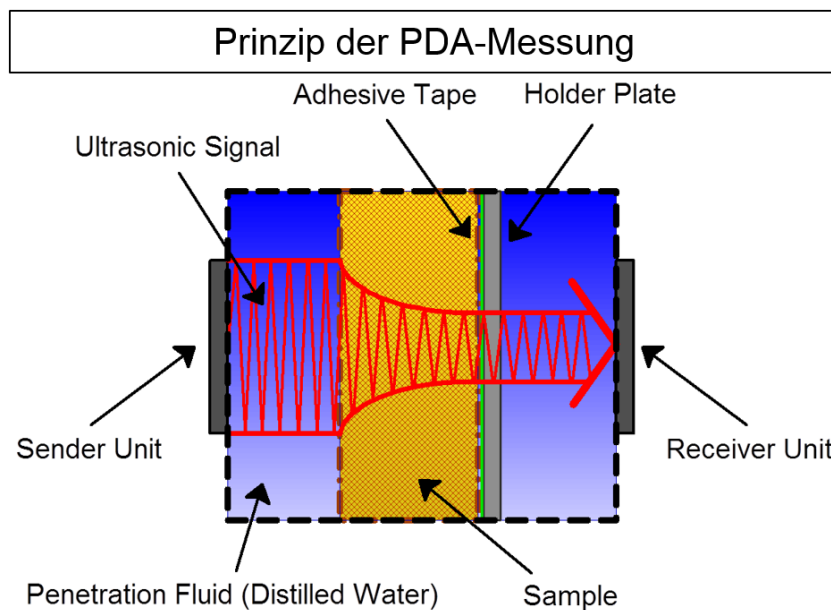
Grafik 2.1-25: Kontaktwinkelmessung

Initiale Kontaktwinkel können von  $\ll 90^\circ$  für ungeleimte oder leicht geleimte Sorten bis hin zu  $> 100^\circ$  für hart geleimte Sorten variieren. Übersteigt die Kontaktwinkel Werte von  $120^\circ$ , so spricht man von Superhydrophobizität. Diese

kann nur durch spezielle Oberflächenbehandlung, aber nicht durch Leimung erreicht werden [83-85].

#### 2.1.4.3 Ultraschallpenetrationsmessung (Penetration Dynamics Analysis)

Die Ultraschallpenetrationsanalyse ist ein modernes Messverfahren zur Bestimmung der Leimungswirkung. Dieses basiert auf der zeitabhängigen Dämpfung von Ultraschallsignalen, welche im wässrigen Medium durch eine Papierprobe geleitet werden. Der Verlauf des Ultraschallsignales ist hierbei von der Benetzungszeit und von den durch Wasserpenetration hervorgerufenen Strukturverlusten abhängig, und kann somit direkt auf den Leimungsgrad zurückgeführt werden. Der schematische Aufbau der PDA Messeinheit ist in Grafik 2.1.26. Das Ergebnis der Messung hat typischerweise einen idealisierten Verlauf, so wie er in Grafik 2.1-27 dargestellt ist.



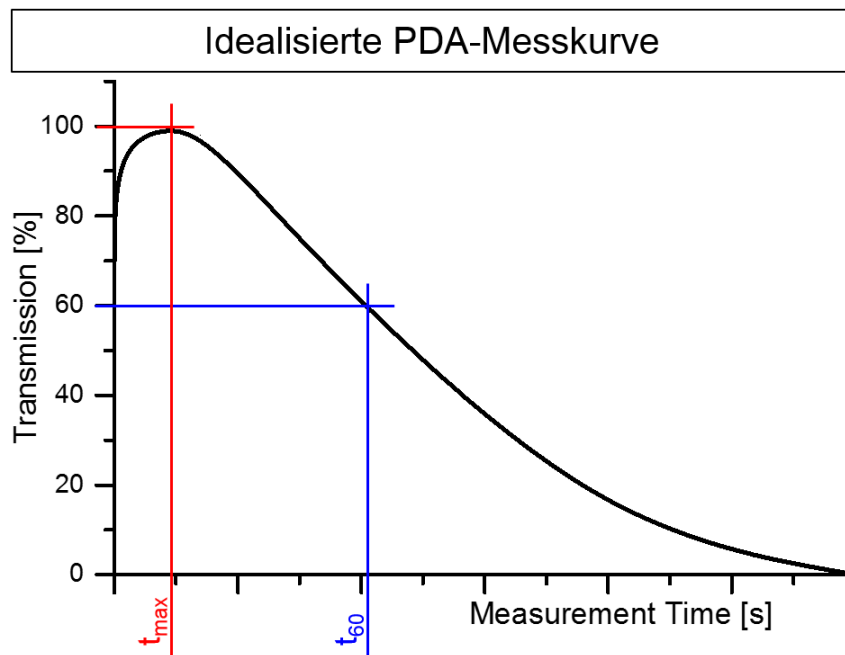
Grafik 2.1-26: *Principle of Penetration Dynamics Analysis*

Dabei unterteilt sich die Messkurve, welche die Intensität des Ultraschallsignals am Empfänger darstellt, in zwei Sektoren. Der erste Sektor, bis zum Erreichen der maximalen Signalstärke kennzeichnet die Benetzungszeit und somit die Oberflächenhydrophobizität. Umso länger diese Zeit ist, umso höher ist der Leimungsgrad an der Oberfläche der Probe. Der zweite Sektor ist durch ein Abfallen der Signalstärke gekennzeichnet. Diese ist bedingt durch das Eindringen des Wassers in die Probe und die dadurch hervorgerufenen Quellungs-Phänomene und Strukturverluste. Die Steilheit dieser Kurve ist ein Indiz für die



Leimungswirkung im Blattgefüge. Umso flacher sie ist, umso höher ist die Leimungswirkung.

Für die Analyse der vermessenen Proben bezieht man sich zumeist auf die Zeit bis zum Erreichen des Maximums ( $t_{\max}$  [s]) als Indiz für die Oberflächenhydrophobizität und auf die Zeit bis zu einem Signalstärkenabfall von 40% ( $t_{60}$  [s]), als Indiz für die Substrathydrophobizität. Für beide Werte gelten, je größer sie sind, je höher ist die Leimungswirkung [86-88].



Grafik 2.1-27: Idealisierte PDA Messkurve

#### 2.1.4.4 Weiter qualitative Messmethoden zur Bestimmung der Leimungswirkung

Da die Bestimmung der Leimungswirkung seit der Einführung der Papierleimung im Interesse der Produzenten liegt, ist über die Zeit eine Vielzahl an unterschiedlichen Messverfahren herangewachsen. Die gängigsten hiervon sind die folgenden:

- Tintenstrich nach DIN 53126 [89]
- Tauchprobe nach Tappi Test Method T 491 om-95 [90]
- Schwimmprobe
- Hercules Sizing Test nach Tappi Test Method T 530 om-96 [91].

### **2.1.5 Bestimmung der Leimungsmittel-Art (qualitative Analyse) und Bestimmung des Leimungsmittel-Gehaltes (quantitative Analyse)**

Für die Bestimmung der Leimungsmittelart in geleimten Papierproben stehen eine Vielzahl an möglichen Messverfahren und Analyseansätzen zur Verfügung. Die reine Bestimmung eines Leimungsmittels in einer Probe, als Substanz mit bekannter chemischer Struktur ist ein relativ simpler analytischer Ansatz. Nichtsdestotrotz ist es durch die heute verfügbaren Messmethoden nur möglich den Leimungsmittelgehalt in einer Probe nach vorheriger Kalibration auf die Substanz von Interesse zu bestimmen. Die gängigsten Methoden zur qualitativen und quantitativen Leimungsmittelbestimmung werden im Folgenden aufgeführt, wobei sie in zerstörungsfreie und nicht-zerstörungsfrei Methoden unterteilt werden.

#### 2.1.5.1 Zerstörungsfreie Methoden

Die verfügbaren zerstörungsfreien Methoden beruhen ausschließlich auf optischen Messverfahren. Dabei liegt das Messprinzip in der Adsorption und Transmission von substanzspezifischen optischen Spektren. Die weitverbreitetsten Verfahren sind hierbei Infrarot Spektroskopie und Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie (IR/FTIR) [70, 92-95], Nah-Infrarot Spektroskopie (NIR) [26, 96, 97] und Raman Spektroskopie [98-100].

#### 2.1.5.2 Nicht-zerstörungsfreie Methoden

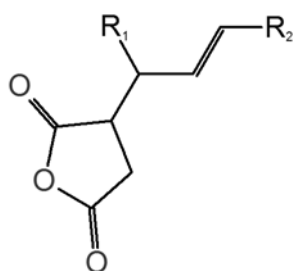
Die meisten nicht-zerstörungsfreien Methoden zur Leimungsmittelbestimmung sind extraktionsbasiert. Darunter fallen die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) [26, 71, 94, 101-104], Kernspinresonanzspektroskopie / <sup>14</sup>C Kernspinresonanzspektroskopie [53, 56, 58, 64, 92, 105, 106], Gaschromatographie (GC) [107-109], Flüssigkeitschromatographie – Massen-spektroskopie (LC-MS) [56, 102, 110], Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [25, 70, 111, 112], Gaschromatographie - Massenspektroskopie (GC-MS) Invers-Gaschromatographie (IGC) [25] oder Photometrische Titration [113].

Weitere nicht-zerstörungsfrei Methoden, welche auf thermischer Zersetzung des zu analysierenden Probe beruhen sind, Pyrolyse Gaschromatographie (Py-GC)

[92, 112, 114, 115] und Pyrolyse Gaschromatographie Massenspektroskopie (Py-GC-MS) [116, 117]. Diese Methoden verlangen keinen vorherigen Extraktionsschritt und können somit direkt mit der zu analysierenden Probe durchgeführt werden.

Weitere Methoden, welche als halb-zerstörungsfrei angesehen werden sind Flugzeit Sekundär Ionen Massenspektrometrie (ToF-SIMS) [118-121], welche auch für xy-Mapping Ansätze verwendet werden kann, sowie Direct Analysis in Real Time – Massenspektroskopie (DART-MS) [122]. Diese Methoden werden als halb-zerstörungsfrei Betracht, da die Probe während des Verfahrens zwar nicht zerstört wird, auf Ihrer Oberfläche aber chemische und physikalische Veränderungen in im molekularem Bereich durch den Elektronenbeschuss auftreten.

### 2.1.6 Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid



Alkenyl Bernsteinsäure Anhydrid (ASA) ist die heutzutage wichtigste Substanz zum industriellen Leimen von Papier und Karton und somit das Leimungsmittel von Hauptinteresse im Rahmen dieses Forschungsprojektes. Aus diesen Grund wird ASA in den folgenden Kapitels detailliert beschrieben. ASA, dessen generelle Struktur in

Grafik 2.1-28: Basis ASA Struktur

Grafik 2.1-28 dargestellt ist, wurde erstmals 1959 im Zusammenhang mit der Hydrophobierung von Cellulose basierten Textilien erwähnt [123] und letztlich im Jahre 1963 als Leimungsmittel für die Papier und Kartonherstellung eingeführt [124]. Trotz es Siegeszuges von ASA gab es während der ersten Jahre in industrieller Anwendung erhebliche Probleme, die zu Etablierungsschwierigkeiten führten. Diese basierten auf ASAs verhältnismäßig komplizierter Anwendung und dessen sensibler chemischen Struktur [78]. Die Bedeutung von ASA nahm mit der Umstellung auf neutrale Fahrweise in den 1970er bis 1980er Jahren zu [125], da es nicht oder nur eingeschränkt möglich war mit Harzleim im Neutralen erfolgreich zu leimen [11].

Im Vergleich zu Harzleim und AKD hat ASA folgende Vor- und Nachteile (Tabelle 2.1-1):

Tabelle 2.1-1: Vor- und Nachteile von ASA Leimungssystemen [10, 19, 78, 125-128]

<b>Vorteile:</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anwendbar über weiten pH-Bereich (auch AKD)</li> <li>- Hohe Reaktivität und somit Entfaltung der Leimungswirkung auf der Maschine</li> <li>- Einfach einzustellender Leimungsgrad (im Vergleich zu AKD)</li> <li>- Niedrige Dosiermengen (im Vergleich zu Harzleim)</li> <li>- Vernachlässigbarer Einfluss auf physikalische Papier- und Kartoneigenschaften</li> <li>- Robuste Leimungsleistung</li> <li>- Hohe Alterungsbeständigkeit</li> </ul>
<b>Nachteile:</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vor-Ort Emulgierung notwendig / Hohe Investitionskosten</li> <li>- Hohe Hydrolyse Neigung</li> <li>- Kaum Lagerstabilität</li> <li>- Starke Tendenz zu Ablagerungen im Konstanten Teil und auf der Maschine</li> <li>- Ölige Ablagerungen in der Trockenpartie</li> </ul>

#### 2.1.6.1 Chemischer Aufbau und Herstellung von ASA

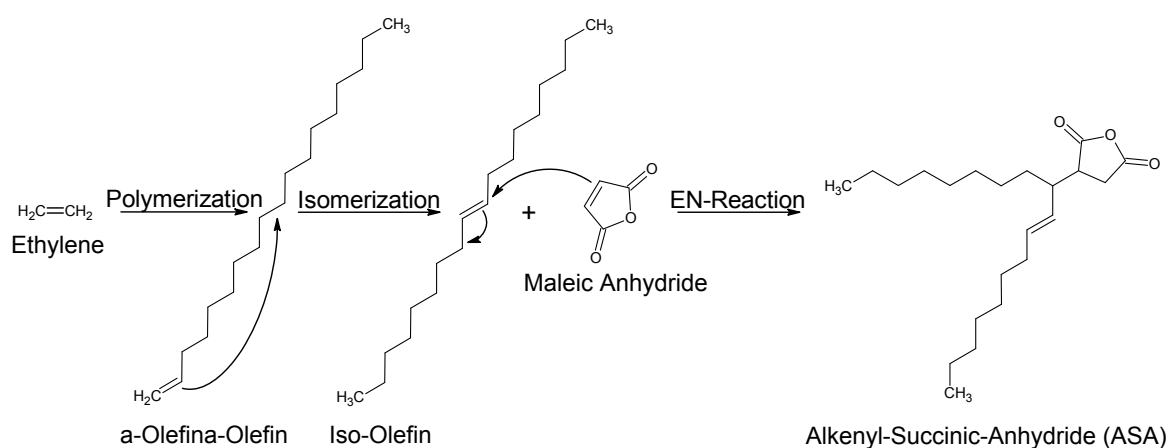
ASA ist ein synthetisches Leimungsmittel, welches bei Raumtemperatur flüssig ist und sich über eine leicht bernsteinartige Farbe sowie einen kaum wahrnehmbaren Geruch auszeichnet. Der chemische Aufbau von ASA zeichnet sich wie auch bei AKD über die Zusammensetzung aus zwei Hauptkomponenten aus. Zum einen der hydrophile Anker, welcher aus Bersteinsäureanhydrid besteht und zum anderen der hydrophobe Rest, bestehend aus einem Iso-Olefin mit Kettenlängen zwischen C16 und C22. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von ASA sind in Tabelle 2.1-2 dargestellt.

Tabelle 2.1-2: Chemische und Physikalische Eigenschaften von ASA [78, 129, 130]

<b>Optische Erscheinung</b>	Transparentes, leicht bernsteinfarbenes bis braunes Öl
<b>Geruch</b>	Schwach bis nicht wahrnehmbar
<b>Dichte</b>	~ 950 kg/m <sup>3</sup>
<b>Löslichkeit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- &lt; 1% in Wasser (pH 7)</li> <li>- Dispergierbar in Wasser</li> <li>- Löslich in organischen Lösemitteln</li> </ul>

<b>Viskosität</b>	10 °C: >500 mPas 25 °C: <250 mPas
<b>Schmelzpunkt</b>	< 5 °C
<b>Flammpunkt</b>	190 °C
<b>Toxizität</b>	Xi

ASA wird in einem Verfahren, bestehend aus drei Hauptschritten hergestellt. Dieses ist in Grafik 2.1-29 dargestellt. Während des ersten Schrittes werden zunächst aus Ethylen  $\alpha$ -Olefine mit Kettenlängen von C16 – C22 gewonnen. Im Folgeschritt werden diese isomerisiert und in Olefine mit Doppelbindungen im zentralen Bereich überführt. Im letzten Schritt werden die Iso-Olefine über eine sogenannte EN-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zur Alkenyl Bernsteinsäureanhydrid umgesetzt [19, 78, 131]. Das finale Produkt kann bedingt durch die variable Position der Doppelbindung der Iso-Olefine sowie der Kettenlängenverteilung aus bis zu über 300 [132] Strukturisomeren bestehen.

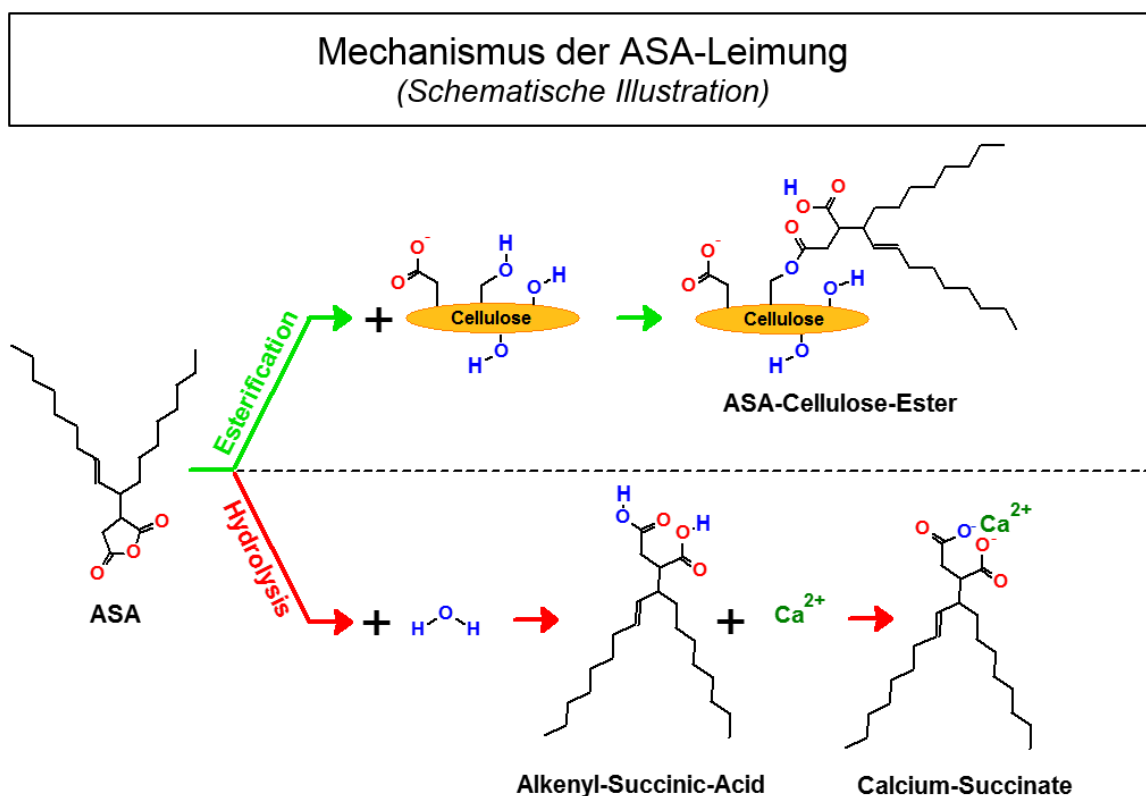


Grafik 2.1-29: ASA Produktionsschritte

Neben den oben genannten standard ASA Produkten sind mittlerweile einige alternative Varianten auf dem Markt verfügbar. Diese basieren auf natürlichen Rohstoffen wie Sonnenblumenöl oder Fettsäuren [131, 133-135] und sollen so den Einsatz an Rohöl für die ASA Produktion verringern. Die Vor- und Nachteile dieser Produkte bei deren Einsatz in industriellen Anwendungen wurden in den letzten Jahren im Rahmen einiger Veröffentlichungen diskutiert und evaluiert [136-143]. Nichtsdestotrotz haben diese Produkte momentan nur einen vernachlässigbaren Anteil am Markt.

### 2.1.6.2 Reaktionsmechanismus der ASA Leimung

ASA ist ein synthetisches Reaktiv-Leimungsmittel, welches seine Leimungsleistung in einem weiten pH-Anwendungsbereich schon auf der Maschine entfaltet [126]. Dies bedeutet, dass es von sauer, bis leicht alkalisch, mit einem Optimum zwischen pH 7,5 und pH 8,4 anwendbar ist. Die schnelle Leimungsentfaltung, welche schon vor der Leimpresse erreicht wird, beruht laut traditionellem Verständnis auf der hohen chemischen Reaktivität des ASAs, welche auf dem Anhydrid Ring basiert [144-146]. Nichtsdestotrotz liegt der Reaktionsmechanismus des ASA seit Beginn dessen Anwendung im Fokus kontroverser Diskussionen. Im Generellen werden dabei zwei Ansätze beschrieben (Grafik 2.1-30).



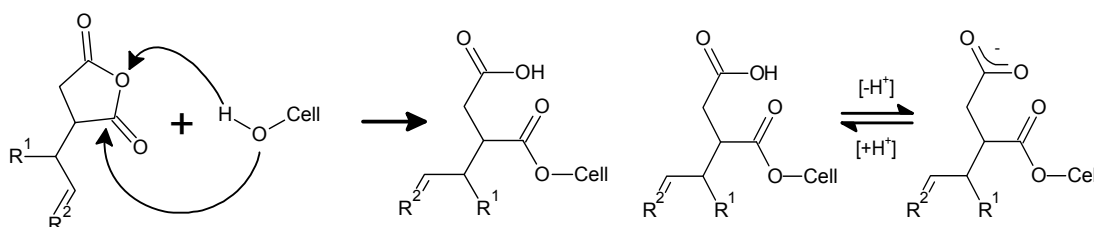
Grafik 2.1-30: ASA Mechanismus der ASA-Leimung (Schematische Illustration)

Der traditionelle Ansatz beschreibt die Entwicklung der Leimungswirkung des ASA basierend auf der Ausbildung kovalenter Bindungen mit Cellulose [123, 124, 147]. Der zweite Ansatz beschreibt die Ausbildung der Leimungswirkung basierend auf der physikalischen Verteilung und Ausrichtung des hydrolysierten ASA im

Blattverbund unter Berücksichtigung der Tatsache, dass nur ein sehr kleiner Anteil des ASA nicht extrahierbar im Blattverbund vorliegt. [26, 92, 148, 149].

Die chemischen Reaktionen als Grundlage beider Ansätze sind hierbei in Grafik 2.1-30 beschrieben, wobei die Details und Hintergründe im Folgenden dargelegt werden.

Die oben beschriebene Veresterungsreaktion des ASA mit Cellulose auf der hohen Reaktivität des Anhydrids, welche durch die Ringspannung der Bensteinsäure unterstützt wird [150]. Dadurch geht das ASA mit den nukleophilen OH-Gruppen der Cellulose eine exotherme nukleophile Addition ein, wobei der Anhydrid Ring geöffnet wird und ein Ester sowie eine Säuregruppe gebildet werden [144, 151] (Grafik 2.1-31 und Grafik 2.1-32). Das Ergebnis dieser Reaktion, der ASA-Cellulose Halbester, kann als plausible Ursache für die hydrophobierende Wirkung von ASA angesehen werden, da dadurch der aliphatische Rest von der Cellulose weg-orientiert wird und er somit die Faser Oberfläche abschirmt [126, 147, 152, 153].

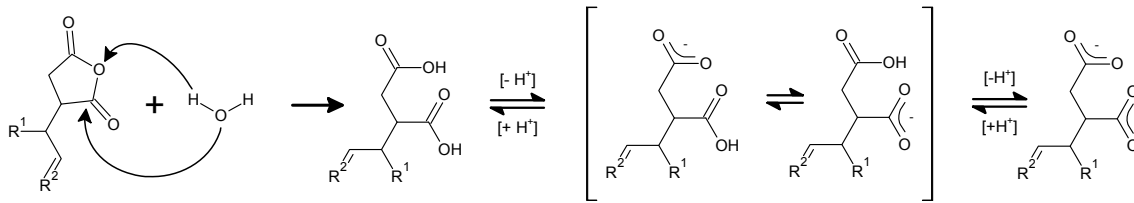


Grafik 2.1-31: ASA-Cellulose Veresterung

Grafik 2.1-32: ASA-Cellulose Ester /  
Dissoziation

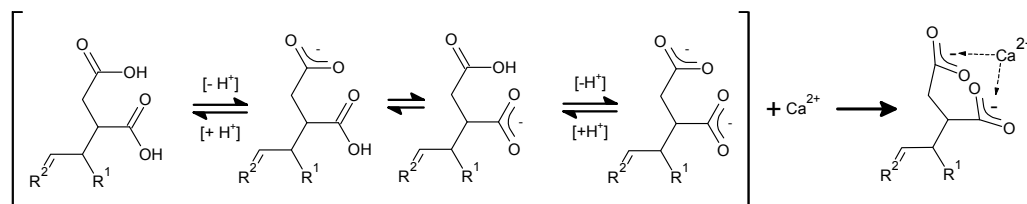
Die Im Rahmen der traditionellen Ansätze beschriebene unerwünschte Reaktion des ASA ist die Hydrolyse mit Wasser. Dabei reagiert das ASA mit Wasser, welches ein stärkeres und zugänglicheres Nukleophil ist als Cellulose. Während dieser Reaktion wird der Anhydrid Ring unter Addition des Wassers geöffnet und die entsprechenden Säuren gebildet. Diese sind in der Lage respektive des vorhandenen pH-Wertes zu dissoziieren (Grafik 2.1-33) [126, 147, 152, 153].

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung



Grafik 2.1-33: ASA-Hydrolyse und Dissoziationsschritte

Ein weiteres Problem, welches aus der Hydrolyse des ASA hervor geht ist die Bildung von Salzen mit Metallionen, speziell Calcium und Magnesium (Grafik 2.1-34). Das Calcium Salz, auch bekannt als Calcium-Sukzinat, hat die negative Eigenschaften im Konstanten Teil und auf der Maschine klebrige und extrem hartnäckige Ablagerungen zu bilden, welche zu erheblichen Einschränkungen der Leimungsleistung, wie auch zu Problemen des Maschinenlaufs führen können [78, 154-157]. Im traditionellen Ansatz wird den Hydrolyseprodukten des ASA keine Leimungsleistung zugesprochen. Es wird sogar davon ausgegangen, dass diese die Leistung des gebundenen ASAs minimieren [19, 78, 153].



Grafik 2.1-34: ASA-Sukzination

Im Gegensatz zu dem Oben beschriebenen Ansatz, welcher die Entwicklung der Leimungswirkung des ASA basierend auf der Ausbildung von kovalenten Bindungen mit Cellulose beschreibt, stehen die Ergebnisse einiger Publikationen, in welchen nachgewiesen wurde, dass nur ein kleiner Anteil des ASA an die Cellulose gebunden ist [26, 92, 158, 159]. Manche Arbeiten beschreiben die Veresterung als nicht vorhanden und behaupten, dass diese nicht der ausschlaggebende Faktor für die Entwicklung der Leimungswirkung des ASA ist [116, 160-163]. Auf Basis der Ergebnisse dieser Publikationen muss davon ausgegangen werden, dass die Entwicklung der Leimungswirkung zwar auf der reaktiven Struktur des ASA beruht, durch diese aber keine kovalenten Bindungen gebildet werden, sondern, dass diese nur für die erfolgreiche Applikation notwendig ist. Des Weiteren soll die Entfaltung Leimungswirkung ausschließlich auf einer optimalen und homogenen Verteilung des ASA auf der Faser Oberfläche,



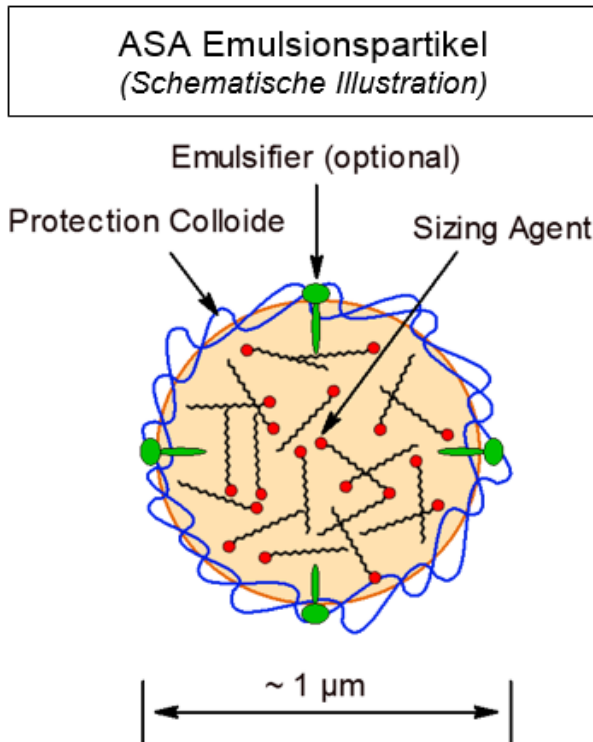
sowie dessen optimale Orientierung beruhen. Somit ist dem Hydrolysat die Leimungswirkung zuzusprechen und nicht dem Ester [26, 50, 92, 95, 108, 114, 157, 160, 162, 164, 165].

### 2.1.6.3 ASA Anwendung

Der Schlüsselfaktor zur erfolgreichen ASA Leimung ist dessen Applikation zum Stoffsystem [19, 26, 108, 114]. Da ASA eine ölarartige und wasserunlösliche Substanz ist muss es über geeignete Verfahrensschritte in eine für die Papier- und Kartonproduktion applizierbare Form überführt werden [19, 78]. Aus diesem Grund muss ASA vor der Anwendung emulgiert werden, bevor es dann zum System dosiert werden kann. Diese Schritte werden im Folgenden beschrieben.

#### 2.1.6.3.1 Emulgierung

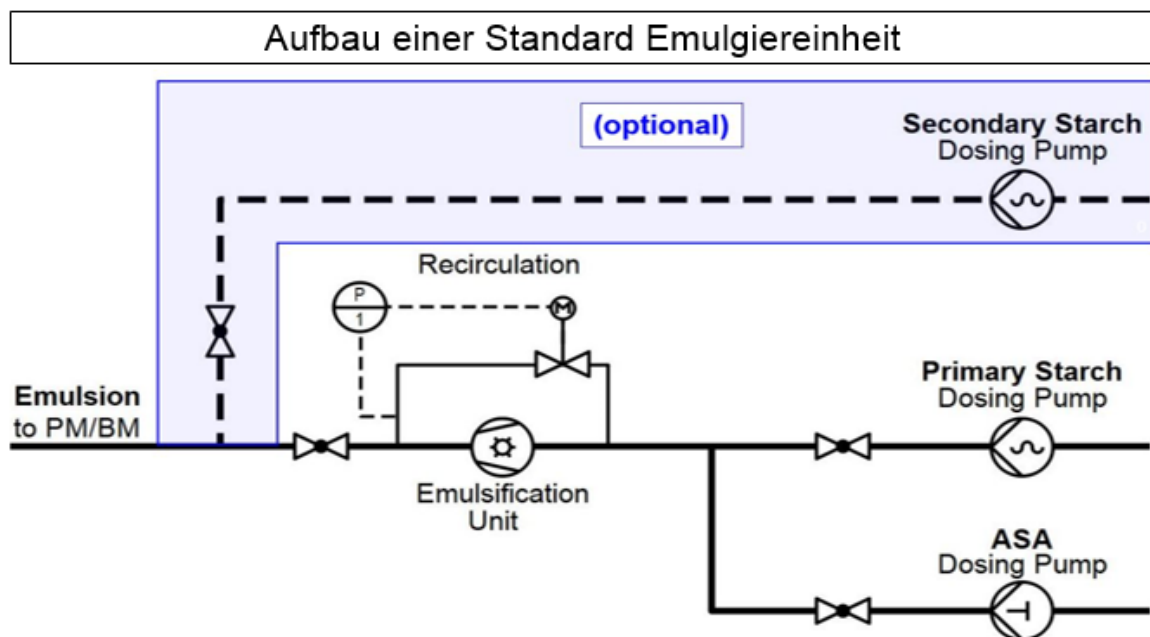
Die folgende Beschreibung des Emulgierschrittes kann auch für die Leimungsmittel AKD, Harz und PLM angewandt werden. Um ASA als Leimungsmittel verwenden zu können muss es mittels Emulgierung in einem Schutzkolloid in wasserlösliche Form überführt werden. Dabei wird es durch das Schutzkolloid entweder ionisch oder sterisch stabilisiert. Auf Grund der hohen Reaktivität des ASA und der daraus resultierenden Hydrolyse Neigung sowie verminderter Emulsionsstabilität muss ASA vor Ort emulgiert werden. Dafür kommen hauptsächlich Schutzkolloide wie kationische, amphotere und anionische Stärke zum Einsatz [11, 19, 78, 166-170]. Manche alternative Ansätze beschreiben den Einsatz von Polyethylenimin [171], Polyvenylamin [172], Galactomannan [173, 174] und modifizierten Mineralien wie Laponiten oder Montmorilloniten [98, 99, 175-180]. Manche speziell Nischen ASA Sorten, sogenannte Low-Shear oder Instant ASA sind zu einem solchen Ausmaß chemisch durch Emulgator Zusätze modifiziert, dass auf ein Schutzkolloid bei der Emulgierung verzichtet werden kann [181-183]. Standard ASA Sorten sind in der Regel mit ca. 1% Emulgator zur Verbesserung des Emulgierverhaltens versetzt. [78]. Der Aufbau eines idealisierten ASA Emulsionspartikels ist in Grafik 2.1-35 dargestellt. Ein ideales Emulsionspartikel hat die Größe von ca. 1 µm (d50) besteht hierbei aus ASA im Zentrum und ist umgeben vom Schutzkolloid. Durch die Umhüllung mittels des Schutzkolloids werden dessen Eigenschaften auf das Emulsionspartikel übertragen. Somit wird es stabilisiert und kann durch den Ladungszustand zu den



Grafik 2.1-35: ASA Emulsionstropfen (Schematische Illustration)

Retentionseigenschaften der Emulsion beitragen [17, 78, 128, 154, 155, 184]. Bisherige Arbeiten, sowie auch Erfahrungen aus der Industrie haben gezeigt, dass eine Partikelgröße um 1 µm (d50) die besten Leimungsergebnisse liefert. Emulsionen mit größerer Partikelgröße zeigen deutlich schlechtere Leimungswirkung, wobei Emulsionen mit kleiner Partikelgröße unverhältnismäßig mehr Emulgierenergie für deren Herstellung benötigen [78, 126, 171, 185].

Die Emulgierung des ASA muss auf Grund der starken Hydrolyse Neigung vor Ort geschehen. hierfür werden zumeist Anlagen des Typs Cavitron verwendet [127]. Der typische Aufbau einer solchen Anlage, mit integrierter Rezirkulation für die Erhöhung der Emulgierenergie, ist in Grafik 2.1-36 abgebildet.

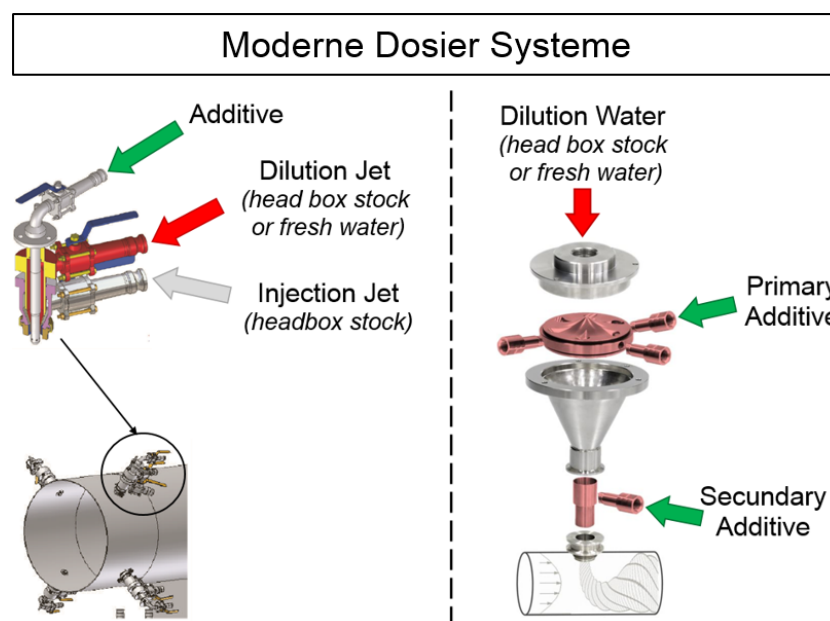


Grafik 2.1-36: Aufbau einer Standard Emulgieranlage

Die Stabilität der hergestellten Emulsion wird hauptsächlich durch die Eigenschaften des Schutzkolloids und die erreichte Partikelgröße definiert, wobei Temperatur und pH-Wert eine dominante Rolle spielen. Aus diesem Grund werden die Emulsionen im Normalfall mittels Wärmetauschern heruntergekühlt und in Sonderfällen sauer stabilisiert [11, 17, 78, 166, 185-187]. Optional kann der Emulsion vor der Dosierung noch sogenannte Sekundär-Stärke zugegeben werden. Diese soll die Leimungsleistung erhöhen und den Energiebedarf bei der Emulgierung senken, da so nur ein Teilstrom des Stärke emulgiert werden muss [11, 78, 154].

### 2.1.6.3.2 Dosierung

Die Dosierung des Leimungsmittels ist ein weiterer Schlüssel zur Erfolgreichen Leimung. Dabei können dies im Dickstoff oder im Dünnstoff dosiert werden. Moderne Anwendungen tendieren immer mehr zur Applikation im Dünnstoff so nahe am Stoffauflauf wie möglich.



Grafik 2.1-37: Moderne Additiv Dosier Systeme / Trumpf Jet® (links) [193] & ecowirl (rechts) [194]

So kann speziell bei ASA und AKD die Kontaktzeit mit dem Stoff und dem Prozesswasser minimiert werden, was zu einer deutlichen Reduktion der möglichen unerwünschten Wechselwirkungen führen kann. Moderne Dosiersysteme bedienen sich der sogenannten Last-Minute Technologie, bei der das Leimungsmittel erst im konstanten Teil im Dünnstoff mittels

Hochturbulenzdosiersystemen zugegeben wird. Zwei Beispiele dieser Systeme sind in Grafik 2.1-37 dargestellt [188, 189].

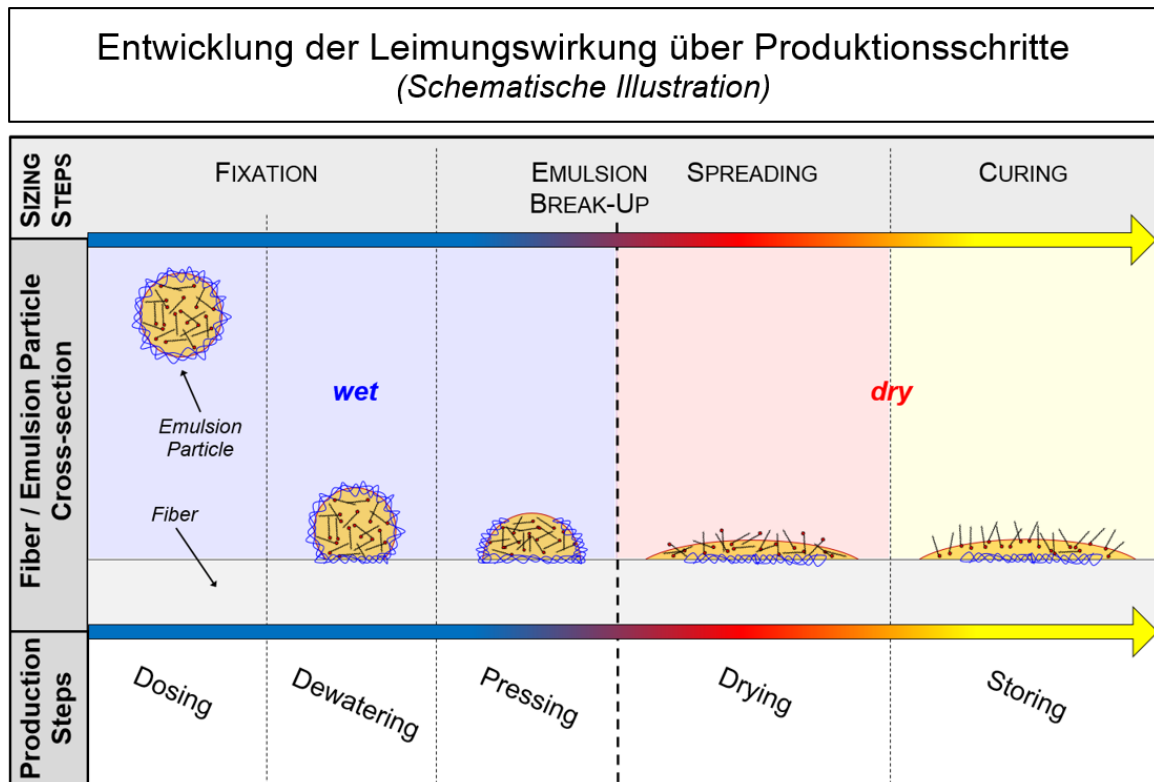
Auf Grund der hohen Verdünnungsraten und der damit verbundenen Maximierung der Kontaktfläche zwischen Leimungsmittel und Stoff ist es möglich mit solchen Systemen die Leimungsleistung zu erhöhen und gleichzeitig die mit Leimung verbundenen negative Wechselwirkungen zu minimieren [128, 154, 186, 188-191].

### 2.1.6.4 Mechanistische Schritte der ASA Leimung

Nachdem ASA erfolgreich als feine Dispersion dem Stoffsystem zugegeben wurde kann nach heutigen Stand des Wissens davon ausgegangen werden, dass sich die Entwicklung der Leimungswirkung über vier signifikante Schritte entwickelt. Diese sind in Grafik 2.1-38 [192] abgebildet und können folgendermaßen gegliedert werden. Der erste Schritt ist die Fixierung der Emulsionspartikel auf den Faserstoffkomponenten durch entweder Eigenretention, oder die Hilfe von Retentionsmitteln. Ein möglichst hoher Anteil an initial fixiertem und retendiertem ASA ist neben des Einflusses auf die Leimungswirkung auch ein Schlüsselparameter zu einer problemfreien Anwendung. Hohe Fixierraten halten den Anteil an freiem und hydrolysiertem ASA im System gering, was gleichzeitig zu verminderten Wechselwirkungen und Ablagerungen führt [19, 26, 114, 126, 153, 192-195].

Der zweite Schritt ist das Aufbrechen der Emulsion und das damit Verbundene Freisetzen des ASAs. Dieser Schritt geschieht zwischen Presse und ersten Trockengruppen und ist Trockengehalts, Scherkraft und Temperatur begünstigt [19, 50, 128, 192, 195].

Der dritte Schritt ist das Trockentemperatur getriebene Spreiten des ASAs auf der Oberfläche der Blattkomponenten. Dabei bedeckt das ASA diese wie ein Film, wobei es sich zu einem gewissen Ausmaß induziert durch Fixiermittel oder Retentionsmittel mit dem hydrophilen Anker zur Cellulose hin orientiert [19, 147, 192, 195].



Grafik 2.1-38: Entwicklung der Leimungswirkung über Produktionsschritte [197] (Schematische Illustration)

Diese ersten drei Schritte, von der Dosierung, bis zum Aufrollen des fertigen Produktes benötigen im Praxisfall zwischen nicht mehr als 30 s und 5 min.

Der letzte Schritt ist der sogenannte Reifeschritt, bei sich das ASA binnen weniger Minuten bis hin zu einigen Tagen während der Lagerung homogener im Blattverbund verteilt und dabei auch idealer orientiert und somit einen Anstieg der Leimungswirkung verursacht [19, 192, 195, 196].

### 2.1.7 Physiko-Chemische Aspekte während der Reaktivleimung mit ASA

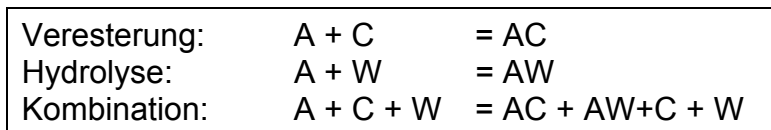
Nachdem durch frühere Arbeiten bewiesen wurde, dass ASA nur zu einem sehr geringen Ausmaß mit Cellulose beim Papier und Karton Herstellungsprozess reagiert, beschäftigt sich das folgende Kapitel zum Einen mit den Hintergründen zum geringen Reaktionsausmaß und zum Anderen mit den Folgen des hohen Hydrolysatanteils und wie dieser zur Leimungswirkung beitragen kann.

### 2.1.7.1 Reaktionsplausibilität

Der erste Schritt zum Verständnis der ASA Leimung ist die Betrachtung der Reaktionsplausibilität zwischen ASA und Cellulose. Dies beinhaltet die Edukt-Produkt Bilanz, die Reaktionskinetik, die Reaktionsenergie und die Sterik.

#### 2.1.7.1.1 Edukt-Produkt Bilanz / Reaktionskinetik

Veresterung und Hydrolyse sind zwei Reaktionen zweiter Ordnung, welche in direkter Konkurrenz zueinander stehen. Beide Reaktionen sind mittels der in Formel 2.1-5 [150] dargestellten Edukt-Produkt Bilanz dargestellt.

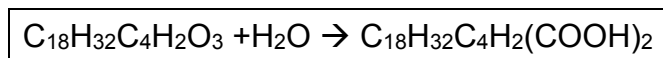


Formel 2.1-5: Konkurrierende Reaktionen zwischen Veresterung und Hydrolyse [150]

$A = \text{ASA}$                        $C = \text{Cellulose}$                        $W = \text{Wasser}$   
 $AC = \text{ASA-Cellulose Ester}$                        $AW = \text{Hydrolysiertes ASA}$

Da das System bei der Papier- und Kartonherstellung auf Grund seiner Komplexität nicht so weit heruntergebrochen werden kann, wie es die oben aufgeführte Bilanz verlangt, muss der Prozess zur Näherung in zwei Schritte heruntergebrochen werden.

Der erste Schritt beschreibt die Prozesse während der Emulgierung und des Produktionsprozesses, bis hin zur Trockenpartie. Dabei ist das ASA schon während der Emulgierung erheblichen Mengen Wasser ausgesetzt. Somit folgt die Reaktion folgender Stöchiometrie (Formel 2.1-6), und folgender Kinetik (Formel 2.1-7):



Formel 2.1-6: ASA-Hydrolyse

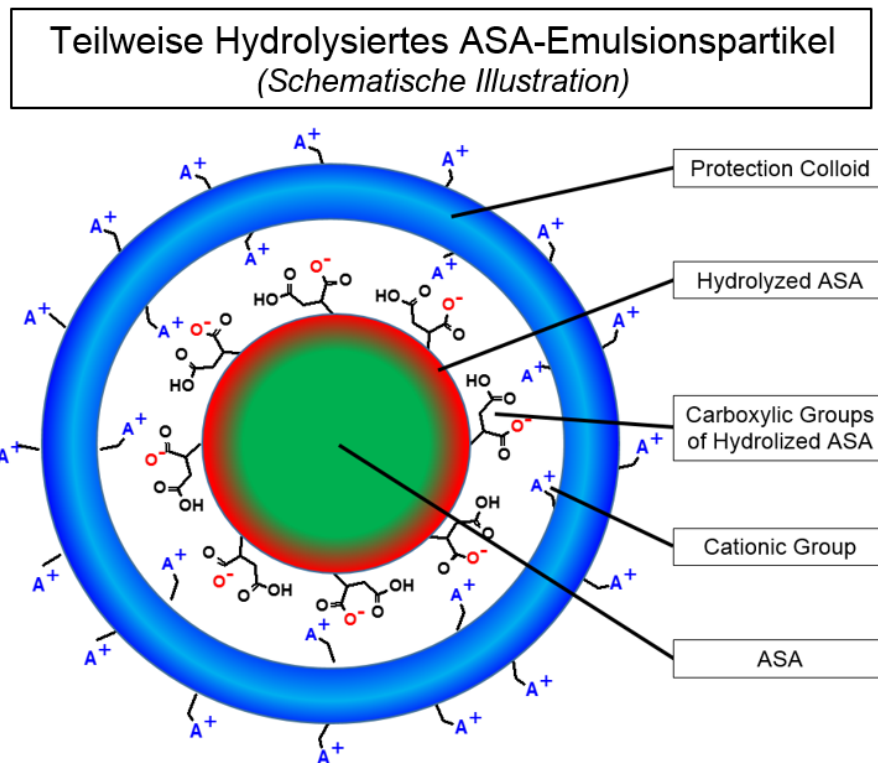
$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[W]}{dt} = k_h * [A] * [W]$
---

Formel 2.1-7: Kinetik der ASA-Hydrolyse

$v = \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$                        $k_h = \text{Geschwindigkeitskonstante}$   
 $[A] = \text{Konzentration an verfügbarem ASA}$                        $[W] = \text{Konzentration an verfügbarem Wasser}$

Ohne die stabilisierenden Eigenschaften des Schutzkolloids würde diese Reaktion bis zum völligen Verbrauch an unreaktiertem ASA fortschreiten. Durch die elektrostatische, ionische und sterische Stabilisierung im Schutzkolloid, wie sie in Grafik 2.1-39 dargestellt ist, hydrolysiert nur eine kleine Grenzschicht im Äußeren

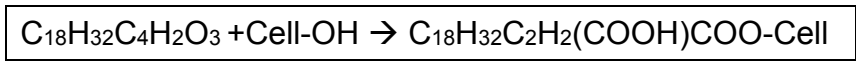
Bereich des Emulsionspartikels. Diese Hydrolyschicht wird durch das Schutzkolloid stabilisiert, was zu einer Abschirmung des reagierten ASA führt und somit die weitere Hydrolyse temporär unterbindet.



Grafik 2.1-39: Teilhydrolysiertes ASA Emulsionspartikel (Schematische Illustration)

Die Reaktion folgt nach dem Aufbrechen des Schutzkolloids in der Presse und der Trockenpartie, bis hin zu hohen Trockengehalten bedingt durch den verhältnismäßigen Wasserüberschuss der Kinetik der Hydrolyse.

Sollte im trockenen Papier noch unreaktiertes ASA verbleiben, so folgt die Reaktion der Stöchiometrie aus Formel 2.1-8 und der Reaktionskinetik aus Formel 2.1-9.



Formel 2.1-8: ASA-Veresterung

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k_e * [A] * [C]$$

Formel 2.1-9: Kinetik der ASA-Veresterung

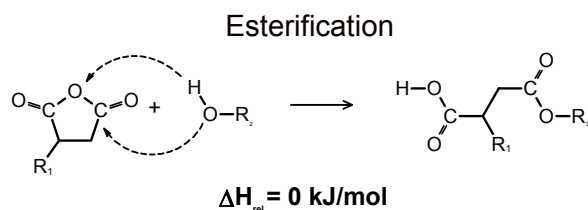
$v$  = Reaktionsgeschwindigkeit       $k_e$  = Gleichgewichtskonstante der Veresterung  
 $[A]$  = Konzentration an verfügbarem ASA       $[C]$  = Konzentration an verfügbarer Cellulose

Ein Faktor, welcher bei der Plausibilitätsbetrachtung bisher stets außer Acht gelassen wurde ist die Massenbilanz der Edukte ASA, Cellulose und Wasser. Wie aus Formel 2.1-8 und Formel 2.1-6 hervorgeht, reagiert jeweils ein Mol ASA mit

einem Mol OH-Gruppen der Cellulose oder einem Mol Wasser. Dabei ergibt sich, dass ein Gramm ASA zu vollen Reaktion entweder 0,051 Gramm Wasser oder 0,154 Gramm Cellulose benötigt. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass für die vollständige Hydrolyse von 0,2% ASA im Blattverbund nur eine Restfeuchte von 0,1% notwendig wäre. Da bei der Papierproduktion aber im wässrigen Medium gearbeitet wird und da das finale Produkt stets zwischen 3% und 12% Restfeuchte verfügt, muss davon ausgegangen werden, dass immer ein Überschuss an verfügbarem Wasser besteht und somit das Reaktionsgleichgewicht aus diesem Gesichtspunkt auf Seite der Hydrolyse liegen muss [138, 150, 151, 163, 197-199].

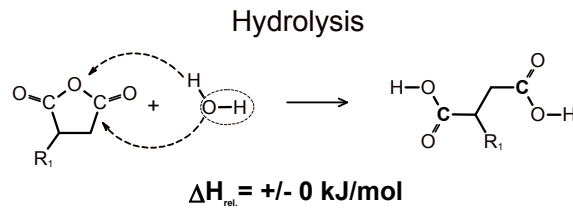
#### 2.1.7.1.2 Energetische Betrachtung

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Betrachtung von konkurrierenden Reaktionen ist die der Reaktionsenthalpien, da diese Aussage über die reaktionsenergetische Plausibilität geben kann. Hierfür wurden die Bindungsenergien der Produkte von Veresterung und Hydrolyse mit denen der Edukte verglichen. Um diese ins Verhältnis zueinander zu stellen, wurde die Änderung der Bindungsenergien der Veresterung als Referenz verwendet (Grafik 2.1-40). Bei diesem Ansatz zeigte sich, dass die Veresterung der Hydrolyse vom energetischen Gesichtspunkt unter Vernachlässigung der Entropie ebenbürtig ist (Grafik 2.1-41). Zieht man nun noch in Betracht, dass das Hydrolyseprodukt über Dissoziationsschritte sehr gut stabilisiert werden kann und nicht wie der Ester weiter aufgespalten werden kann, so geht aus dieser Betrachtung hervor, dass auch hier die Hydrolyse die wahrscheinlichere Reaktion ist [144, 145, 150].



Grafik 2.1-40: Enthalpie der ASA Veresterung

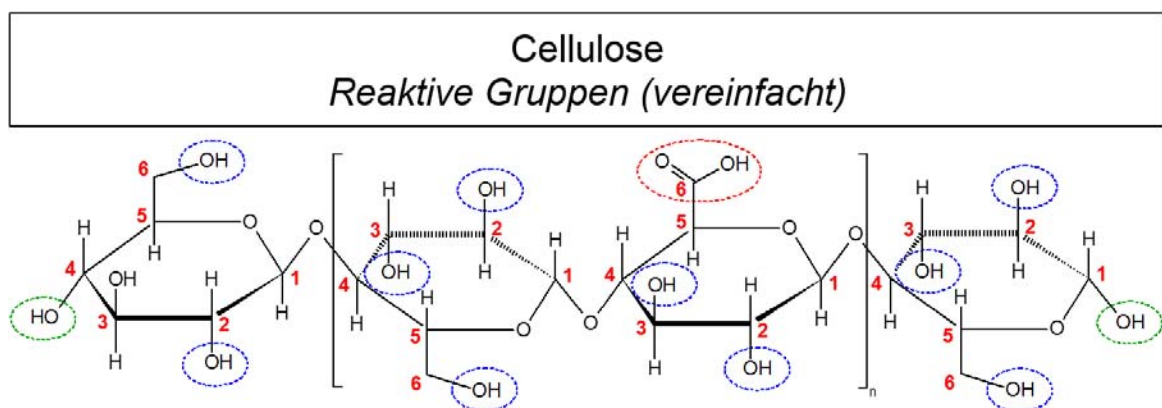




Grafik 2.1-41: Enthalpie der ASA Hydrolyse

### 2.1.7.1.3 Reaktionssterik

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Reaktions-Plausibilitätsbetrachtung ist die Sterik der konkurrierenden Reaktionen. Cellulose ist ein makromolekularer kristalliner und amorpher Stoff, bei der bei weitem nicht alle theoretisch vorhandenen OH-Gruppen auch verfügbare OH-Gruppen sind. Die Cellulose bietet generell fünf Angriffspunkte für ASA zur Reaktion (Grafik 2.1-42). Dabei sind die OH-Gruppen in Position 1 und 4 zu vernachlässigen, da nur eine aus 15000 durch den Polymerisationsgrad der Cellulose von durchschnittlich 10000 eine OH-Gruppe in dieser Position ist. Die OH-Gruppen in Position 2,3 und 6 sind die von Bedeutung, wobei einige der in Position 6 zur Carboxylgruppe oxidiert sind. Zieht man nun noch in Betracht, dass die Cellulosemoleküle beim Herstellungsprozess und auch im trockenen Papier durch die Restfeuchte von einem stabilen Wasserfilm umgeben sind, so wird deutlich, dass die Zugänglichkeit der reaktiven Gruppen der Cellulose stark beeinträchtigt ist. Somit liegt die Konzentration an verfügbarer Cellulose weit unter der tatsächlich vorhandenen [200-202].



Grafik 2.1-42: Reaktive Gruppen der Cellulose (vereinfacht)

2.1.7.2 Leimungsmittelmobilität und deren Folgen

**Struktur eines Leimungsmittels**  
*Idealisiert / Vereinfacht*



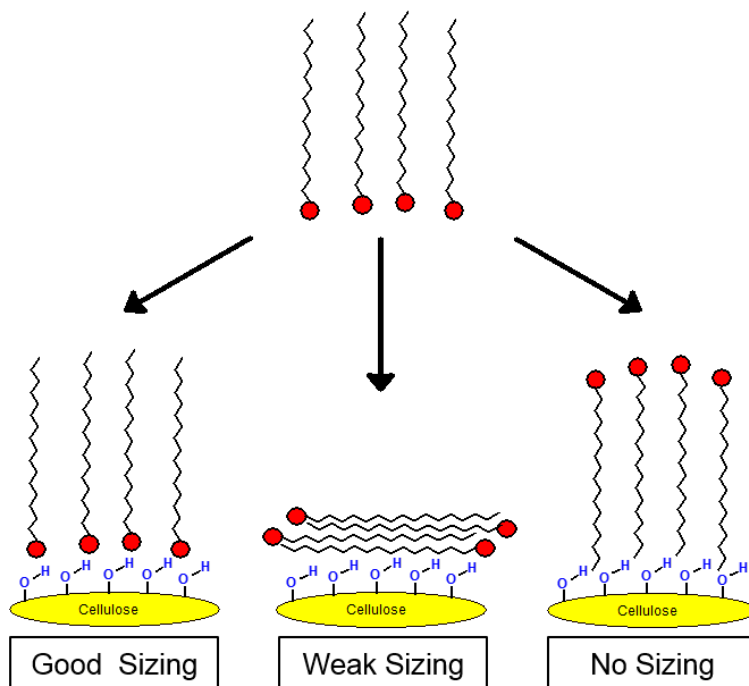
Grafik 2.1-43: Vereinfachtes Leimungsmittelmolekül

Nachdem durch theoretische und praktische Arbeiten bewiesen wurde, dass der Hauptanteil des ASA in hydrolysiertes Form vorliegt, müssen unter Anbetracht der nicht-kovalenten Molekülverankerung einige Wechselwirkungs- und

Mobilitätsszenarien Berücksichtigt werden. Die wichtigsten dieser Freiheitsgrade, welche aus der möglichen Molekülmobilität hervorgehen, werden im Folgenden beschrieben. Da diese für hydrolysiertes ASA, als auch für hydrolysiertes AKD anwendbar sind, werden die Leimungsmittelmoleküle innerhalb der folgenden Illustrationen idealisiert dargestellt (Grafik 2.1-43).

2.1.7.2.1 Leimungsmittellorientierung

**Orientierungsmöglichkeiten auf Cellulose Oberfläche**  
*(Schematische Illustration)*



Grafik 2.1-44: Leimungsmittellorientierung auf Cellulosefaser (Schematische Illustration)

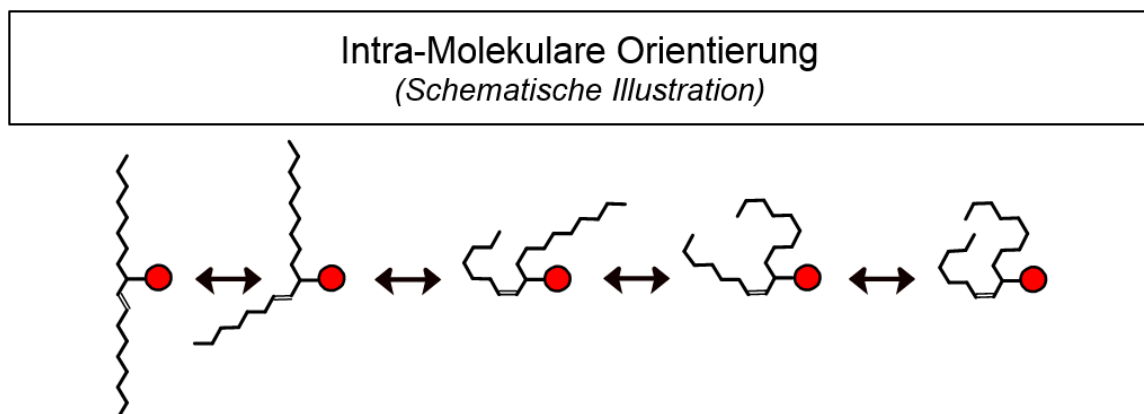
Die Orientierung der Leimungsmittelmoleküle ist auf Grund ihres tensidartigen Aufbaus ein Schlüssel zur erfolgreichen Herabsetzung der

Grenzflächenhydrophobizität und somit zur Leimungswirkung. Die möglichen Orientierungsarten sind in Grafik 2.1-45 schematisch dargestellt.

Bei dieser Illustration nimmt die Leimungswirkung von links mit einer optimalen Orientierung über die Mitte mit heterogener Orientierung nach rechts mit einer unerwünschten Orientierung hin ab. Im Realfall wird der Orientierungsstatus im Feld der heterogenen Verteilung liegen, wobei davon ausgegangen wird, dass die Orientierung durch Faktoren wie optimale Retention, gute Fixierung, gutes Spreiten und hohe Trocknungsintensität in Richtung Optimalfall verschoben werden kann [26, 62, 69, 143, 148, 203].

#### 2.1.7.2.2 Intra-Molekulare Orientierung

Berücksichtigt man die Struktur der aliphatischen Leimungsmittelreste, so wird deutlich, dass diese sich durch Rotation an den Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen strecken aber auch verknäulen können (Grafik 2.1-45).



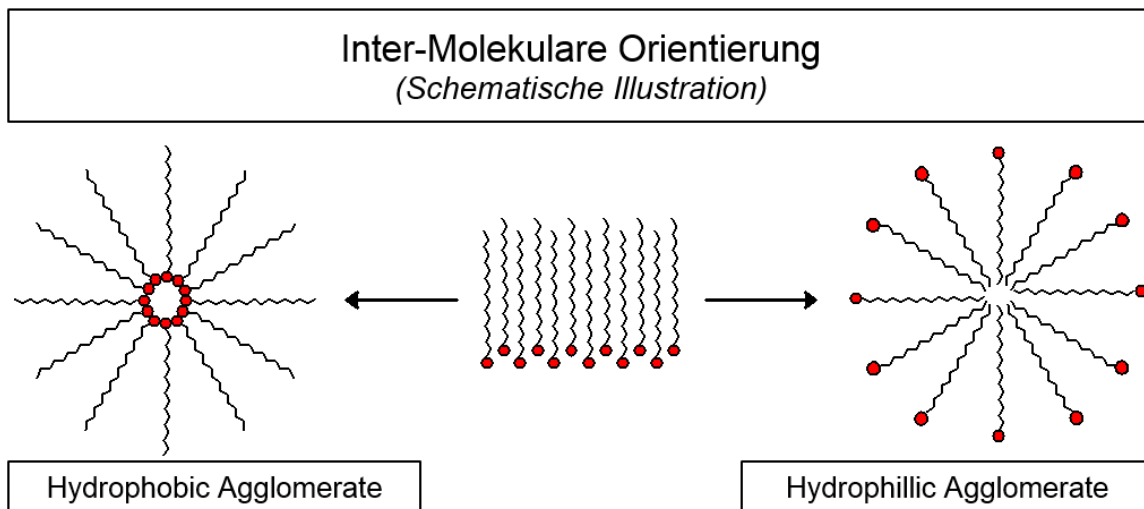
Grafik 2.1-45: Intra-Molekulare Leimungsmittel Orientierung (Schematische Illustration)

Je nach Streckungsgrad wird hierdurch die durch das Molekül abgeschirmte Fläche beeinträchtigt, was im Umkehrschluss die Leimungswirkung beeinträchtigen kann. Dieser Streckungsgrad kann angeblich durch Fixierung, Trocknungsenergie und z.B. Luftfeuchte beeinflusst werden [204, 205].

#### 2.1.7.2.3 Leimungsmittel Agglomeration

Leimungsmittelagglomeration im Blattverbund ist ein Resultat von Molekülmobilität auf gesättigten Blattkomponenten Oberflächen. Getrieben durch die Struktur der Leimungsmittel haben diese die Möglichkeit sich zu entweder hydrophoben, oder hydrophilen Agglomeraten zusammenzuziehen und dadurch die Leimungswirkung zu beeinträchtigen (Grafik 2.1-46). Agglomeration kann nur durch ausreichende

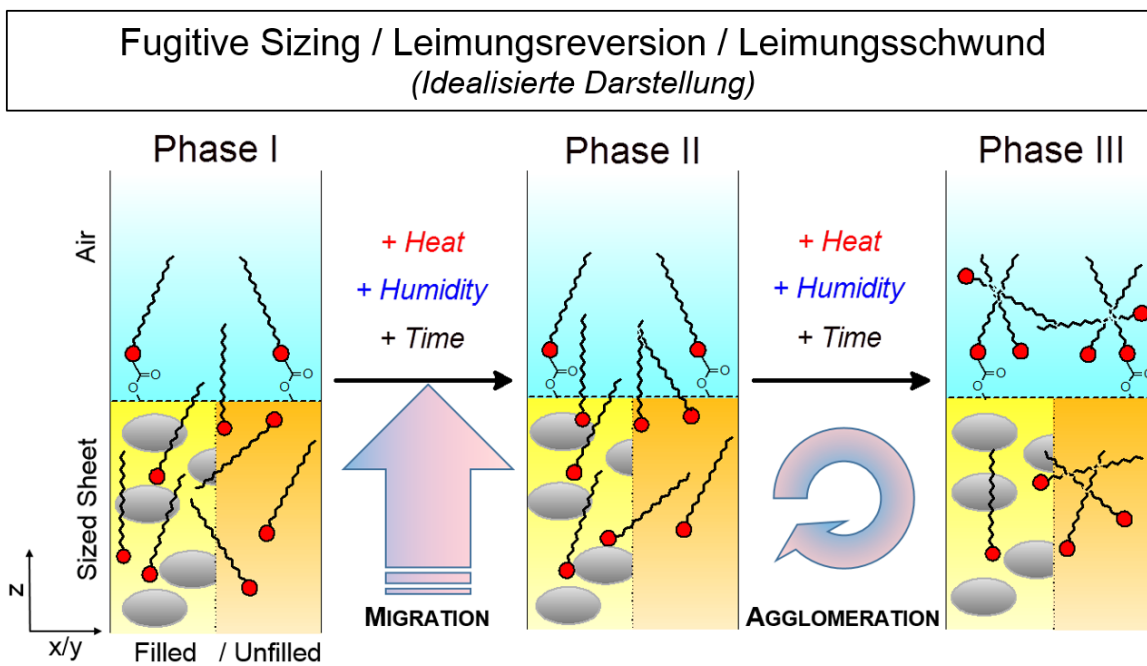
Fixierung oder durch Reduktion (Entsättigung) der Leimungsmittelmenge unterdrückt werden [106, 186, 206, 207].



Grafik 2.1-46: Inter-Molekulare Leimungsmittel Orientierung / Agglomeration (Schematische Illustration)

#### 2.1.7.2.4 Leimungsreversion / Leimungsschwund / Fugitive Sizing

Die Prozesse die nach der Herstellung des Produktes zur Reduktion der Leimungswirkung über die Lagerzeit führen sind unter den gängigen Begriffen Leimungsreversion, Leimungsschwund und Fugitive Sizing bekannt [26, 42, 51, 53, 56, 66, 71, 208-210].



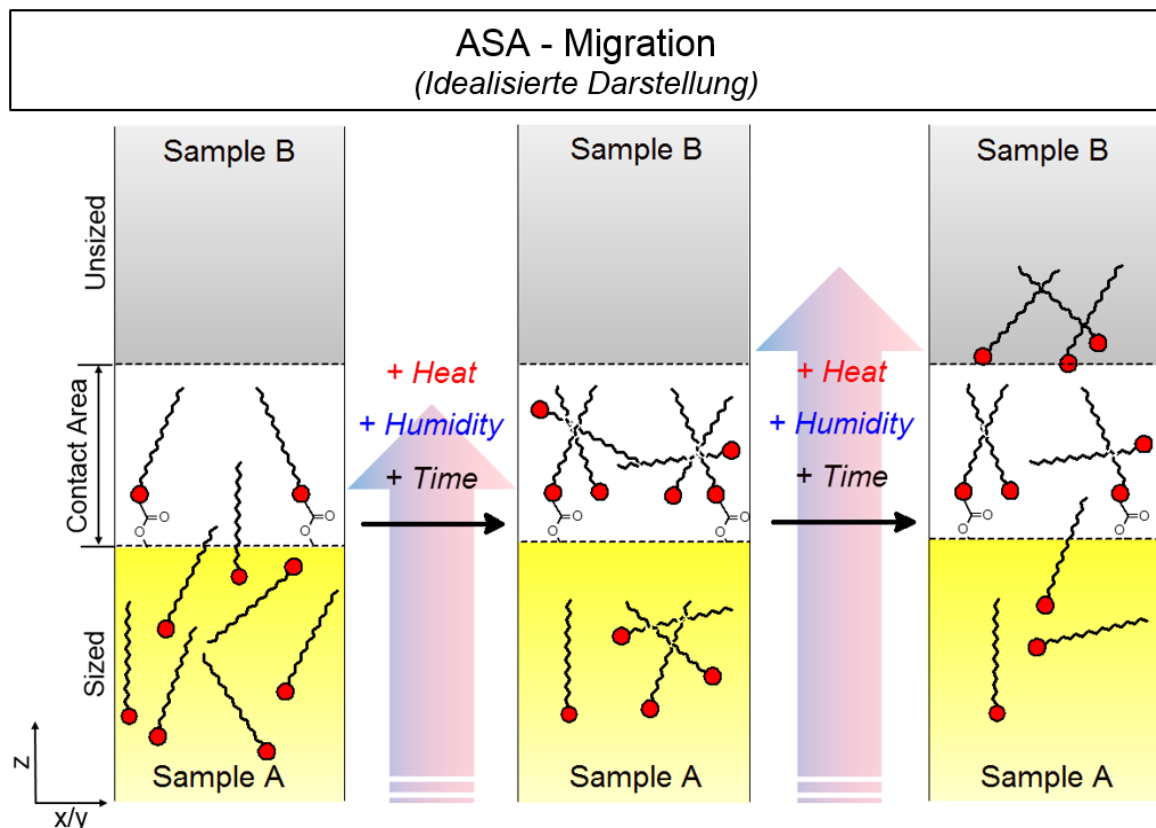
Grafik 2.1-47: Leimungsreversion / Leimungsschwund / Fugitive Sizing (Idealisierte Darstellung)

Diese haben von der theoretischen Betrachtung zwar unterschiedliche Auslöser, sind aber faktisch eine Kombination aus Migration, Orientierung und Agglomeration. Pauschalisiert können diese Phänomene über das in Grafik 2.1-47 dargestellte, dreistufige Modell wiedergegeben werden.

Dabei wandert die Leimungsmittelmoleküle durch Temperatur und Feuchte getrieben über die Alterungszeit an die Blattoberfläche, wo sie agglomerieren und so zu einer Abnahme, bis hin zum kompletten Kollaps der Leimungswirkung führen [210].

### 2.1.7.2.5 Leimungsmittel Migration

Ein weiteres Phänomen, welches in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus von Diskussionen gerückt ist, ist die Migration von ungebundenem Leimungsmittel in oder auf umliegende Substanzen. Diesen Prozess kennt man seit Jahren von AKD und dessen Keton, welches speziell in Kopierern zu starken Ablagerungen und Problemen führen kann [26, 51, 53, 56, 69, 70, 125, 127, 211-215], wobei davon ausgegangen wird, dass das Keton auch für die erhöhte Rutschigkeit von AKD-geleimten Papieren verantwortlich ist [56].



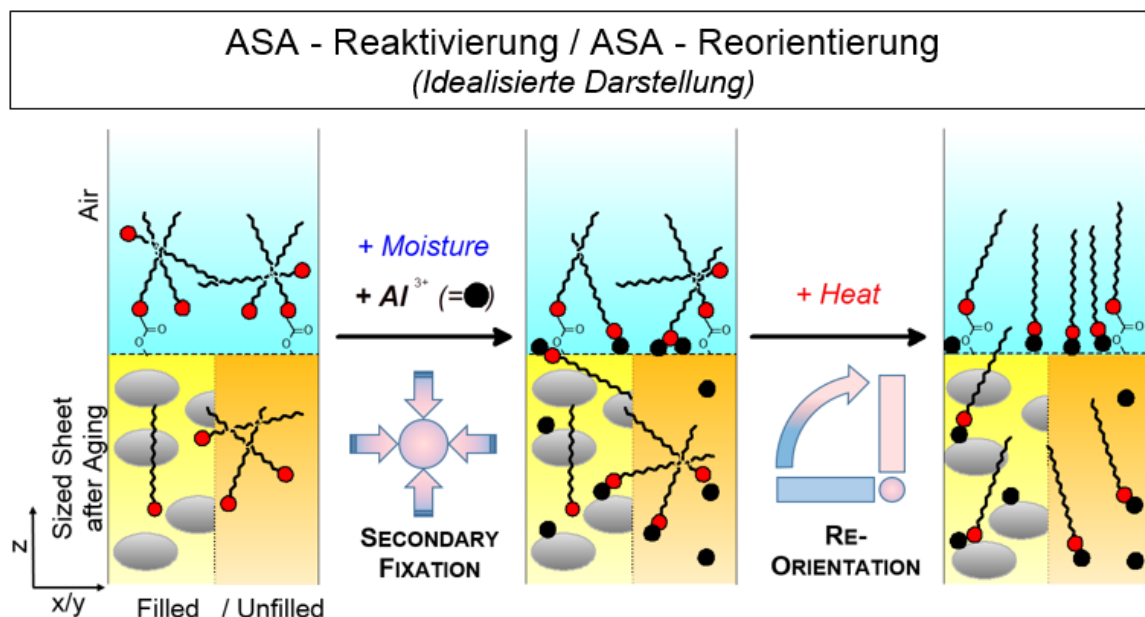
Grafik 2.1-48: ASA-Migration (Idealized Scheme)

Die Migration von ASA in umliegende Papierproben wurde mittlerweile auch nachgewiesen. Da Migrationsprozesse von großem Interesse für Produkte mit Einsatzbereich im Lebensmittelkontakt ist, werden maximale Migrationsraten in Regelwerken wie der "XXXVI Empfehlung des Bundesinstitut für Risikobewertung" [216] oder dem "Code of Federal Regulations, Title 21 by the U.S. Department of Health and Human Services" [217] beschrieben.

Migrationsprozesse von einer geleimten in eine ungeleimte Probe können anhand Grafik 2.1-48 beschrieben werden. Dabei wandert das Leimungsmittel vom geleimten Blatt, getrieben durch Temperatur, Luftfeuchte und das Konzentrationsgefälle über die Zeit in eine anliegende ungeleimte Probe. Umso unpolarer diese Probe ist, also vielleicht fetthaltig, umso schneller geschieht dieser Migrationsprozess und umso weiter liegt das Lösungsgleichgewicht auf Seite dieser Probe.

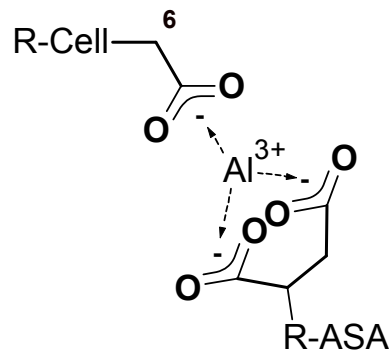
#### 2.1.7.2.6 Leimungs Reaktivierung / Leimungsmittel Reorientierung

Ein weiteres Phänomen, welches die hohe Tendenz zur Molekülmobilität untermauert ist die Möglichkeit der Leimungsreaktivierung durch die Einbringung von Alaun [26]. Dabei wurde beobachtet, dass Papierproben, welche mit hydrolysiertem ASA versetzt wurden, ihre Leimungswirkung nach einer Behandlung mit in Wasser gelöstem Alaun und anschließender Trocknung wiedergewannen.



Grafik 2.1-49: Leimungs Reaktivierung / Leimungsmittel Reorientierung (Idealisiertes Schema)

Die Mechanismen hinter diesem Phänomen sind Grafik 2.1-50 dargestellt. Das chemische Prinzip hinter der Reaktivierung soll in der Ausbildung von Cellulose-ASA-Aluminaten begründet liegen [218], so wie sie in Grafik 2.1-50 schematisch dargestellt ist.



Grafik 2.1-50: ASA-Cellulose Aluminat

### 2.1.8 Wechselwirkungen während der Leimung

Der Produktionsschritt der Masse Papier- und Karton Leimung, egal ob mit Harzleim, AKD oder ASA unterliegt einer Vielzahl an positiven, wie auch negativen Wechselwirkungen. Die wichtigsten dieser Wechselwirkungen sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt und gewichtet.

Tabelle 2.1-3: Gewichtung der Wechselwirkungen auf die Leimungswirkung

Anteil an hydrolysiertem ASA						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 127, 155, 163]						
Temperatur der Emulsion und des Stoffs						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 126, 127, 193]						
pH Wert der Emulsion und des Systems						
---	-- > pH 8	-	+/-	+	++ < pH 7	+++
[26, 126, 127, 193]						
Wasserhärte der Emulsion und des Systems						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 219]						
Anteil an Sekundärfasern, DIP und OCC						

---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 220]						
<b>Füllstoffdosierung</b>						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 31, 219]						
<b>Kationische Additive</b>						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 31, 114, 164, 203, 218]						
<b>Anionische Additive</b>						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[11, 26, 31, 221]						
<b>Oberflächenaktive Additive</b>						
---	--	-	+/-	+	++	+++
[26, 31, 222, 223].						

### 2.1.9 Einschränkungen der verfügbaren Leimungsanalyse Ansätze

Betrachtet man die oben beschriebenen Erkenntnisse über die Mechanismen der Reaktivleimung, so wird deutlich, dass bisher ein wichtiger Punkt zum Verständnis außer Acht gelassen wurde. Bei den bisherigen Ansätzen wurde darauf eingegangen zu welchem Anteil das ASA mit der Cellulose reagiert, oder durch welche Maßnahmen es zu seiner höchsten Leimungswirkung gelangt. Von daher kann davon ausgegangen werden, dass das Resultat der Reaktivleimung, nämlich die Leimungswirkung ein Produkt aus drei Faktoren, der Leimungsmittelqualität, der Leimungsmittelquantität und der Leimungsmittellokalisation ist (Grafik 2.1-51 [224]).

Ein Ansatz, welcher bisher außer Acht gelassen wurde, war ein Analyseschritt um die mikroskopische Verteilung, also die Lokalisation im Blattverbund zu bestimmen. Da ASA eine grenzflächenaktive Substanz ist, die Ihre maximale Wirkung nur entfalten kann, wenn sie homogen auf der Grenzfläche verteilt ist, ist es von höchstem Interesse diese Verteilung zu bestimmen und basierend darauf in Richtung höherer Leimungswirkung zu optimieren.



Das Fundament der Reaktivleimung mit ASA
--



Grafik 2.1-51: Das Fundament der Reaktivleimung [224]

### 2.1.10 Optische ASA Lokalisation

#### 2.1.10.1 Generelle Hintergründe

Die Lokalisation von ASA, oder dessen Reaktionsprodukten im Blattgefüge ist ein Punkt von großem Interesse, seither deutlich ist, dass nur ein geringer Anteil mit der Cellulose verestert. Im Rahmen des bisher einzigen erfolgreichen Lokalisationsansatz gelang es mittels Raster Elektronen Mikroskopie die Sukzinate des ASA zu lokalisieren [162]. Da die Raster Elektronenmikroskopie für reines ASA nicht zu verwenden ist, wurde im Rahmen diese Projektes beschlossen Konfokale Auflicht Mikroskopie zu implementieren. Diese wird bereits im Rahmen von Zellanalysen [225] verwendet, kam aber auch für die Analyse von Papier zur Topographiebestimmung [226, 227] und für den Nachweis von markiertem Nassfestmittel zum Einsatz [228].

Die Grundprinzipien der Konfokal Mikroskopie inklusive der Vorzüge für die ASA Lokalisation werden im Folgenden beschrieben.

2.1.10.2 Konfokal Mikroskopie

2.1.10.2.1 Grundprinzip

Die Konfokal Mikroskopie bedient sich dem Grundprinzip, welches in Grafik 2.1-52 dargestellt ist. Dabei liegt die Besonderheit darin, dass designbedingt immer nur eine Fokusebene des Probenquerschnitts scharf dargestellt werden kann. Durch diese Besonderheit kommt es zu sehr wenig bildrauschen, was bei Zusammenfügen der einzelnen Fokusebenen zu einer unübertroffenen Bildschärfe führt. Durch konfokale Weißlicht Mikroskopie ist es möglich Echtfarbenbilder mit Auflösungen aufzunehmen die im maximalen Bereich der optischen Möglichkeiten liegen. Die Tiefe der Fokusebene, sowie die Maximale Laterale und Axiale Auflösung lassen sich für diesen Mikroskop Typ wie in Formel 2.1-10, Formel 2.1-11, Formel 2.1-12 und Formel 2.1-13 berechnen [229-232].

$$d_{min} = \frac{\lambda_0}{NA_{obj.} + NA_{cond.}}$$

$$d_{min} = \frac{\lambda_0}{2 * NA_{obj.}}$$

Formel 2.1-10: Mikroskopie // Laterale Auflösung / Abbe Diffraktionsgrenze [229]

*d<sub>min</sub> = Minimaler lateraler auflösbarer Abstand zwischen zwei Linien [nm]*

*λ<sub>0</sub> = Wellenlänge des Lichts*

*NA<sub>obj.</sub> = Apertur des Objektivs*

*NA<sub>cond.</sub> = Apertur des Kondensors*

*NA<sub>obj.</sub> = NA<sub>cond.</sub>*

$$r_{Airy} \text{ or } d_{Rayleigh} = 0,61 \frac{\lambda_0}{NA_{obj.}}$$

Formel 2.1-11: Mikroskopie // Laterale Auflösung / Airy Diffraktionsgrenze [229] oder Rayleigh Kriterium [232]

*r<sub>Airy</sub> = d<sub>Rayleigh</sub> = Minimaler lateraler auflösbarer Abstand zwischen zwei reflektierenden Punkten [nm]*

*λ<sub>0</sub> = Wellenlänge des Lichts*

*NA<sub>obj.</sub> = Apertur des Objektivs*

$$z_{min} = \frac{2 * \lambda_0 * \eta}{(NA_{obj.})^2}$$

Formel 2.1-12: Mikroskopie // Axiale Auflösung / z-Diffraktionsgrenze [229]

*z<sub>min</sub> = Minimaler axiale auflösbarer Abstand zwischen zwei reflektierenden Punkten [nm]*

*λ<sub>0</sub> = Wellenlänge des Lichts*

*η = Brechungsindex des Objektes*

$$\delta = \frac{1}{4} * (z_{min}^+ - z_{min}^-)$$

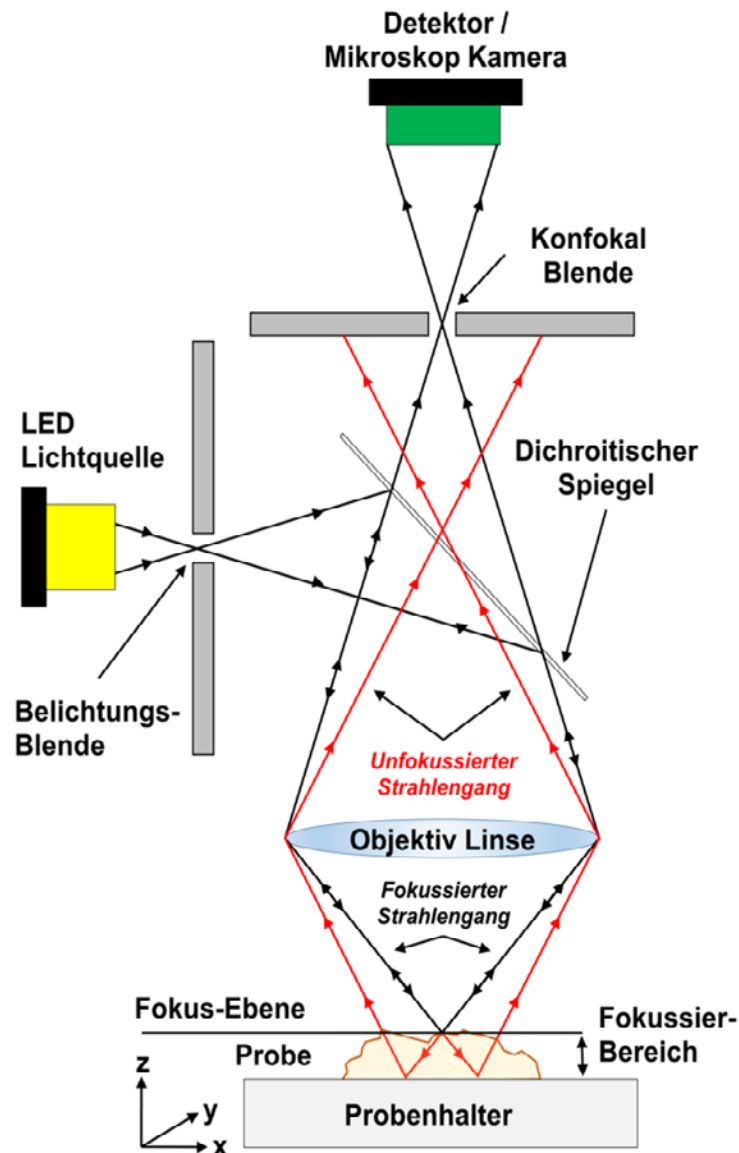
Formel 2.1-13: Mikroskopie // Tiefenschärfe [229]

*δ = Tiefenschärfe [nm]*

*z<sub>min</sub><sup>+</sup> = Erstes axiales Minimum über dem zentralen Maximum [nm]*

*z<sub>min</sub><sup>-</sup> = Erstes axiales Minimum unter dem zentralen Maximum [nm]*

Prinzip der Konfokalen Weisslicht-Mikroskopie



Grafik 2.1-52: Prinzip der konfokalen Weisslichtmikroskopie

2.1.10.2.2 Möglichkeiten, Vorteile und Anwendbarkeit der Konfokal Mikroskopie für Papierkomponenten Analyse

Die Möglichkeiten und Vorteile der Konfokal Mikroskopie im Gegensatz zur konventionellen Mikroskopie sind in Tabelle 2.1-4 aufgeführt. Für unterschiedliche Einsatzzwecke kommen bei heutigen Anwendungen unterschiedliche Ausführungen der Konfokal Mikroskopie zu Einsatz, wobei sich die Konfokale Weißlicht Mikroskopie als vielversprechendste für die Papierkomponenten-Analyse gezeigt hat. Der Vorteil dieser Analyseart ist die Aufnahme von Bildern mit

Echtfarbenwiedergabe und somit der Möglichkeit Papierkomponenten sehr gut zu unterscheiden.

Tabelle 2.1-4: Vorteile Konfokal Mikroskopie vs. Konventionelle Mikroskopie

<b>Vorteile Konfokal Mikroskopie vs. Konventionelle Mikroskopie</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>- Reduzierte Unschärfe durch Reflektionen, Lichtstreuungen aus nicht fokussierten Bereichen</li><li>- Optimiertes Signal-Rausch-Verhältnis</li><li>- Gesteigerte effektive und minimale Auflösung</li><li>- Möglichkeit voluminöse und lichtstreuende Proben zu analysieren (z.B. Papier)</li><li>- Möglichkeit der 3-D Analyse durch x-y-z Mapping</li><li>- Minimiertes Probenausbleichen durch sehr kleinen Belichtungsleck</li></ul>

Um bei echtfarbenwiedergebender Mikroskopie in der Lage zu sein zwischen verschiedenen Substanzen zu unterscheiden ist es von größter Bedeutung, dass diese entweder eine signifikant unterschiedliche Geometrie aufweisen, oder sich durch unterschiedliche Farben und ein unterschiedliches Absorptionsverhalten auszeichnen. Falls die Substanzen dies nicht tun, muss die Substanz von Interesse angefärbt werden, um sie so erkennbar zu machen. Dabei spielen Farbort und Kontrast zum Hintergrund eine entscheidende Rolle [229, 232, 233].

### 2.1.10.3 Anfärben

Falls eine Anfärbung der Substanz von Interesse notwendig ist, kann diese mittels unterschiedlicher Ansätze geschehen. Ein weit verbreiteter Ansatz bei z.B. Zellkomponentenanalysen ist die selektive Anfärbung mit Fluoreszenzfarbstoffen. Dabei lagert sich der Farbstoff auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften an der Substanz von Interesse an und macht sie so kenntlich [228, 234, 235]. Da dies bei ASA nicht möglich wäre, müsste ASA vor der Anwendung eingefärbt werden. Der hierfür verwendete Farbstoff muss die Eigenschaften haben, dass er einen sehr tiefen und signifikanten Farbort auf das ASA überträgt, ohne dabei dessen Eigenschaften zu beeinflussen. Somit soll ASA kenntlich bleiben, aber gleichzeitig nicht in seine Mobilität und in sein Leimungsverhalten verändern.

## 2.2 Diskussion der Ergebnisse

Das folgende Kapitel beschreibt und diskutiert die in diesem Projekt generierten Ergebnisse mit dem Fokus auf eine mögliche Optimierung der Leimungswirkung. Da sich zu Beginn des Projektes herauskristallisiert hat, dass ASA das Leimungsmittel mit dem größten Optimierungspotential ist, wurde der Fokus der praktischen Arbeiten ausschließlich auf ASA gelegt. Im Folgenden wird speziell auf die Entwicklung einer neuartigen Lokalisationsmethode für ASA im Blattverbund eingegangen und deren Ergebnisse zur Wechselwirkungsanalyse herangezogen. In Kombination mit Ergebnissen aus einer generellen Wechselwirkungsanalyse wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels ein neuartiger Optimierungsansatz erarbeitet, welcher vom Labor bis hin zur industriellen Anwendung beschrieben wird.

### 2.2.1 ASA Lokalisation im Blattverbund

Im folgenden Kapitel wird beschrieben, wie im Rahmen dieses Projektes eine Lokalisationsmethode für ASA im Blattverbund erarbeitet wurde. Diese Methode besteht aus den Schritten der Anfärbung, Anwendung, mikroskopischer Analyse und der Auswertung.

#### 2.2.1.1 Anfärbung

Auf Grund der optischen Eigenschaften von ASA muss dieses angefärbt werden um es im Blattverbund kenntlich zu machen. Die wichtigsten Eigenschaften des Farbstoffes für den Anfärbeprozess sind nachfolgend in Tabelle 2.2-1 aufgeführt.

*Tabelle 2.2-1: Benötigte Eigenschaften des ASA-Anfärbefarbstoffs*

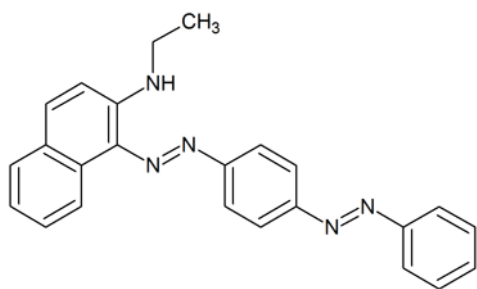
<b>Benötigte Eigenschaften des ASA-Anfärbefarbstoffs</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sehr starke Färbekraft für maximalen Kontrast zur Cellulose</li> <li>- Farbort der nicht zu Verwechslungen mit anderen Papierkomponenten führen kann</li> <li>- Hohe Löslichkeit in ASA ohne die Tendenz zum Entmischen</li> <li>- Keine Reaktion mit ASA (Veresterung, Hydrolyse, etc.)</li> <li>- Keine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des ASA (Viskosität oder Mobilität).</li> <li>- Keinen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit oder die Leimungsleistung von ASA</li> <li>- Keine Wasser- oder Cellulose Affinität</li> </ul>

2.2.1.1.1 Farbstoffauswahl

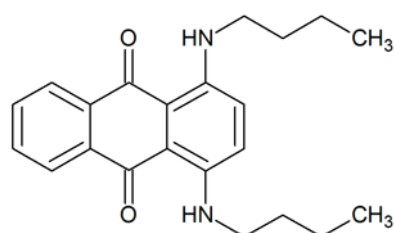
Um die oben beschriebenen Voraussetzungen zu treffen, wurden Farbstoffe gesucht, welche ein Molgewicht in der Region von ASA haben ( $M_{ASA\ C18} = 351\text{ g}$ ), über einen Tensid artigen Aufbau verfügen, so wenig wie möglich Reaktive Gruppen besitzen und einen sehr tiefen Farbort erzeugen. Gleichzeitig war es noch wichtig, dass der Farbstoff einen Schmelzpunkt über prozesstypischer Temperaturen haben sollte, umso sicherzustellen, dass dieser in ASA gelöst und nicht geschmolzen ist. Tabelle 2.2-2 und Grafik 2.2-1 führen die Eigenschaften, sowie die Strukturen des ausgewählten Farbstoffe auf.

Tabelle 2.2-2: Farbstoffspezifikationen

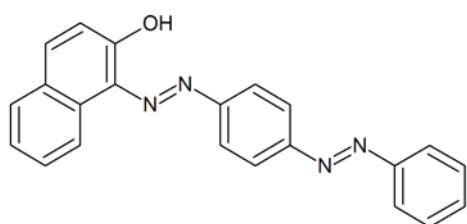
Farbstoff	IUPAC-Name - Formel -	Mol Gewicht	Reaktive Gruppen	Schmelz- Punkt
<b>Sudan Rot 7B</b> [236]	N-ethyl-1-((4-phenyldiazenyl-phenyl)diazenyl)naphthalen-2-amine - $C_{24}H_{21}N_5$ -	379g	1 x sec. Amin	130 °C
<b>Sudan Blau II</b> [237]	1.4-bis(butylamino)anthracene-9, 10-dion - $C_{22}H_{26}N_2O_2$ -	350g	2 x sec. Amine	105 °C
<b>Sudan Rot III</b> [238]	1-(4-(phenyldiazenyl)phenyl)- azonaphthalen-2-ol - $C_{22}H_{16}N_4O$ -	352g	1 x Hydroxyl	199 °C
<b>Sudan Schwarz B</b> [239]	(2.2-dimethyl-1.3-dihydroperimidin-6-yl) -(4-phenylazo-1-naphthyl)diazene - $C_{29}H_{24}N_6$ -	458g	2 x sec. Amine	120 °C
<b>Nil Rot</b> [240]	9-diethylamino-5- benzo[ $\alpha$ ]phenoxazinone - $C_{20}H_{18}N_2O_2$ -	318g	keine	205 °C



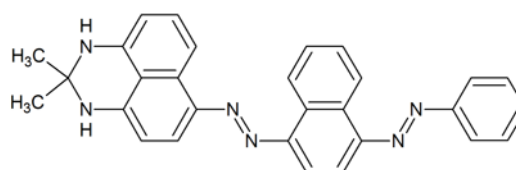
Sudan Rot 7B



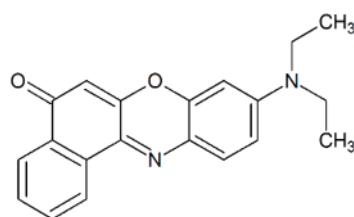
Sudan Blau II



Sudan Rot III



Sudan Schwarz B



Nile Rot

Grafik 2.2-1: Auswahl der Anfärbefarbstoffe

#### 2.2.1.1.2 Evaluierung der ASA/Farbstoff Gemische

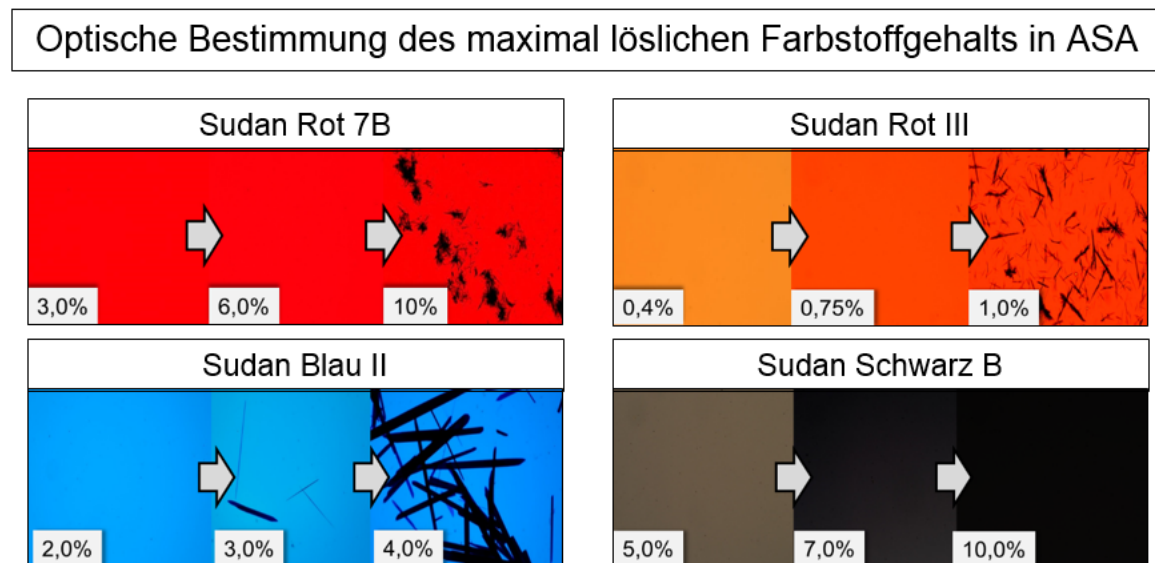
Nach der Auswahl der theoretischen Farbstoffe für die Anfärbung des ASA galt es herauszufinden, wie sich Farbstoff und ASA am besten Mischen lassen, wo die höchste Farbstoff Löslichkeit liegt und ob mögliche Reaktionen zwischen ASA und den Farbstoffen auftreten.

Als optimales Mischverfahren wurde ein Einrühren des Farbstoffs unter Luftausschluss bei 70 °C elaboriert. Nach dem erfolgreichen Lösen wurde die Mischung für 10 Minuten bei 70 °C gehalten und anschließend vor der Analyse für 24 Stunden bei 10 °C in im Kühlschrank gelagert.

##### 2.2.1.1.2.1 Maximale Farbstoff Löslichkeit in ASA

Da die optimale Erfassbarkeit des angefärbten ASA stark von der Tiefe des Farbortes und des dadurch erzeugten Kontrast abhängt, galt es zu erarbeiten wie hoch die maximale Löslichkeit der Farbstoffe in ASA liegt. Hierfür wurden die

hergestellten Mischungen mittels konventioneller Mikroskopie auf Entmischung und Kristallisationen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Grafik 2.2-2 aufgeführt.



Grafik 2.2-2: Optische Bestimmung des maximal löslichen Farbstoffgehalts Sudan Rot 7B, Sudan Rot III, Sudan Blau II, Sudan Schwarz B

Der maximal lösliche Nil Rot Gehalt wurde im Rahmen dieser Versuche nicht ermittelt, da von diesem nur weniger als 1% zur Anfärbung notwendig sind. Tabelle 2.2-3 zeigt die maximal löslichen Farbstoffkonzentrationen, wobei für die Versuche nur 2/3 dieser verwendet wurden, um so Rekristallisation und Entmischung vorzubeugen.

Tabelle 2.2-3: Maximal löslicher Farbstoffgehalt

	Sudan Rot 7B	Sudan Blau II	Sudan Rot III	Sudan Schwarz B	Nil Rot
<b>Maximal lösliche Konzentration</b>	7.5%	2.5%	0.75%	10%*	k.A.**
<b>Versuchskonzentration</b>	5%	1.67%	0.5%	6.67%	0.1%

\* eine Betrachtung über 10% Sudan Schwarz B war auf Grund totaler Extinktion nicht möglich

\*\* wurde nicht ermittelt, da nicht von Bedeutung

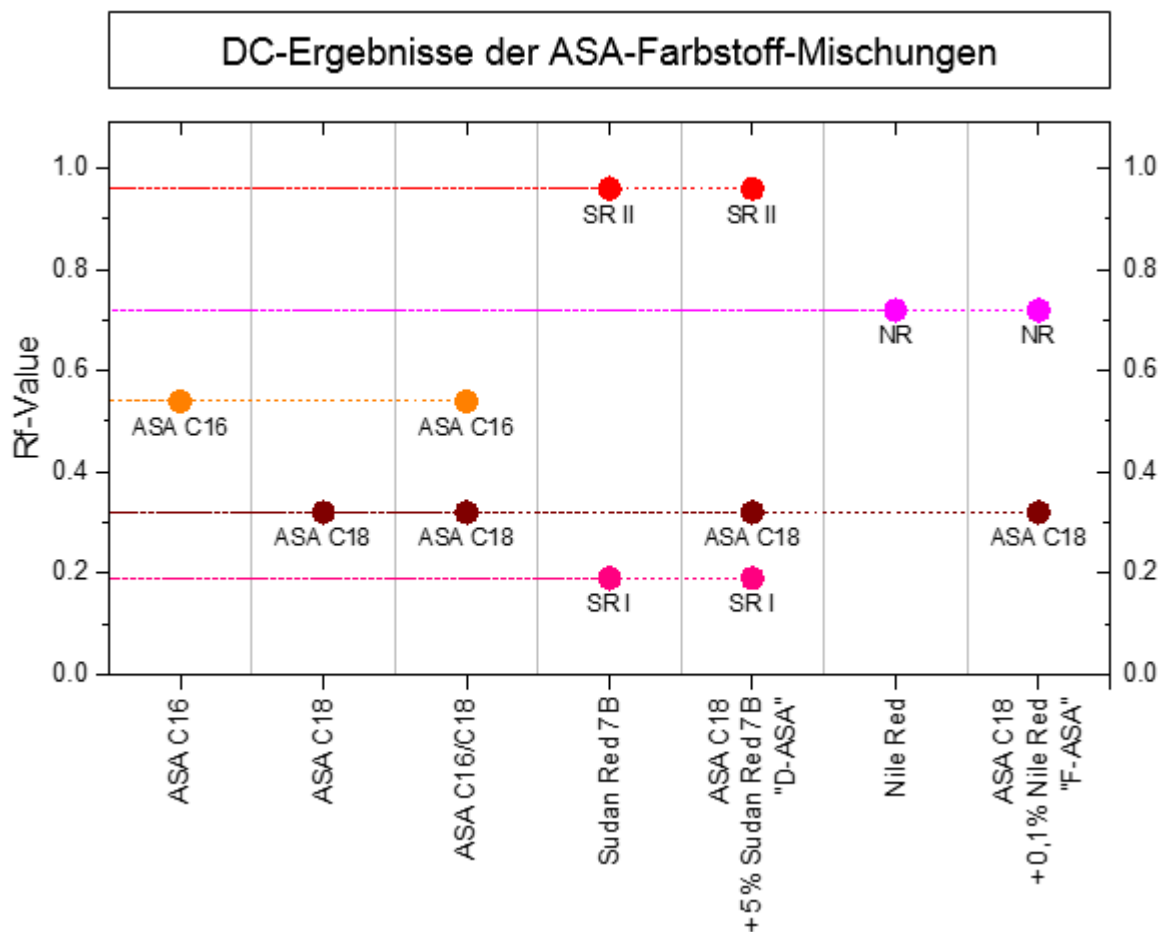
Die Ergebnisse dieser Versuche haben gezeigt, dass der Farbstoff Sudan Rot 7B die zu favorisierende Substanz zum Anfärben von ASA ist. Zusätzlich zur hohen Löslichkeit in ASA ist der rote Farbort zu favorisieren, da dieser im



komplementären Bereich zu der während der Mikroskopie grünlich-blau schimmernden Cellulose.

#### 2.2.1.1.2.2 Dünnschichtchromatographie

Ein erster Schritt um die ASA Farbstoffmischungen auf mögliche Reaktionsprodukte zu untersuchen wurde mittels Dünnschichtchromatographie durchgeführt. Hierbei wurde ASA in C16, C18 und C16+C18 Konfiguration, die Farbstoffe Sudan Rot 7B und Nil Rot, sowie die Farbstoff ASA Gemische untersucht. Durch eingebettete, hier nicht aufgeführte Versuche wurde ermittelt, dass sich ein 1/1 Gemisch aus Toluol und Ethylacetat am besten für die Gewünschte Separation eignet. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Grafik 2.2-3 aufgeführt.

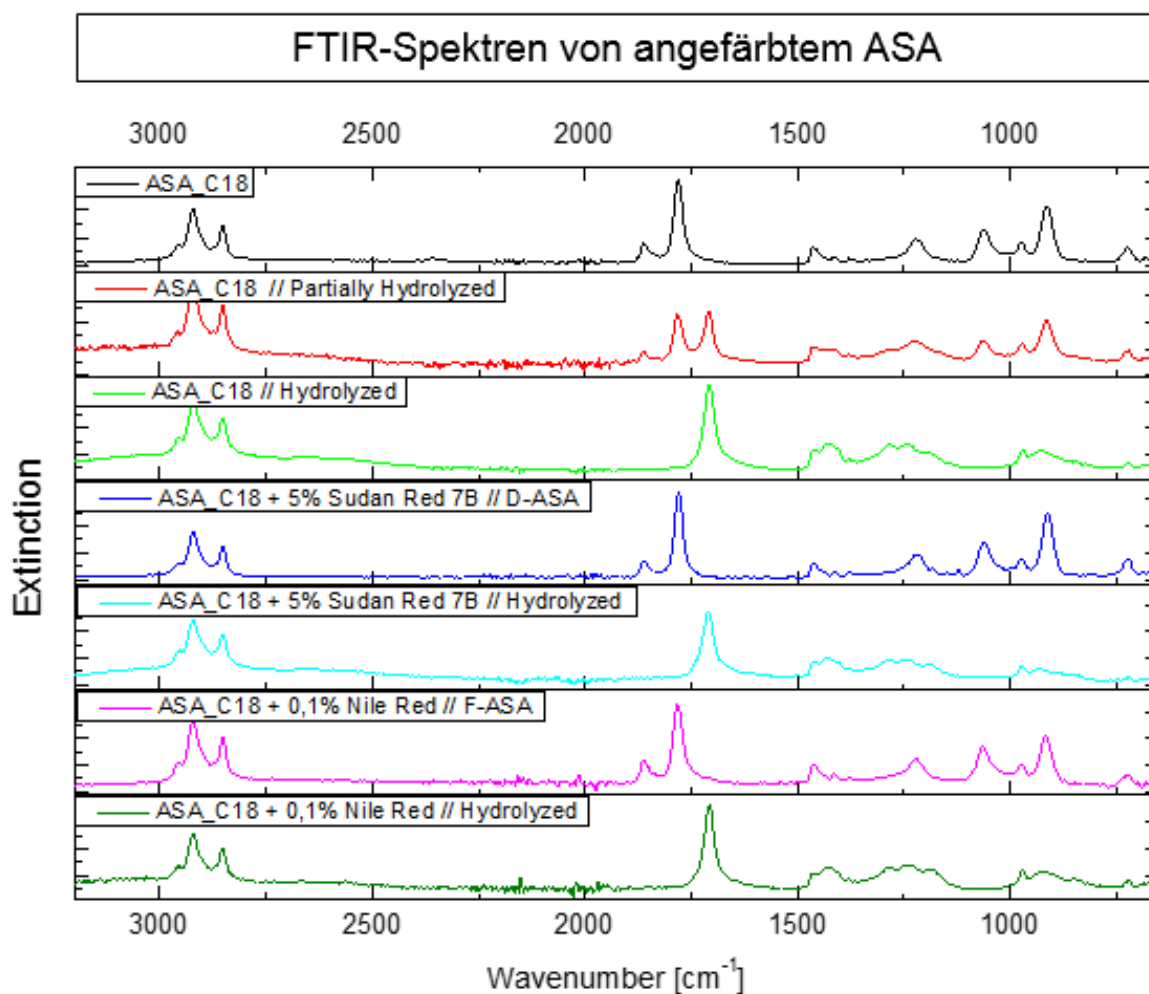


Grafik 2.2-3: DC Ergebnisse der Farbstoff ASA Separation

Auf Basis dieser Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass sich keine Reaktionsprodukte zwischen ASA und den Farbstoffen bilden.

### 2.2.1.1.2.3 FTIR-Spektroskopie

Um die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie zu verifizieren, wurden weitergehende Versuche mittels FTIR-Spektroskopie durchgeführt. Bei dieser Analyse wurde zusätzlich noch das C18 ASA Hydrolysat, sowie die Hydrolysate der ASA Farbstoff Mischungen hinzugezogen. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Grafik 2.2-4 aufgeführt. Hierbei wird deutlich, dass sich keine zusätzlichen und ASA untypischen Peaks zeigen, was im Umkehrschluss zur Bestätigung führt, dass keine unerwünschten Reaktionen zwischen ASA und den Farbstoffen auftreten.

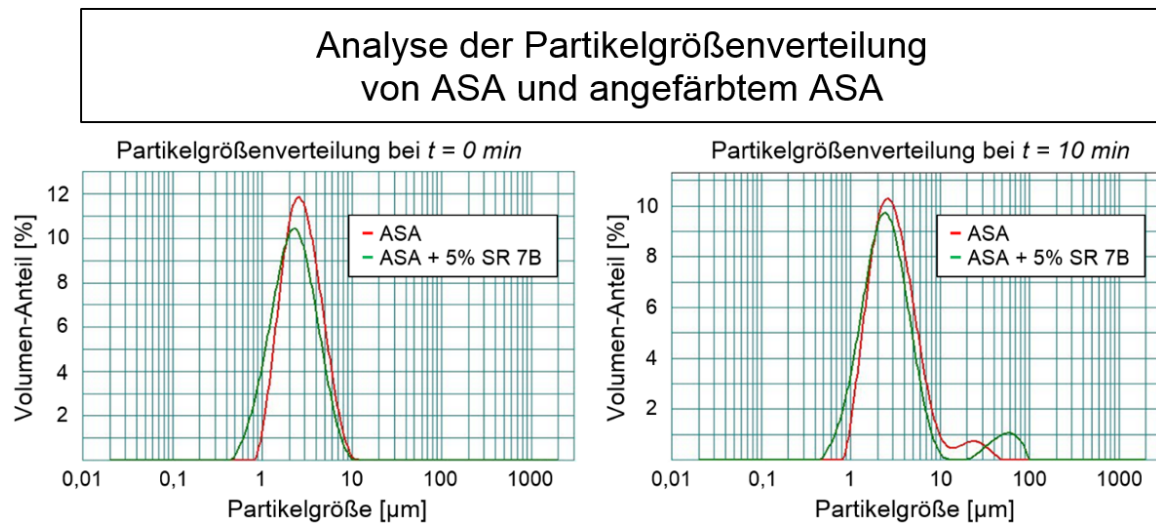


Grafik 2.2-4: FTIR-Spektren von ASA und angefärbtem ASA

### 2.2.1.2 Evaluation der D-ASA Emulsion

Ein weiterer Schritt zur Überprüfung des ASA-Farbstoffgemisches in Richtung finale Anwendbarkeit, war die Analyse der Emulsionen von angefärbtem und nicht angefärbtem ASA. Hierfür wurden die beiden ASA Typen über den

Standardprozess emulgiert und anschließend mittel Partikelgrößenmessung vermessen. Die Ergebnisse der Messungen nach jeweils 0 und 10 Minuten sind in Grafik 2.2-5 [20] aufgeführt.

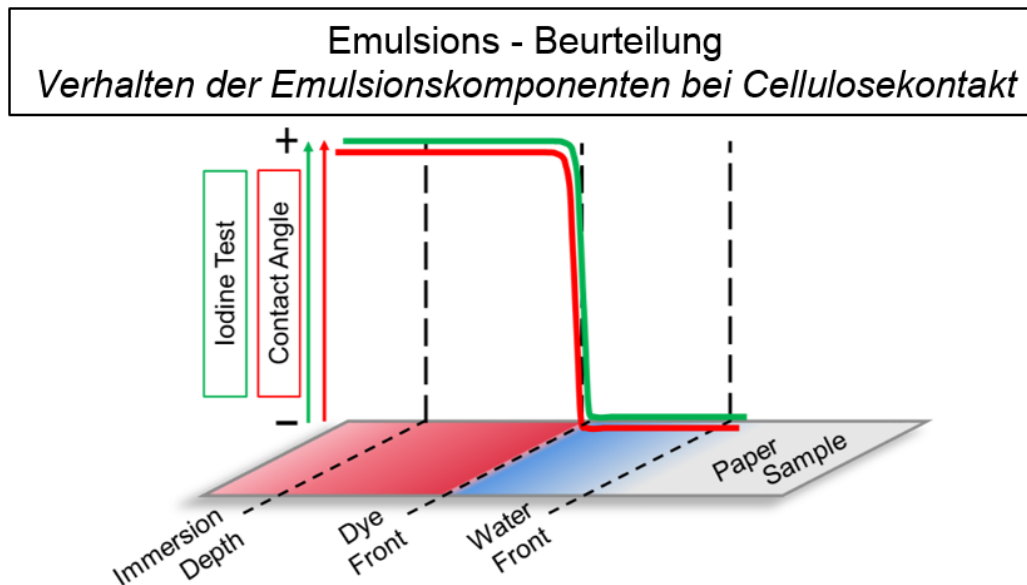


Grafik 2.2-5: Einfluss der Anfärbung auf die Partikelgrößenverteilung nach 0 min und 10 min [20]

Im Rahmen dieser Analysen hat sich gezeigt, dass sich das angefärbte ASA nahezu identisch wie das nicht angefärbte verhält und somit im Rahmen der Emulgierung keine Einschränkungen zu erwarten sind.

### 2.2.1.3 Papierchromatographie der D-ASA und F-ASA Mischungen

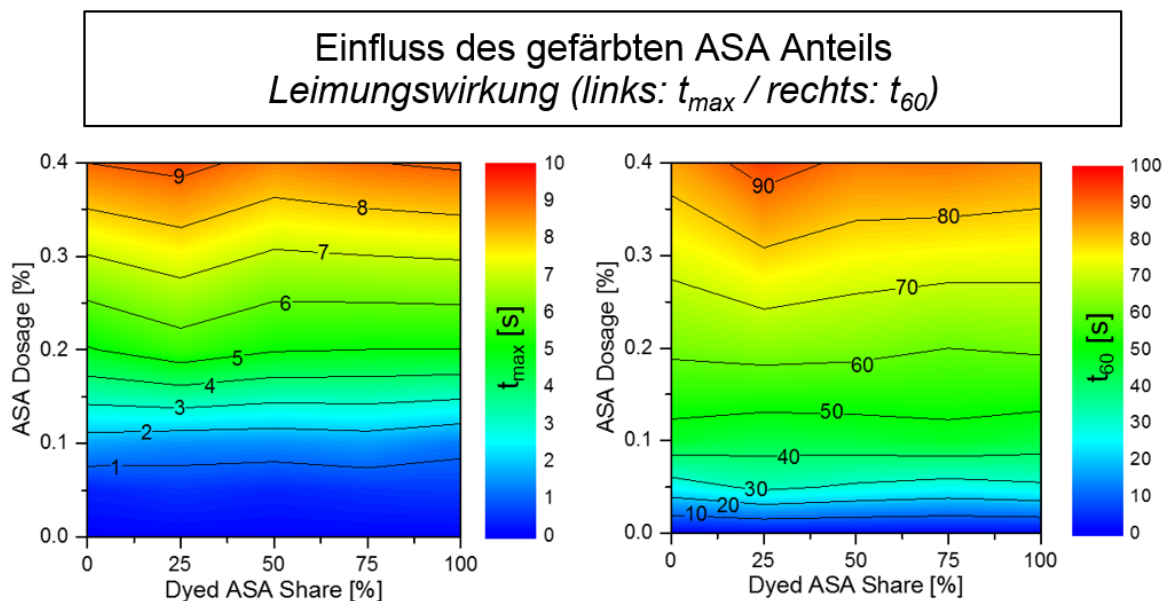
Um zu untersuchen, ob sich der Farbstoff während des Kontaktes mit Cellulose von ASA trennt, wurde ein Papierchromatographie Versuch zur Trennung der Emulsionskomponenten durchgeführt. Hierfür wurde eine 400 g/m<sup>2</sup> Probe des Idealstoffsystems in eine 0,2%ige ASA Emulsionen gestellt. Zur Analyse wurden die Distanzen betrachtet, die die einzelnen Komponenten in einer gewissen Zeit in der Papierprobe gewandert sind. Die Ergebnisse des Versuchs mit D-ASA sind in Grafik 2.2-6 [20] aufgeführt. Bei diesem Ansatz konnte gezeigt werden, dass ASA, Stärke und Farbstoff während dieser Separation zusammen bleiben. Die Anwesenheit von ASA wurde mittels Randwinkeltest (positive Leimungswirkung) die von Stärke über einen Jod-Stärke Test (violette Reaktion bei Anwesenheit von Stärke) und die von Sudan Rot 7B über die rote Farbe bestimmt.



Grafik 2.2-6: Emulsionsanalyse – Verhalten der Emulsionskomponenten bei Kontakt mit Cellulose [20]

Diese Versuche haben gezeigt, dass sowohl Nil Rot, als auch Sudan Rot 7B während des Kontaktes mit Cellulose nicht vom ASA getrennt werden.

#### 2.2.1.4 Ermittlung der Leimungseffizienz von D-ASA im Vergleich zu ASA



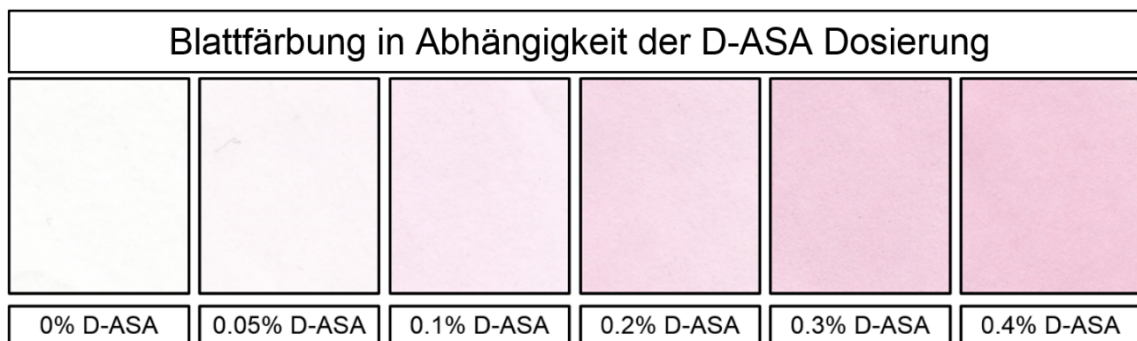
Grafik 2.2-7: Einfluss des D-ASA Gehaltes auf die Leimungswirkung.

Der finale Schritt zur Verifizierung der Anwendbarkeit der ASA Farbstoffgemische als vollwertige Leimungsmittel war die Ermittlung derer Leimungswirkung. Hierfür wurde der Anteil an angefärbtem ASA von 0% bis 100% in 25%-Schritten variiert, wobei die Leimungswirkung bei ASA Dosierungen von 0% - 0,4% ermittelt wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Grafik 2.1-8 dargestellt. Diese zeigen, dass weder die Oberflächenhydrophobizität ( $t_{max}$ ) noch die des Substrates ( $t_{60}$ ) durch eine Erhöhung des D-ASA Gehalts negativ oder positive beeinflusst werden.

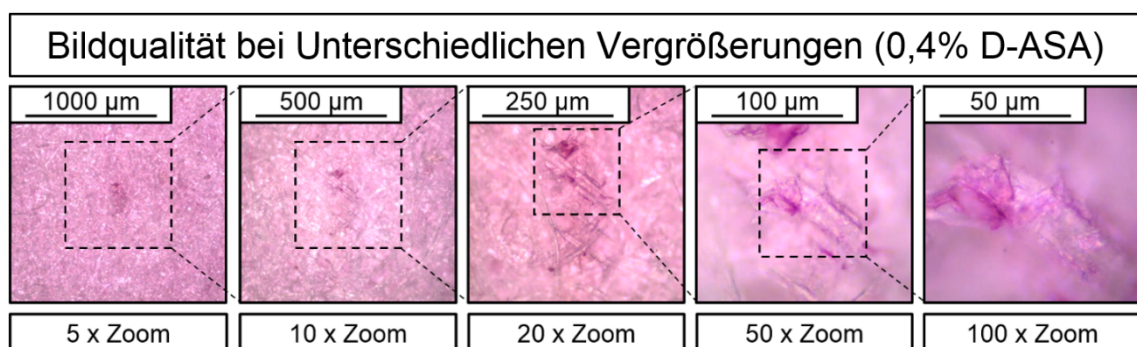
### 2.2.1.5 Die ASA Lokalisations-Methode

Die mit D-ASA geleimten Proben zeigten zunächst eine sehr homogene Farbigkeit, welche über die Zunahme der Dosiermenge von leicht rosa bis zu tiefem pink variiert (Grafik 2.2-8).



Grafik 2.2-8: Farbort in Abhängigkeit zur D-ASA Dosierung

Da das Verteilungsverhalten des ASA auf den ersten Eindruck augenscheinlich sehr homogen wirkte, galt es in einem weiteren Schritt mittel konfokaler Auflichtmikroskopie das Verteilungsverhalten unter unterschiedlichen Vergrößerungsraten zu analysieren. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-9 aufgeführt.



Grafik 2.2-9: Bildqualität in Abhängigkeit der Vergrößerung (0,4% D-ASA)

Bei Betrachtung dieser wird deutlich, dass das Verteilungsverhalten im mikroskopischen Maßstab deutlich heterogener ist als zunächst angenommen. Nur durch die Verwendung von 100-fachem optischem Zoom ist es möglich Agglomerationen des ASA mit Größen unter  $1 \mu m^2$  zu erkennen. Aus diesem

Grund wurde für weitere Analysen zur Gewährung höchster Genauigkeit stets mit 100-facher Vergrößerung gearbeitet.

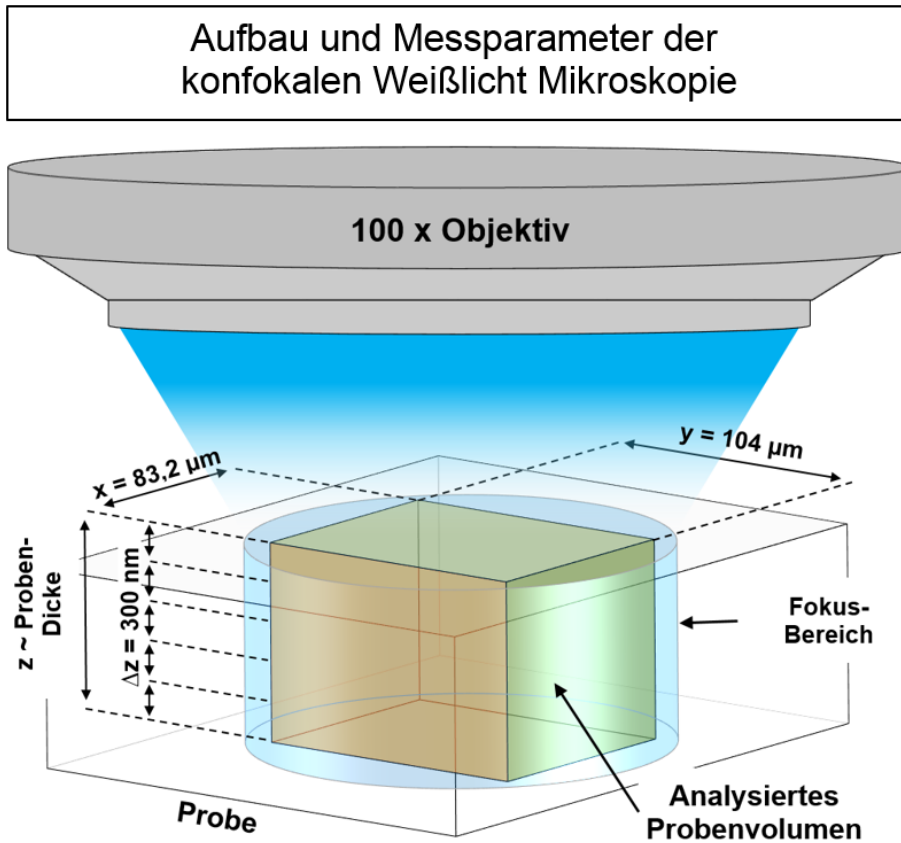
#### 2.2.1.5.1 Die Korrelation zwischen ASA Verteilung und Agglomeration

Die ersten Erkenntnisse zum Verteilungsverhalten des ASA zeigten, dass ein verwertbarer Weg zur Bestimmung und Bezifferung diese Verteilung in der Analyse der erkenntlichen Agglomerate liegt. Als Agglomerate sind hierbei Regionen im Blatt zu bezeichnen, welche sich durch eine hohe lokale ASA Konzentration auszeichnen und somit während der Mikroskopie als Stellen mit tieferer Färbung als die Umgebung wahrgenommen werden können. Somit ist die Erfassung dieser Agglomerate eine indirekte Bestimmung des Verteilungsverhaltens. Dies bedeutet, dass umso besser das ASA verteilt ist, umso weniger gibt es Stellen mit hoher lokaler ASA Konzentration und somit auch weniger erkennbare Stellen mit tiefer Färbung. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass eine ungleichmäßige Verteilung zu vielen Stellen mit unterschiedlicher Färbung führen würde und somit viele Agglomerate erkenntlich wären.

#### 2.2.1.5.2 Messeinstellungen

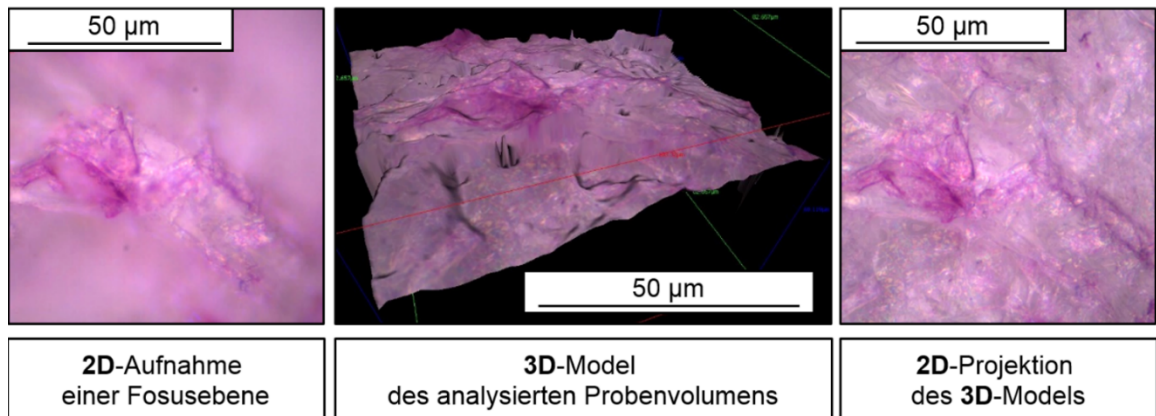
Obwohl in Grafik 2.2-9 ein deutlich heterogenes Verteilungsverhalten erkannt werden kann, dürfen diese noch nicht als Abbildung der Realität gewertet werden, da diese nur eine Fokusebene der Probe darstellen. Um dieses Problem zu kompensieren wurden die Vorzüge der konfokalen Weißlichtmikroskopie mit den Möglichkeiten der 3-D Darstellung implementiert. Das dabei verwendete Mikroskop war Infinite Focus G3 vom Hersteller Alicona GmbH. Die mikroskop-spezifischen Details sind in Kapitel 2.3.1.2.1 aufgeführt. Die generellen Messspezifikationen dieses Mikroskops sind in Grafik 2.2-10 [192] dargestellt.

Diese zeigt, dass die lateralen Dimensionen der aufgenommenen Bilder bei  $83.2 \mu\text{m} \times 104 \mu\text{m}$  lag. Die vertikale Dimension wurde über den höchsten und niedrigsten fokussierbaren Probestrich definiert, wobei in diesem alle  $300 \text{ nm}$  ein Einzelbild aufgenommen wurde. Dies bedeutet, dass bei einer Probendicke von  $150 \mu\text{m}$  500 Einzelbilder je Messpunkt aufgenommen wurden. Diese werden in einem anschließenden Schritt von der Software des Mikroskops zu einer 3-D zusammengesetzt, wobei dieses zur weiteren Analyse in eine 2-D Draufsicht Variante umgewandelt wird (Grafik 2.2-11)



Grafik 2.2-10: Aufbau und Messparameter der Konfokalen Weisslichtmikroskopie [192]

**Vorteile der 3D-Bilderfassung  
0,4% D-ASA, Stelle mit starker Agglomeration**



Grafik 2.2-11: Vorteile der 3-D Bilderfassung (0,4% D-ASA, Stelle mit deutlichen Agglomeraten)

**2.2.1.5.3 Automatisierte Lokalisation**

Auf Basis einer im Zwischenschritt und hier nicht aufgeführten manuellen Lokalisationsmethode zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens wurde im Rahmen dieses Projektes ein automatisiertes Verfahren zur Bebilderung und

anschließenden Analyse entwickelt. Die Spezifikationen dieses Verfahrens sind nachstehend aufgeführt.

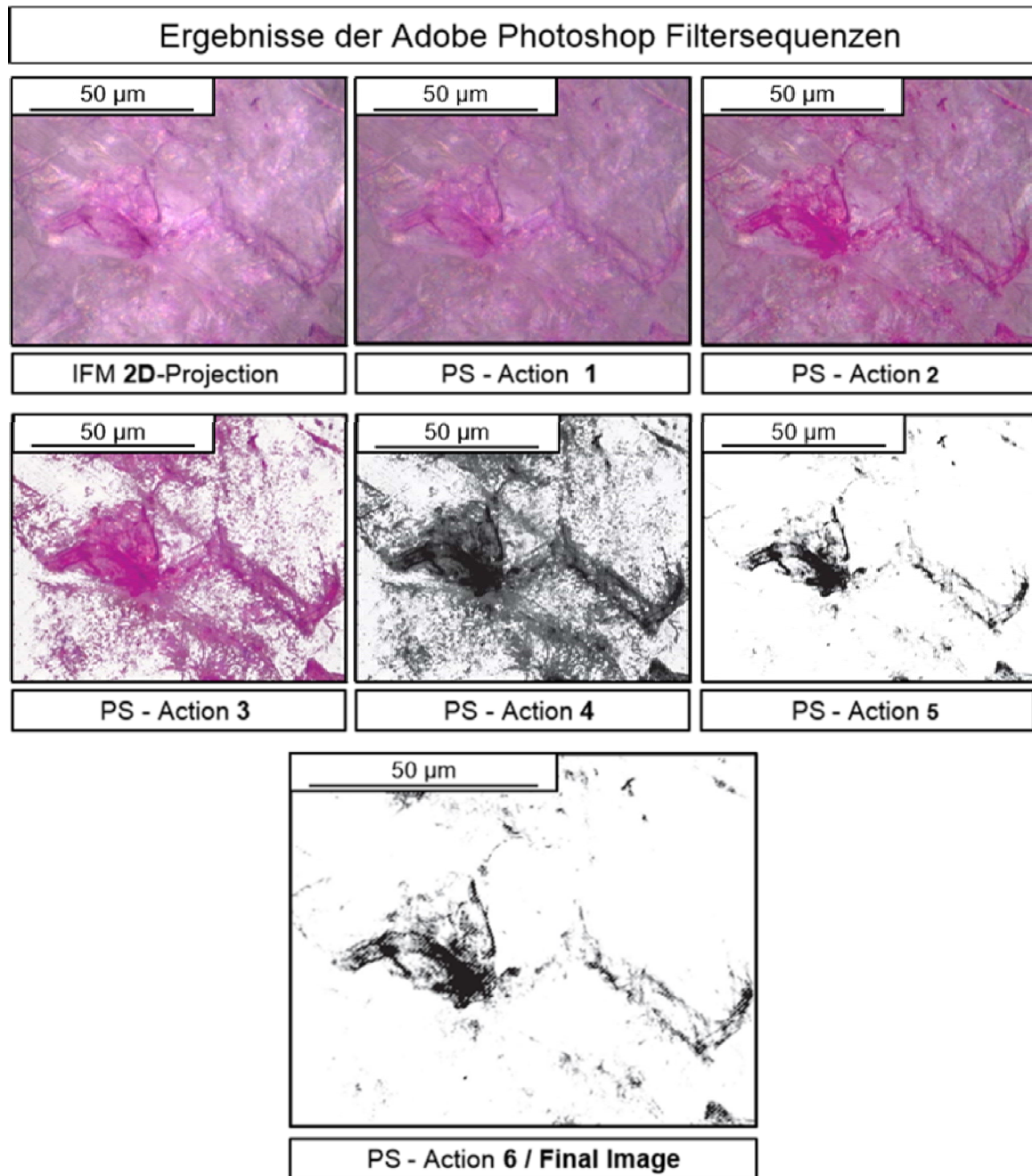
### 2.2.1.5.3.1 Automatisierte Lokalisation / Mikroskopie Einstellungen

Mittels der Software des Alicona IF-G3 wurde zunächst ein Vermessungsskript erstellt, welches es ermöglicht, dass das Mikroskop eigenständig mehrere Proben zu Vermessen. Die detaillierten Spezifikationen des erstellten Skriptes sind in Tabelle 2.3-6 aufgeführt, wobei sich die Einzelschritte wie folgt gliedern. Das Mikroskop kann bis zu sechs unterschiedliche Proben vermessen. Jede Einzelprobe mit der Größe von 35 mm x 35 mm wird mit 100-facher Vergrößerung vermessen. Hierbei werden die Einstellungen aus Kapitel 2.3.1.2.1 angewandt. Die Fokussierung der maximal fokussierbaren Bereiche wird hierbei über einen Autofokus Schritt bestimmt. Bei Verwendung dieses Skriptes werden von jeder Probe an 12 willkürlich gewählten Stellen 3-D Grafiken aufgenommen, welche aus 833 Einzelbildern bestehen (Scan Höhe 250 µm und 300 nm vertikale Auflösung). Die Vorteile der Verwendung dieses Skriptes ist die autonome Aufnahme der Proben bei gleichzeitiger hoher optischer Bilddichte und robuster statistischer Wiedergabe. Somit werden für sechs Proben, die an jeweils 12 Stellen 833 Mal bebildert werden nur ca. 3,25 Stunden benötigt. Die aufgenommenen Bilder während dieses Schrittes werden von der Software autonom als 3-D Grafiken und deren 2-D Projektionen (.tiff) gespeichert.

### 2.2.1.5.3.2 Automatisierte Lokalisation / Bildverarbeitung

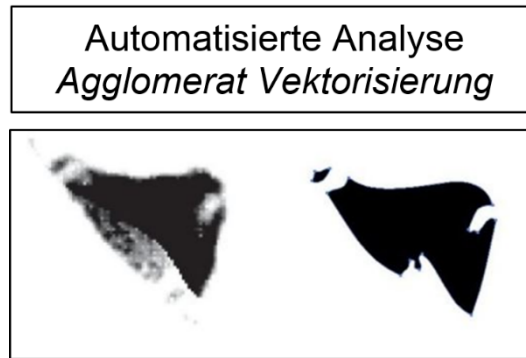
Der zweite Schritt der Automatisierten Analyse basiert auf zwei individuellen Bildbearbeitungsschritten. Der erste dieser Schritte ist die Isolation der Agglomerate mittels Adobe Photoshop (PS). Der zweite, basierend auf Adobe Illustrator (AI), dient der Erfassung der Einzelagglomerate und somit der statistischen Auswertung. Der erste Schritt, welcher auf 136 individuell erstellten Filtersequenzen beruht ist in Grafik 2.2-12 visualisiert. Die Details der Filtersequenzen sind in Kapitel 2.3.1.2.2.1 aufgeführt. Während dieses Schrittes werden die Agglomerate erkannt, vom Hintergrund isoliert und final als schwarze Flächen vor weißem Hintergrund dargestellt.





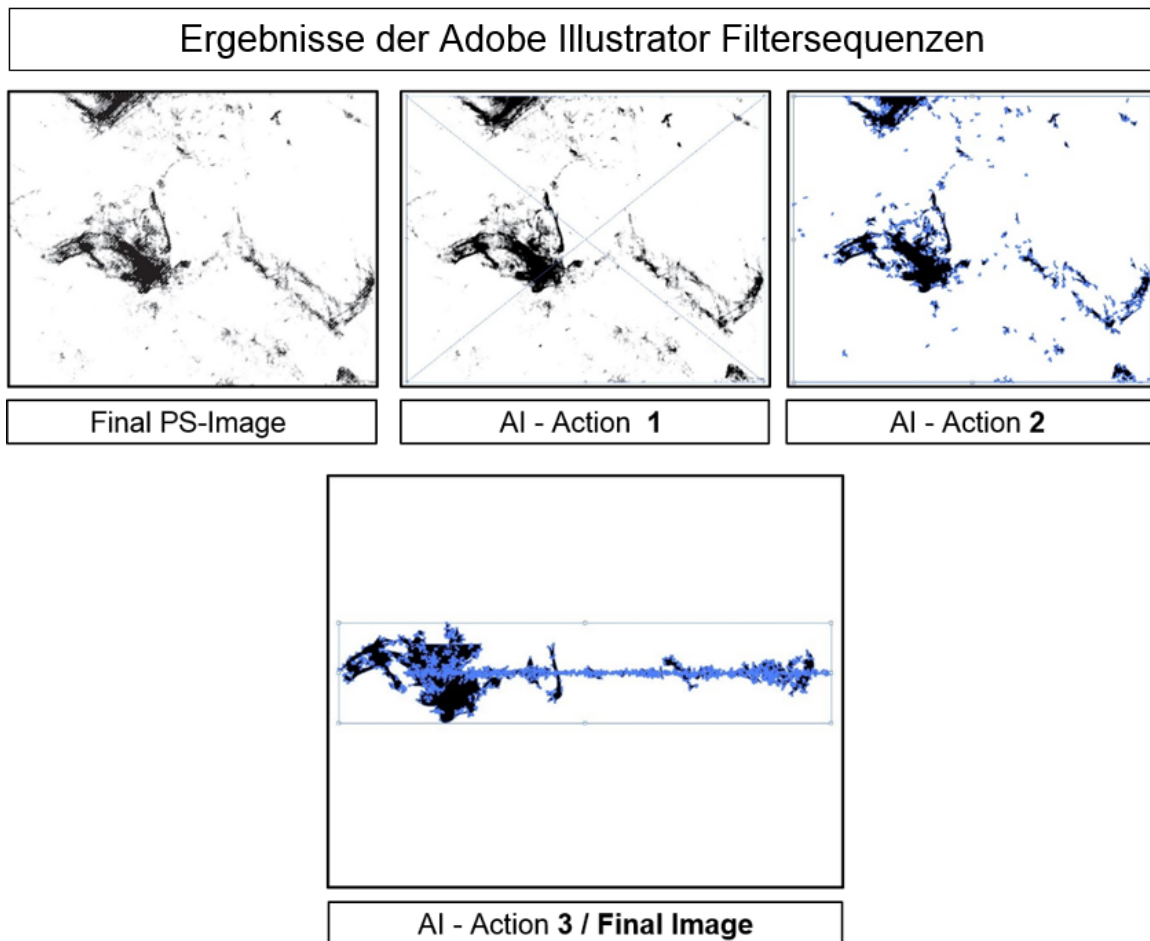
Grafik 2.2-12: Ergebnisse der Adobe Photoshop Filtersequenzen

Der zweite Schritt, welcher mit AI durchgeführt wird und detailliert in Kapitel 2.3.1.2.2.2 beschrieben wird, basiert auf der Vektorisierung der Einzelagglomerate (Grafik 2.2-13), einer anschließenden Erfassung der Anzahl, Fläche und Durchschnittsgröße.



*Grafik 2.2-13: Automatisierte Lokalisation /  
Vektorisierungs-Details*

Die Details des drei stufigen Vektorisierungsschrittes sind in Grafik 2.2-14 visualisiert. Die Ergebniskategorien dieses Analyseschrittes sind nachfolgend aufgeführt (Tabelle 2.2-4).



*Grafik 2.2-14: Ergebnisse der Adobe Illustrator Filtersequenzen*

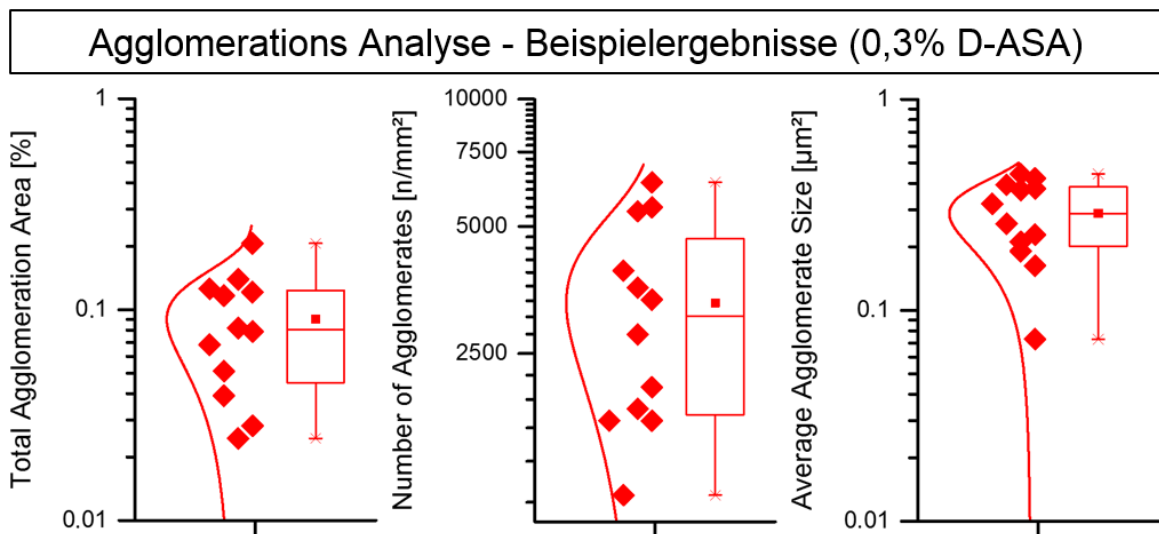
Tabelle 2.2-4: Ergebniskategorien der Automatisierten Lokalisations-Methode

Kategorie	Abkürzung	Einheit
<b>Gesamt Agglomerationsfläche</b>	Aggl_A	[%]
<b>Anzahl der Agglomerate</b>	Aggl_N	[n/mm <sup>2</sup> ]
<b>Durchschnittliche Agglomeratgröße</b>	Aggl_AV	[μm <sup>2</sup> ]

#### 2.2.1.5.4 Ergebnisinterpretation und Bespielergebnisse

Wie die in den vorherigen Kapiteln dargestellten Grafiken zeigten, kann das Verteilungsverhalten der ASA Agglomerate nicht als homogen betrachtet werden. Aus diesem Grund wurden für die Analyse stets 12 individuelle, randomisierte Aufnahmen der Einzelproben erstellt. Grafik 2.2-15 visualisiert das typische Verteilungsverhalten der erfassten Werte.

Typische Größen der gemessenen Werte liegen hierbei für moderat geleimte Proben für Aggl\_A bei ~ 0,1%, für Aggl\_N bei 1000-5000 n/mm<sup>2</sup> und für Aggl\_AV bei 0,2-1 μm<sup>2</sup>. Da dieses Verhalten noch heterogener ausfiel, als zunächst angenommen, war es von großem Interesse dieses statistisch zu erfassen.



Grafik 2.2-15: Agglomerationsanalyse – Beispielergebnisse (0,3% D-ASA)

#### 2.2.1.5.5 Reproduzierbarkeit

Um zu bestätigen, dass das weite Verteilungsverhalten der erfassten Agglomerationswerte nicht auf einer unzureichenden Messmethodik beruht, sondern auf dem tatsächlichen Verteilungsverhalten, wurde eine Reihe Reproduzierbarkeitsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind visuell in Grafik 2.2-16 dargestellt. Für die Analyse wurde eine Probe (0,3%

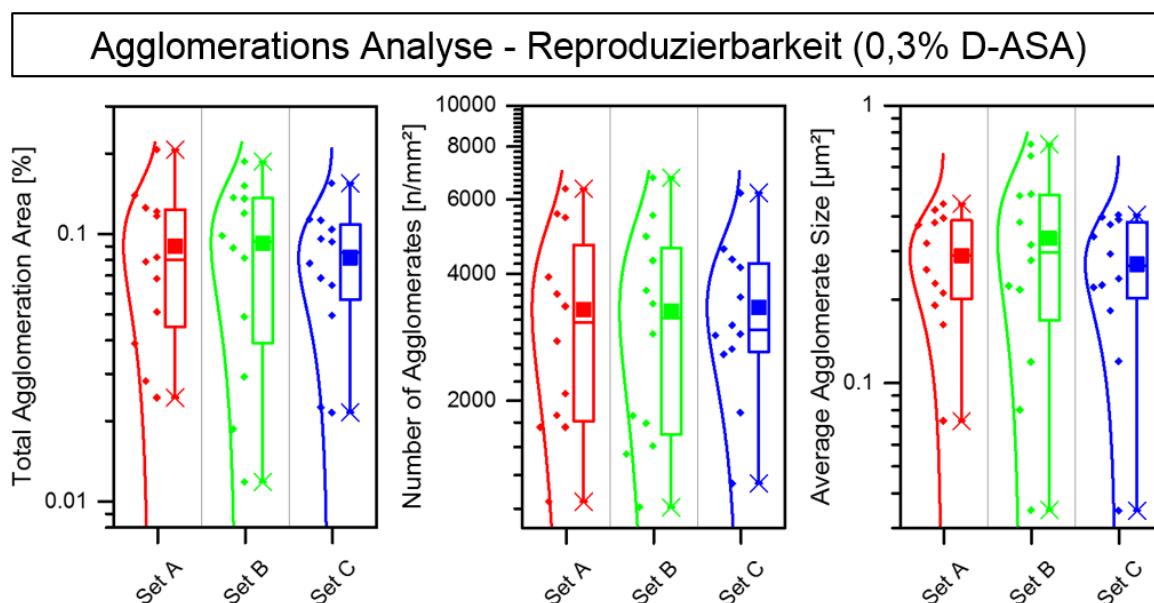
D-ASA) jeweils 3 Mal im automatisierten Modus vermessen und anschließend die Ergebnisse verglichen.

Aus diesem Versuch ergab sich die nachstehend aufgeführten Variationskoeffizienten der Median- und Durchschnittswerte (Tabelle 2.2-5.).

Tabelle 2.2-5: Variationskoeffizienten der Reproduzierbarkeitsversuche

<b>Gesamt Agglomerationsfläche [%]</b>			
<b>Durchschnitt</b>	+/- 6.4%	<b>Median</b>	+/- 7.67%
<b>Anzahl der Agglomerate [n/mm<sup>2</sup>]</b>			
<b>Durchschnitt</b>	+/- 0.93%	<b>Median</b>	+/- 3.14%
<b>Durchschnittliche Agglomeratgröße [µm<sup>2</sup>]</b>			
<b>Durchschnitt</b>	+/- 11.16%	<b>Median</b>	+/- 5.7%

Die im Rahmen der Reproduzierbarkeitsanalyse generierten Werte legen dar, dass die entwickelte Methode in der Lage ist das Verteilungsverhalten reproduzierbar widerzuspiegeln und somit für weitere Versuche implementiert werden kann.

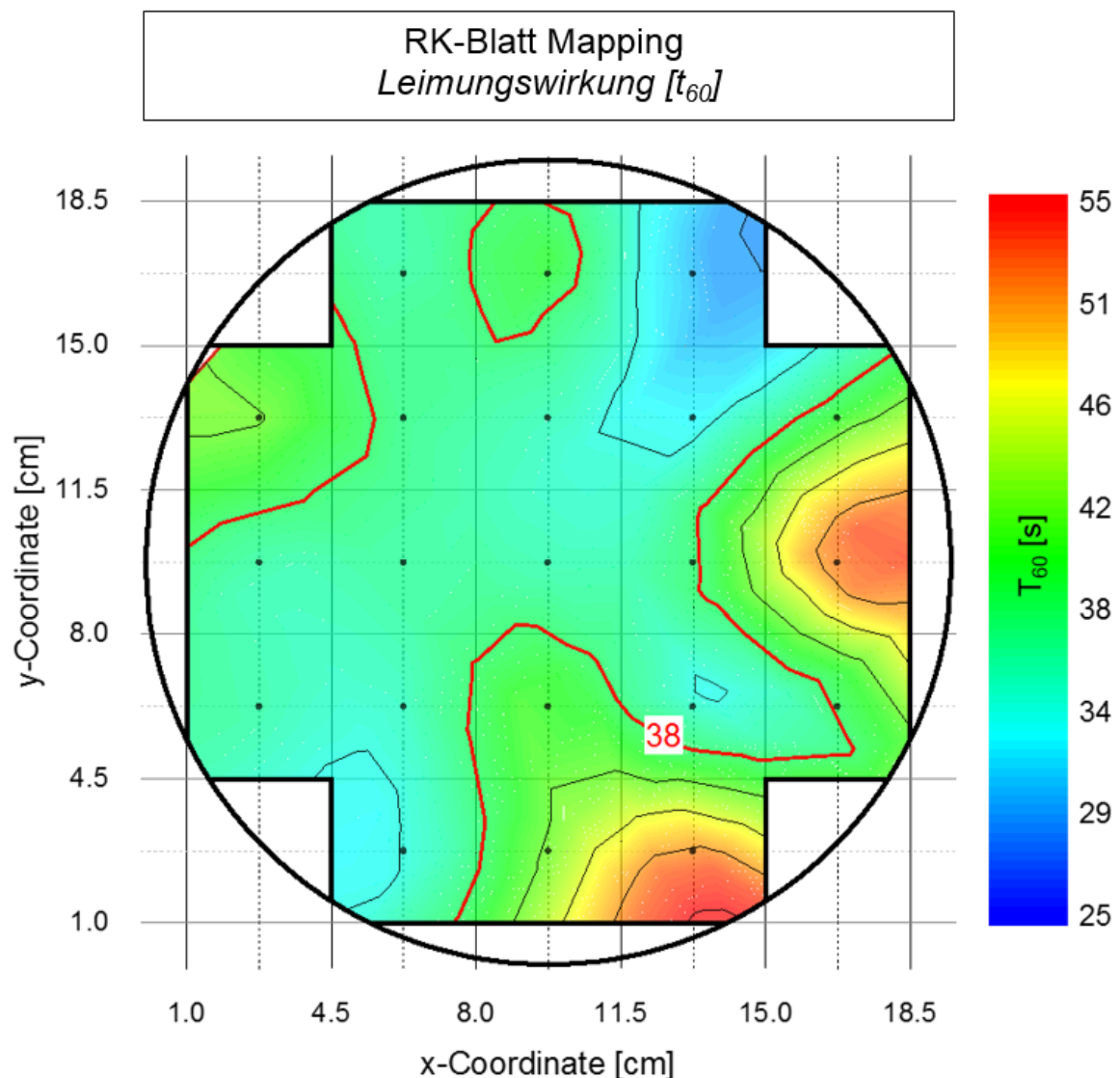


Grafik 2.2-16: Agglomerat Analyse – Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsanalyse (0,3% D-ASA)

### 2.2.1.6 RK-Blatt Mapping Versuche

Während erster Analysen zum Vergleich der Leimungswirkung mit dem Agglomerationsverhalten hat sich gezeigt, dass bei gleicher Leimungsmittelmenge und unveränderten Stoffbedingungen eine geringere Agglomerationsfläche zu einer optimierten Leimungswirkung führt. Auf Basis dieser Erkenntnis wurde der

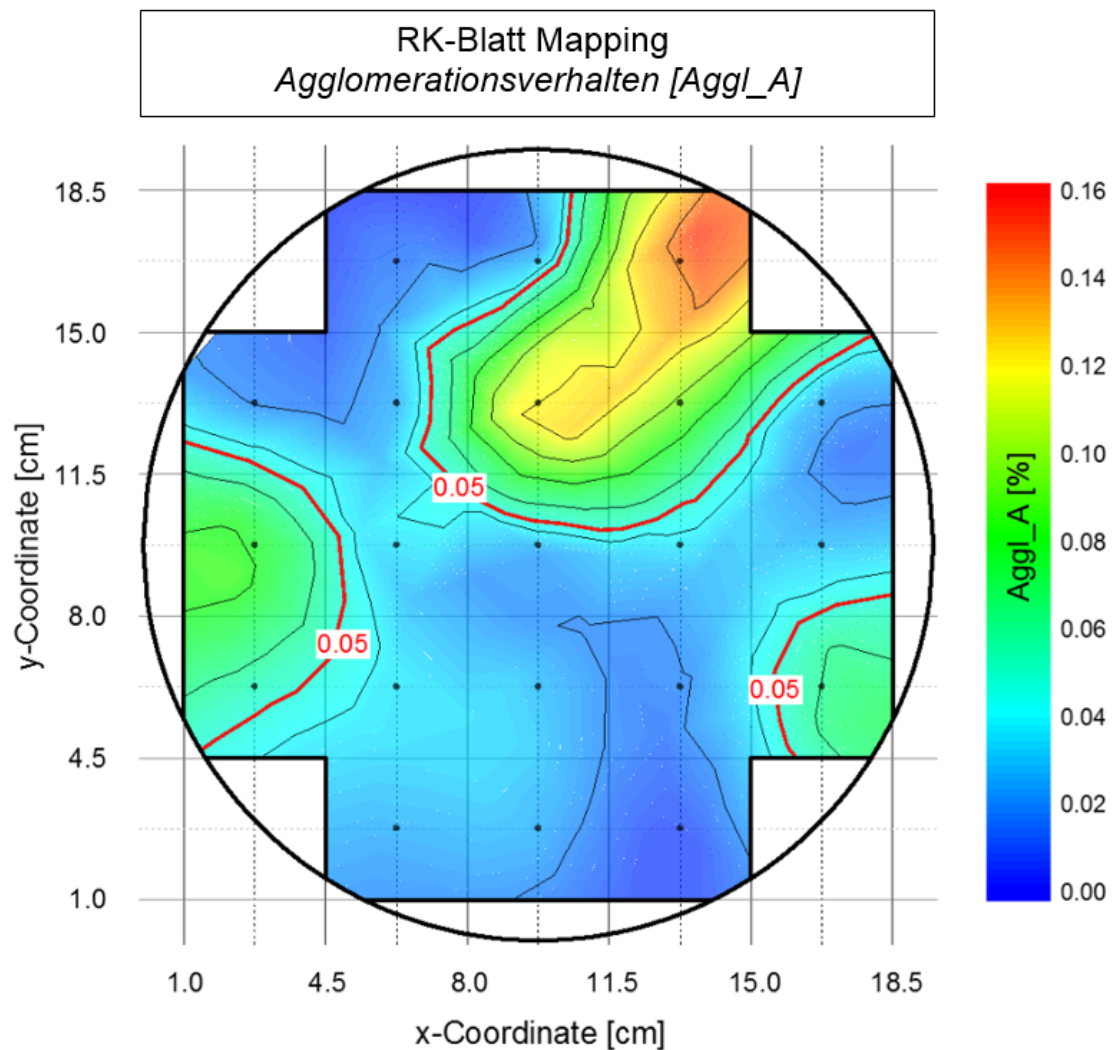
nachstehend aufgeführte Mapping-Versuch mit RK Blättern durchgeführt. Von RK Blättern ist aus der Erfahrung der Arbeitsgruppe an der HM bekannt, dass sie gewisse lokale Leimungsschwankungen aufweisen. Um zu bestimmen, ob diese Leimungsschwankungen mit einem variierenden Agglomerationsverhalten zusammenhängen, wurde im Folgenden versucht, eine Korrelation zwischen diesen Größen zu finden. Dafür wurde ein RK-Blatt in 21 Quadranten aufgeteilt und zum einen auf seine Leimungswirkung, gemessen mit PDA ( $t_{60}$ ) analysiert und zum anderen auf sein Agglomerationsverhalten (Aggl\_A). Die nachstehende Grafik (Grafik 2.2-17 [192]) zeigt die Ergebnisse der Leimungsanalyse als Kontur-Plot über die RK-Blatt Oberfläche.



Grafik 2.2-17: RK-Blatt Mapping / Leimungswerte (0,3% D-ASA) //  $t_{60}$  Oberseite [192]

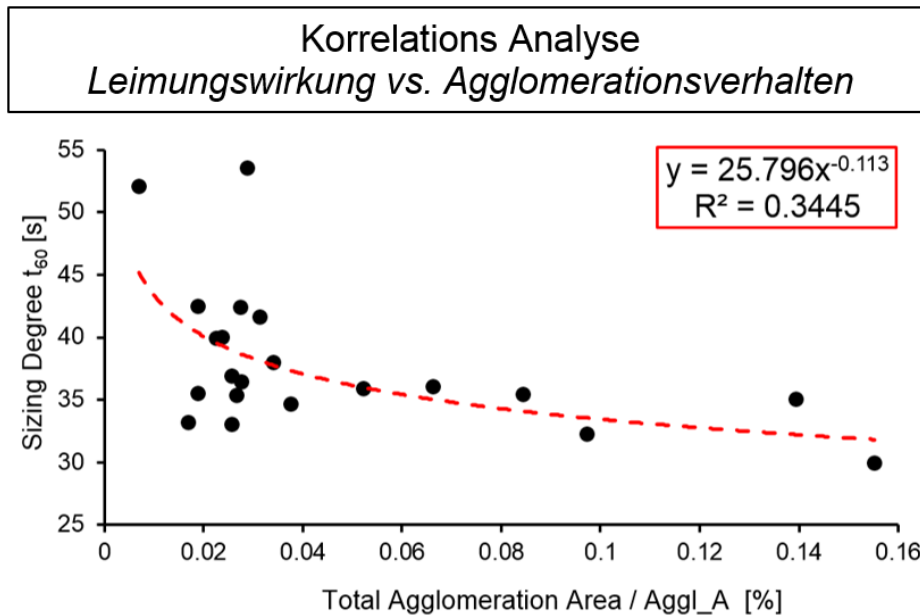
Obwohl der durchschnittliche Leimungswert von 38 s  $t_{60}$  im Normalbereich für ein mit 0,3% geleimtes RK-Blatt liegt, ist die Standardabweichung über das RK-Blatt mit 5,9 s relative hoch. Aus der Grafik ist zu erkennen, dass sich einige Bereiche als stärker oder schlechter geleimt herauskristallisieren.

Grafik 2.2-18 [192], der Kontur-Plot des Agglomerationsverhaltens (Aggl\_A) über die Oberfläche des selben RK-Blattes zeigt auch hier eine sehr heterogene Verteilung mit deutlichen Agglomerations-Spitzen und Minima. Bei der Gegenüberstellung der Grafiken der Leimungswirkung und der des Agglomerationsverhaltens wird deutlich, dass die Stellen spezifisch höherer Leimungswirkung auf die Stellen spezifisch niedrigerer Agglomerationstendenz und andersherum fallen.



Grafik 2.2-18: RK-Blatt Mapping / Agglomerationsverhalten (0,3% D-ASA) // Aggl\_A Oberseite [192]

Um diesen Zusammenhang statistisch zu bestätigen wurde eine Korrelationsanalyse der jeweiligen Einzelwerte durchgeführt (Grafik 2.2-19). Diese ergab einen Korrelationskoeffizienten von  $R^2=0,345$ .



Grafik 2.2-19: Korrelationsanalyse zwischen Leimungswirkung und Agglomerationsverhalten

### 2.2.1.7 Lokalisations-Methoden Validierungsansätze

Auch wenn die oben dargestellte Methode entwickelt wurde um eine existierende Lücke in der Auswahl der vorhandenen Messmethoden zur Bestimmung des Lokalisationsverhaltens von ASA zu füllen, wurden folgende Ansätze zur Validierung implementiert.

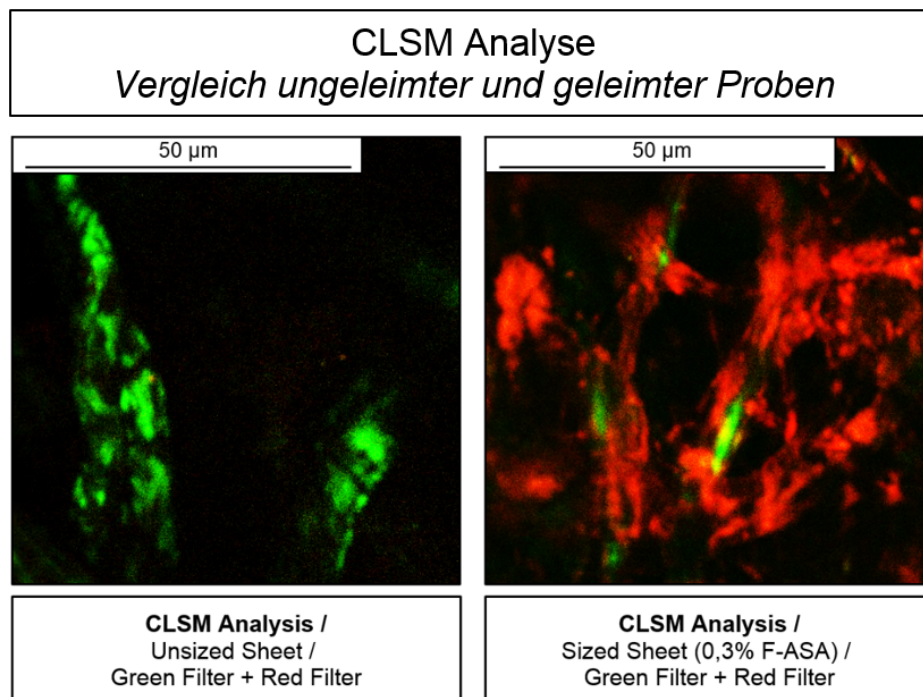
#### 2.2.1.7.1 Raman Spektroskopie

Ein erster Validierungsversuch wurde mittels Raman Spektroskopie unternommen. Hierbei gelang es nicht das Verteilungsverhalten von ASA bei 0,4% Dosierung, oder auch das des enthaltenen Farbstoffes (0,02%) zu erfassen. Dies liegt begründet in der zu geringen Sensibilität der Raman Spektroskopie gegenüber ASA, oder auch Sudan Rot 7B vor den dominanten Hintergrundspektren der Cellulose. Somit gelang es nicht mittels diesem Ansatz die entwickelte Methode zu validieren, oder auch zu entkräften.

#### 2.2.1.7.2 Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie

Der zweite Validierungsansatz basierte auf der Verwendung von Konfokaler Laser Scanning Mikroskopie. Dabei wurde eine Probe analysiert, welche mit 0,3% F-ASA

geleimt war und mit einer ungeleimten Probe verglichen. Die Proben wurden anhand eines grünen und roten Kanals analysiert umso zwischen der Fluoreszenz des Nil Rots im ASA und der der Cellulose zu unterscheiden. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-20 visualisiert. Diese zeigen, dass bei der geleimten Probe nahezu die komplette Faseroberfläche mit F-ASA bedeckt ist. Auch wenn über dieses Verfahren in der verwendeten Versuchskonstellation keine Unterscheidung zwischen unterschiedlich gesättigten Bereichen vorgenommen werden kann, liefern diese Bilder eine sehr wichtige Erkenntnis. Sie zeigen, dass nahezu die komplette Oberfläche mit ASA bedeckt ist, was im Umkehrschluss zu dem Ergebnis führt, dass ASA nicht nur in den erkennbaren Agglomeraten vorhanden ist, sondern auch als durch die konfokale Weißlichtmikroskopie nicht wahrnehmbare, sehr dünne Schicht auf der kompletten Faseroberfläche.



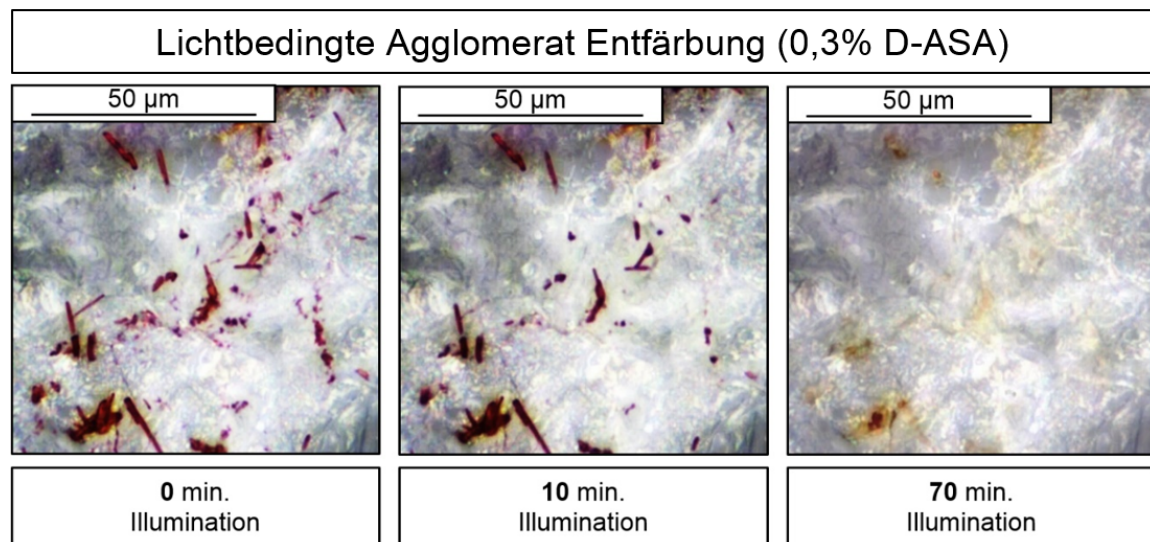
Grafik 2.2-20: CLSM Analyse / Vergleich einer geleimten und ungeleimten Probe (0,3% F-ASA)

### 2.2.1.7.3 Photobleichung

Der dritte Ansatz zur Methodenverifizierung basiert auf dem Prinzip der Photobleiche. SR7B ist wie jeder andere organische Farbstoff zu einem gewissen Grad sensible gegenüber Licht. Eine exzessive Lichtexposition führt auch SR7B, einem eigentlich sehr photostabilem Farbstoff zur Zersetzung und somit zur Entfärbung. Diese Eigenschaft wurde sich in folgendem Versuch zu Eigen gemacht. Dabei wurde eine mit Agglomeraten durchsetzte Stelle über eine lange



Zeit durch das Mikroskop belichtet (150 Watt auf 150 µm x 50 µm). Die dabei auftretende Entfärbung des ASA wurde über den Belichtungszeitraum erfasst und analysiert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-21 visualisiert. Bei der Betrachtung ist zu erkennen, dass sich die Agglomerate über den Belichtungszeitraum zunehmend entfärben. Nach 70 Minuten Belichtungszeit verschwinden die Agglomerate gänzlich und anstelle der rot gefärbten Bereiche bleiben bernsteinfarbene zurück. Diese Farbe entspricht der des ASA, was einen direkten Rückschluss auf die erfolgreiche Anfärbemethode treffen lässt. Somit kann durch diese Ergebnisse sichergestellt werden, dass die durch die Lokalisation Analyse erfassten Agglomerate aus ASA und Farbstoff und nicht nur aus Farbstoff oder dessen Reaktionsprodukten bestehen.



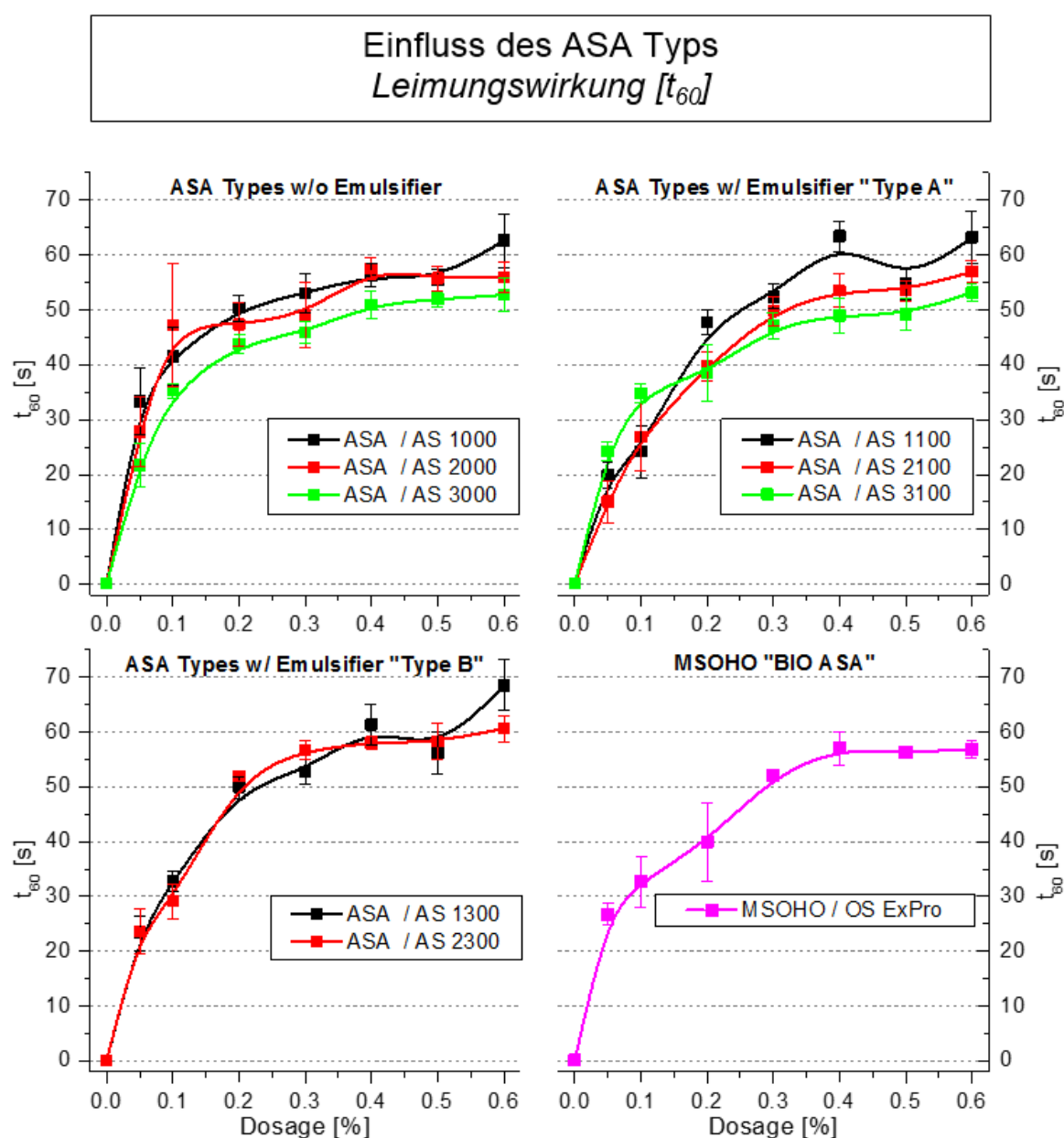
Grafik 2.2-21: Lichtbedingte Agglomerat Entfärbung (0,3% D-ASA)

### 2.2.2 Leimungswirkung-Beeinflussende Faktoren

Der erste Schritt in Richtung eines ganzheitlichen Verständnisses der Reaktivleimung mit ASA ist die Erfassung der Faktoren, welche die Leimungswirkung beeinflussen. Zur Bestimmung dieser wurde im Rahmen dieses Projekts eine Vielzahl an verschiedenen Versuche durchgeführt. Diese beinhalten Faktoren wie den ASA Typ, Emulsionsparameter, Stoffparameter, als auch Prozessparameter. Für die Bestimmung deren Einflussgrößen wurden die Versuche mit Idealstoffsystem und voll-faktorieller Versuchsplanung durchgeführt. Somit können Rückschlüsse über die Einflussfaktoren über die komplette Dosierbandbreite von ASA getätigt werden.

### 2.2.2.1 ASA Typ

Der Einfluss der Struktur und der Komposition des verwendeten ASA Typs ist jeher ein Punkt lebhafter Diskussionen. In praktischen Anwendungen hat sich gezeigt, dass es durchaus Sinn macht das den ASA Typ auf die Anwendung abzustimmen und somit entweder die Leimungsleistung zu optimieren oder Wechselwirkungen zu reduzieren. Im Folgenden Versuch wird der Einfluss des ASA Typs auf die Leimungsleistung im Idealstoffsystem evaluiert. Die Spezifikationen der hierbei verwendeten ASA Typen sind in Tabelle 2.2-6, aufgeführt, wobei die Versuchsergebnisse in Grafik 2.2-22 dargestellt sind.



Grafik 2.2-22: Einfluss des ASA-Typs auf die Leimungsleistung

Die Versuche zeigen, dass sich die Leimungsleistung der ASA Typen im Idealstoffsystem nicht dominant unterscheiden. Es wird über alle Versuchspunkte hinweg deutlich, dass die C-18 ASA Typen ein wenig mehr Leimungsleistung zeigen als die Gemische und die C-16 Typen. Das auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Bio-ASA (MSOHO) zeigt eine durchschnittliche Leimungsleistung und ist somit vergleichbar zu den anderen Produkten. Der geringe Einfluss der unterschiedlichen ASA Typen auf die Leimungsleistung im Rahmen dieser Versuche liegt in der Reinheit des Idealstoffsystems begründet. Bei Abwesenheit von Störstoffen ist hier jeder ASA Typ in der Lage seine maximale Leimungsleistung zu entfalten.

Tabelle 2.2-6: Analysierte ASA-Typen

ASA Typ*	Zusammensetzung	Emulgator
<b>AS 1000**</b>	C18	kein
<b>AS 1100</b>	C16/C18, ~ 65/35	kein
<b>AS 1300</b>	C16/C18, ~ 35/65	kein
<b>AS 2000</b>	C18	Typ A
<b>AS 2100</b>	C16/C18, ~ 65/35	Typ A
<b>AS 2300</b>	C16/C18, ~ 35/65	Typ A
<b>AS 3000</b>	C18	Typ B / low shear
<b>AS 3100</b>	C16/C18, ~ 65/35	Typ B / low shear
<b>OS ExPro</b>	C18 + MSOHO + FAA	Typ C

\* alle analysierten ASA Typen wurden von Kemira GesmbH gestellt

\*\* FennoSize AS 1000 war die standard ASA Sorte

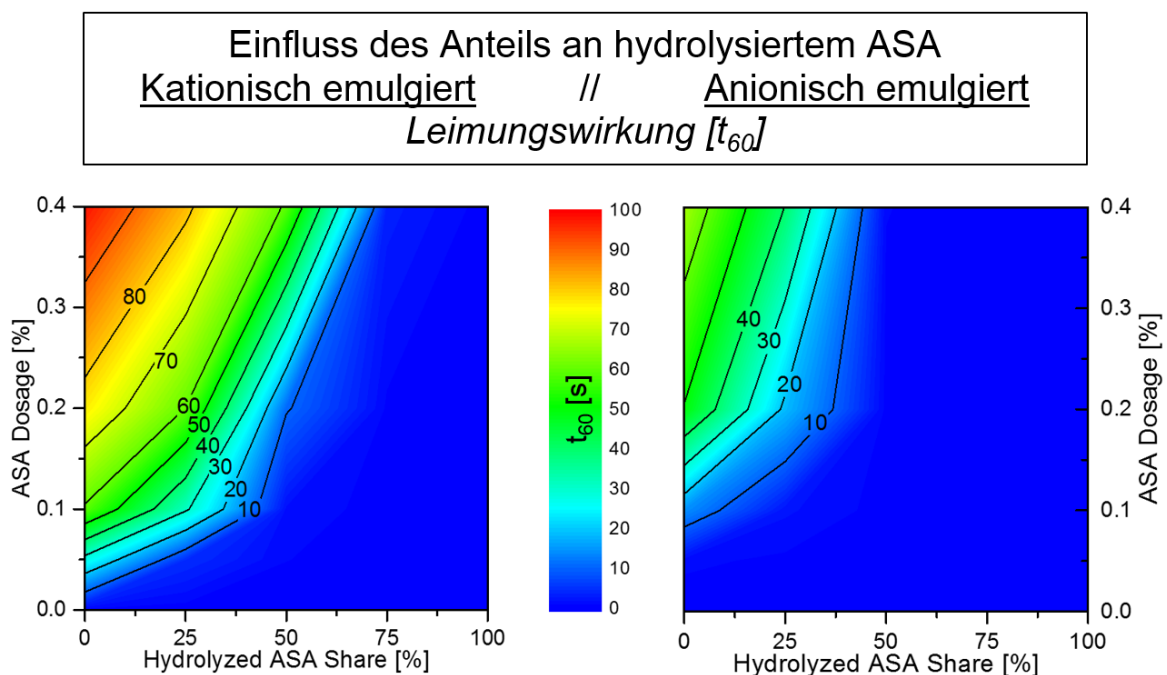
### 2.2.2.2 Emulsions-Parameter

Das folgende Kapitel befasst sich mit diversen Emulsionsparametern als Einflussgrößen auf die ASA Leimung. Darunter fällt der Anteil an hydrolysiertem ASA, das Stärke zu ASA Verhältnis, sowie das Emulsionsalter. Die Emulgierung wurde hierbei, falls nicht anders erwähnt, nach den in Kapitel 2.3.1.1.4 beschriebenen Standards durchgeführt.

#### 2.2.2.2.1 Anteil an hydrolysiertem ASA

Da im Rahmen bisheriger Versuche stets der Einfluss von fortschreitender Emulsions-Hydrolyse auf die Leimungswirkung analysiert wurde, war es im Rahmen dieses Projektes von Interesse den Einfluss des tatsächlichen

Hydrolysatgehalts auf die Leimungswirkung zu analysieren. Dafür wurde ASA mit seiner hydrolysierten Form (Kapitel 0) zu unterschiedlichen Anteilen vermischt und anschließend emulgiert. Mit dieser Emulsion wurden dann Blätter gebildet, welche im Anschluss auf ihre Leimungswirkung hin untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche, bei anionischer und kationischer Emulgierung sind Grafik 2.2-23 zu entnehmen. Diese zeigen, dass ein zunehmender Hydrolysat Anteil im Rohstoff einen sehr negativen Einfluss auf die Leimungswirkung hat. Es zudem zu erkennen, dass durch anionische Emulgierung noch weniger Leimungswirkung als durch kationische Emulgierung erzeugt werden kann.

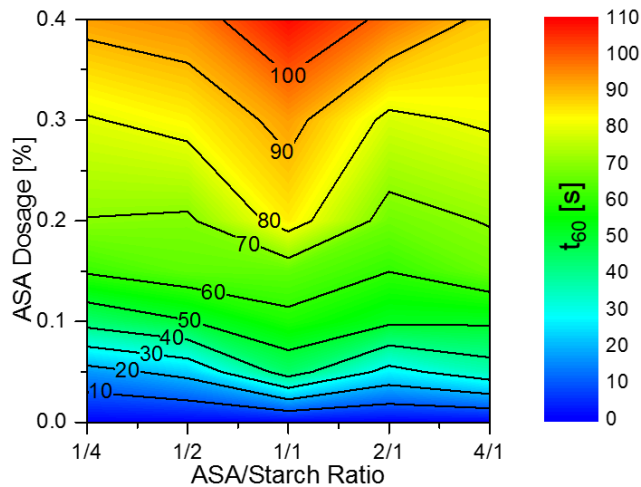


Grafik 2.2-23: Einfluss des Hydrolysatanteils auf die Leimungswirkung  
kationische Emulgierung (links) anionische Emulgierung (rechts)

#### 2.2.2.2.2 ASA/Stärke Verhältnis

Im Rahmen des nachfolgenden Versuchs wurde ermittelt, in weit das ASA zu Emulgierstärke Verhältnis die Leimungswirkung beeinflussen kann. Für diesen versuch wurde das Verhältnis von 1/4 bis 4/1 variiert und anschließend die resultierende Leimungswirkung analysiert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-24 dargestellt.

**Einfluss des Verhältnisses von ASA zu Stärke**  
*Leimungswirkung [ $t_{60}$ ]*

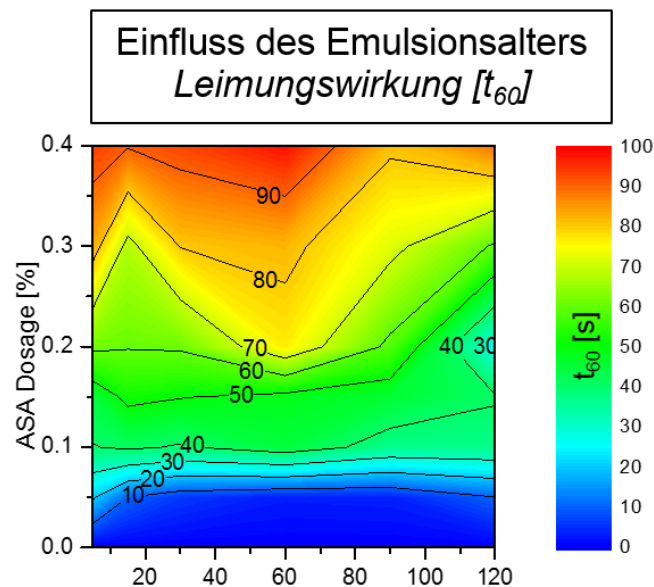


Grafik 2.2-24: Einfluss des ASA/Stärke Verhältnisses auf die Leimungswirkung

Die Ergebnisse aus diesem Versuch zeigen, dass über alle ASA Dosierungen hinweg eine ASA zu Stärke Verhältnis von 1/1 die höchsten Leimungswerte liefert. Aus diesem Grund wurde von Beginn an in diesem Projekt mit einem Verhältnis von 1/1 gearbeitet. Es wird vermutet, dass die spezifisch höhere Leimungsleistung durch zum einen eine bessere Emulsionsstabilisierung, zum anderen über einen ausgeglichenen Ladungshaushalt der Emulsion zu begründen ist. Dieses Verhältnis muss nicht für andere Emulgierstärken oder ASA Typen gelten, sondern muss individuell erarbeitet werden.

#### 2.2.2.2.3 Emulsionsalter

Da das Emulsionsalter vor der Dosierung zum Stoff laut bisheriger Untersuchungen einen dominanten Einfluss auf die Leimungsleistung haben soll, wurde im Rahmen des nachstehenden Versuch überprüft, ob dies auch für das hier verwendete Idealstoffsystem und den Emulgierprozess gilt. Für diesen Versuch wurde die Emulsion im Normalverfahren hergestellt und anschließend zur Alterung bei 1% Stoffdichte vorgelegt (Kapitel 2.3.1.1.4). Die Ergebnisse dieses Versuchs sind nachstehend in Grafik 2.2-25 dargestellt.



Grafik 2.2-25: Einfluss des Emulsionsalters auf die Leimungswirkung

Die Ergebnisse zeigen, dass über den Alterungszeitraum bis 120 Minuten zwar Schwankungen auftreten, diese aber nicht reproduzierbar und signifikant sind. Somit kann angenommen werden, dass bei der Verwendung von, wie hier, destilliertem Wasser zur Emulgierung und anschließenden Verdünnung die Emulsionsstabilität sehr hoch ist. Im realen Anwendungsfall, bei der Verwendung von Brunnenwasser, kann davon ausgegangen werden, dass die Alterungsbeständigkeit deutlich unter der hier dargestellten liegt.

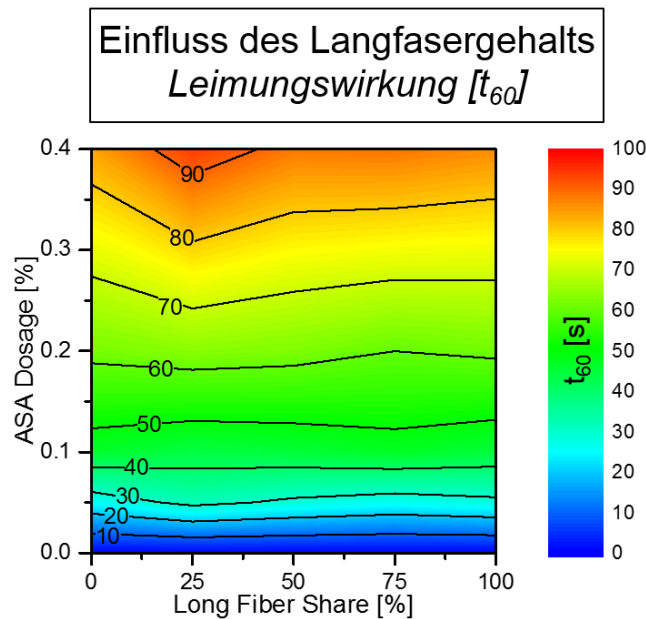
### 2.2.2.3 Stoff-Parameter

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Einflussgrößen unterschiedlicher Stoffparameter auf die Leimungswirkung. Darunter fallen das Langfaser zu Kurzfaser Verhältnis, der SR-Wert, das Verhältnis zwischen Zellstoff und Sekundärfasern und der Füllstoffgehalt.

#### 2.2.2.3.1 Langfaser zu Kurzfaser Verhältnis

Da die meisten Faserstoffsysteme von geleimten holzfreien Papier- und Kartonsorten aus einer Mischung von Lang- und Kurzfasern bestehen, galt es über folgenden Versuch zu ermitteln, in wie weit sich die Veränderung der Faserstoffanteile auf das Leimungsergebnis niederschlägt. Dafür wurde das Verhältnis von gebleichtem Eukalyptus Sulfat Zellstoff (EUKA) zur gebleichtem nördlichen Nadelholz Sulfat Zellstoff (NBSK) von 0/1 bis 1/0 variiert. Die jeweiligen

Faserstoffgemische wurden vor der Blattbildung gemischt in einem Laborholländer auf SR 30 gemahlen (Kapitel 2.3.2.1.11). Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-26 dargestellt.

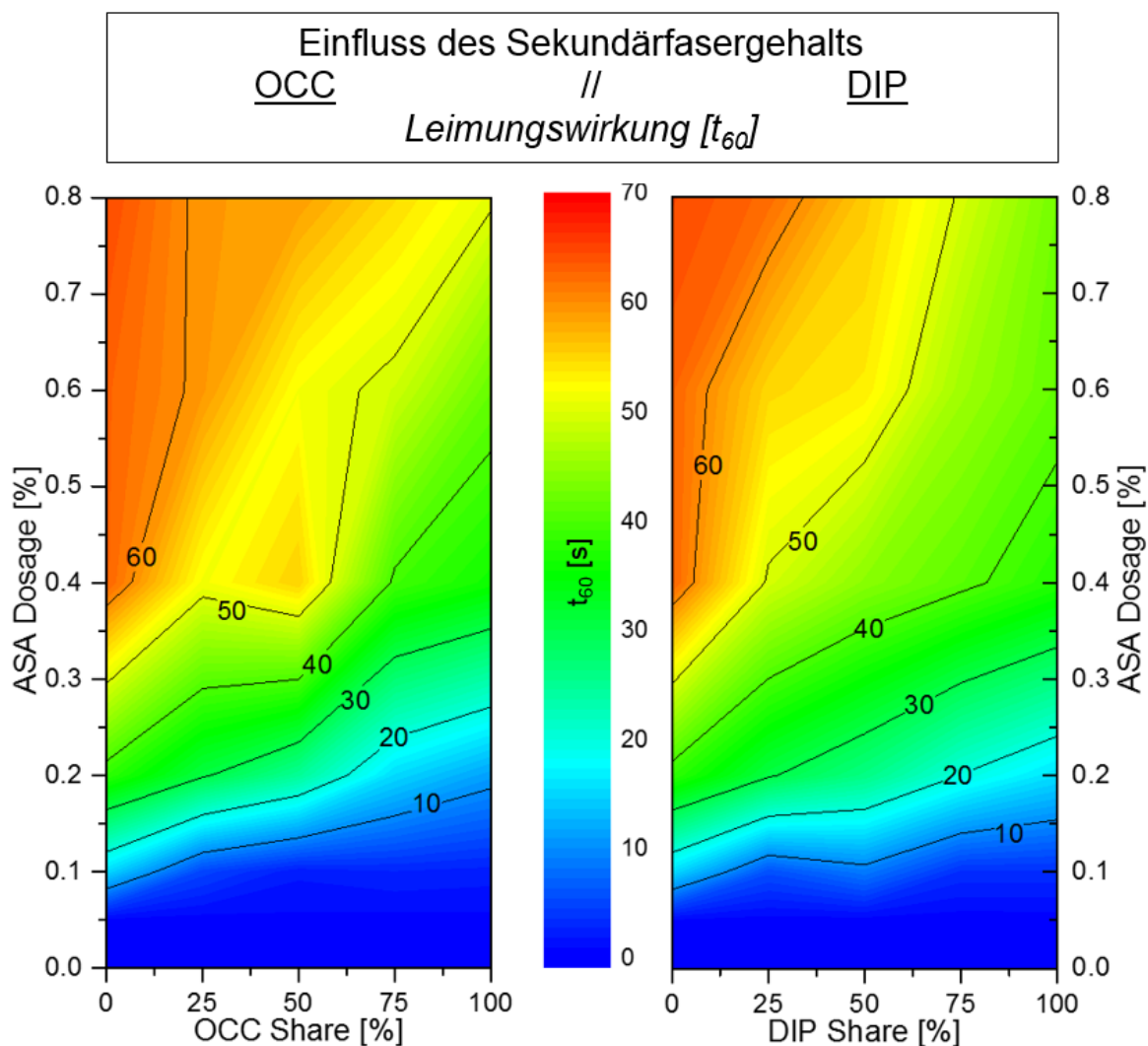


Grafik 2.2-26: Einfluss des Langfaser-Kurzfaser Verhältnisses auf die Leimungswirkung

Diese Zeigen, das seine Variation der Faserstoffanteile so gut wie keinen Einfluss auf das Leimungsergebnis hat.

#### 2.2.2.3.2 Rohstoff Art

Um den Einfluss der Rohstoffart auf die Leimungsleistung zu evaluieren wurde das Verhältnis zwischen Stoff des Idealstoffsystems und OCC (Kapitel 2.3.3.1.2), sowie DIP (Kapitel 2.3.3.1.3) variiert. Dabei wurden die Mengen an OCC und DIP von 0%, über 25%, 50%, 75% und 100% eingestellt. Um hier eine bessere Vergleichbarkeit zu schaffen, wurden die Systeme mit Leitungswasser und nicht mit deionisiertem Wasser aufbereitet. Zusätzlich wurde die ASA Dosierung auf 0,8% angehoben umso dem negativen Einfluss der Sekundärfaserstoffe besser beschreiben zu können. Grafik 2.2-27 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches, wobei die der OCC Reihe links und die der DIP Reihe rechts aufgeführt sind.



Grafik 2.2-27: Einfluss des Sekundärfasergehalts auf die Leimungswirkung  
 OCC links // DIP rechts

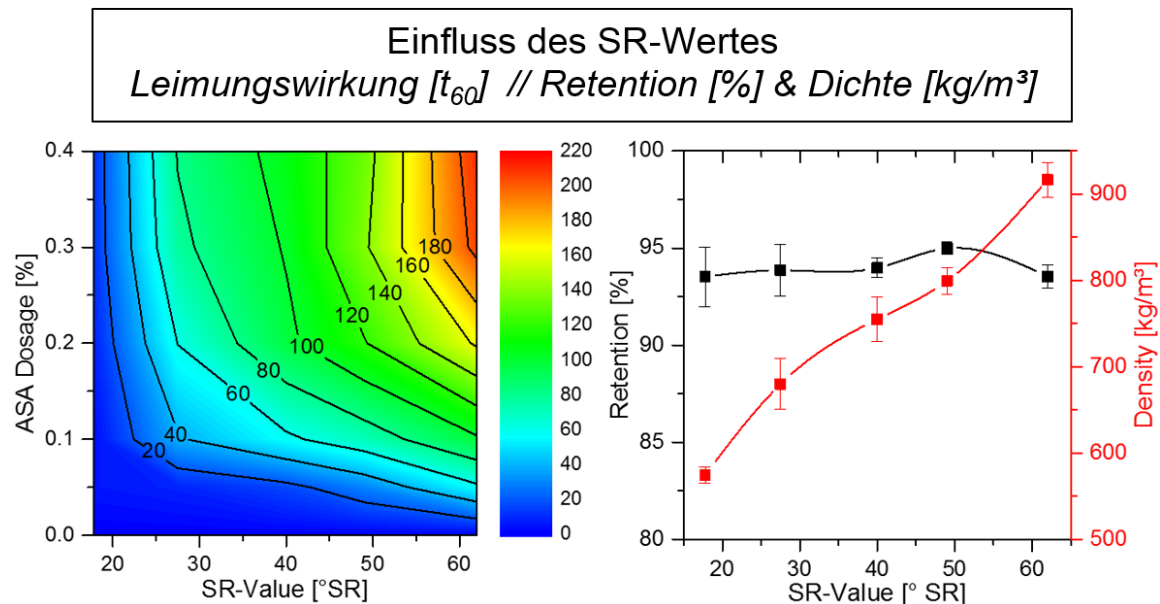
Die Ergebnisse beider Versuche zeigen, dass eine zunehmende Dosierung an Sekundärfaserstoffen und die damit einhergehende Systemkontamination zu einer nahezu linearen Abnahme der Leimungswirkung führen. So ist erkennbar, dass zur Leimung der Sekundärfasersysteme ca. doppelt sowie Leimungsmitteldosierung notwendig ist um identische Leimungswerte zu erreichen wie für das Zellstoffsystem.

### 2.2.2.3.3 SR-Wert

Der Einfluss auf die Leimungswirkung durch eine Variation des Mahlunzustandes des Rohstoffes wurde bisher in der Literatur noch nicht erfasst. Basierend auf den Prinzipien der Benetzung und Penetration (Kapitel 2.1.3.4) muss davon ausgegangen werden, dass die mahlungsbedingten Strukturveränderungen im Blattgefüge die Leimungswirkung beeinträchtigen



müssen. Aus diesem Grund wurde nachstehender Versuch durchgeführt, bei dem der SR-Wert des Rohstoffes (Idealstoffsystem) von SR 17,5 bis SR 62 variiert wurde. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind nachstehend, untergliedert in Leimungswirkung, Dichte und Retention, in Grafik 2.2-28 dargestellt.

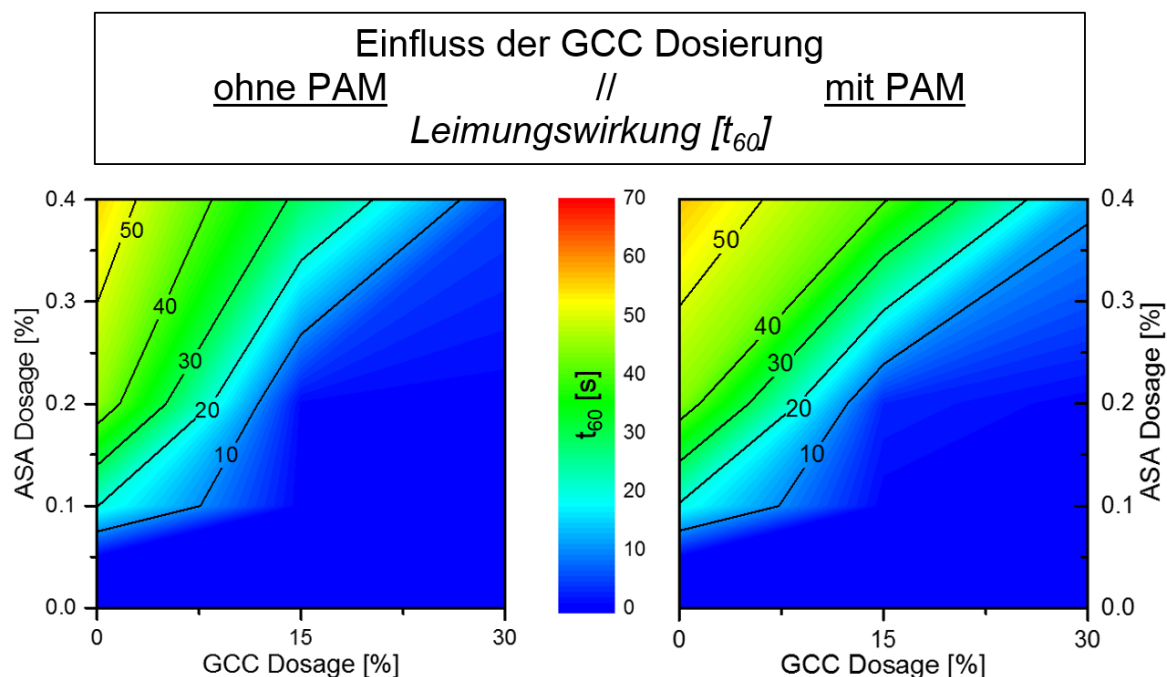


Grafik 2.2-28: Einfluss des SR-Wertes auf die Leimungswirkung (links), die Retention (rechts) und die Dichte (rechts)

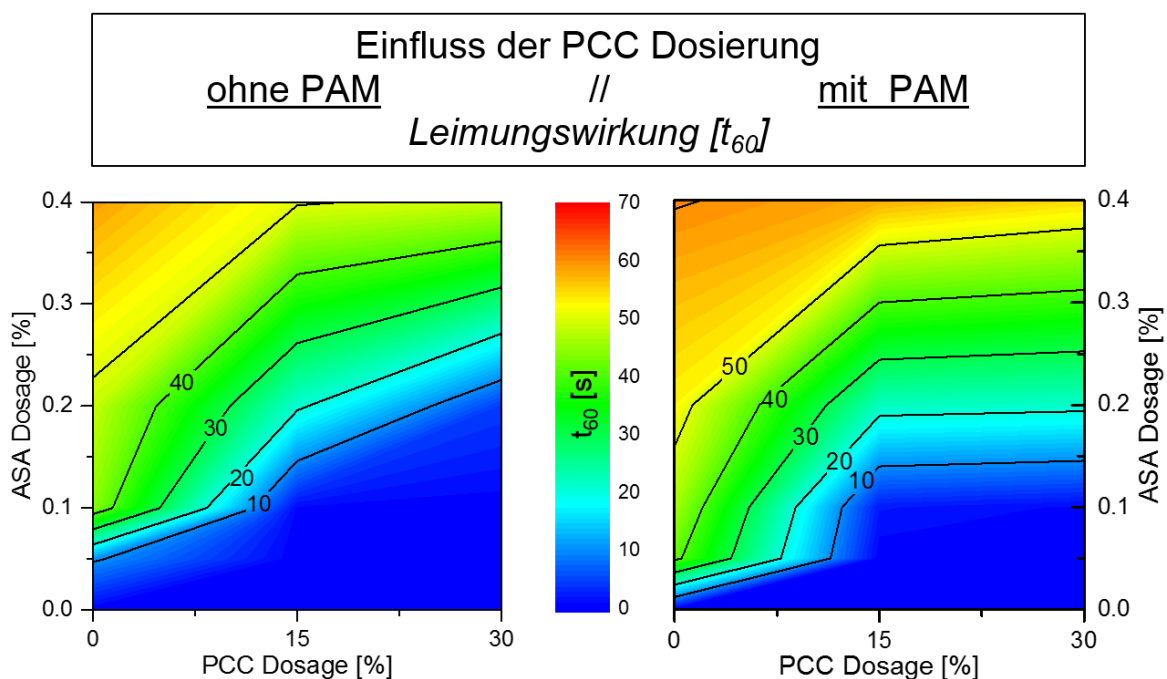
Die Ergebnisse zeigen, dass der Mahlungszustand einen dominanten Einfluss auf das Leimungsergebnis, sowie auf die Baltdichte hat. Die Retentionswerte bleiben über die Versuchspunkte stabil. Es zeigt sich, dass die Anhebung des SR-Wertes von 17,5 auf 62 für alle ASA Dosiermengen eine leimungssteigernde Wirkung von nahezu 1000% mit sich bringt. Dieser starke Synergieeffekt lässt sich mittels zwei Ansätzen erklären. Zum einen kann es auf eine verbreitete Theorie zurückgeführt werden, bei welcher den Feinstoffen bei erfolgreicher Retention eine Leimungssteigernde Wirkung zugesprochen wird [169, 241]. Da die Retention über die Versuchspunkte hinweg unverändert blieb, ist dies als durchaus plausibel anzusehen. Zum anderen kann es auf die Mechanismen der Benetzung und Penetration zurückgeführt werden. Die Stoffmahlung verursacht im Blattgefüge eine deutlich höhere Dichte, was im Umkehrschluss zur Abnahme der Porendurchmesser und des Porenvolumens führt. Da das ASA auf der Oberfläche der Fasern sitzt, muss damit durch dieselbe Menge ASA weniger Blattoberfläche hydrophobiert werden, was direkt zu einem Anstieg der Leimungswirkung führen kann.

2.2.2.3.4 Füllstoff Art und Dosierung

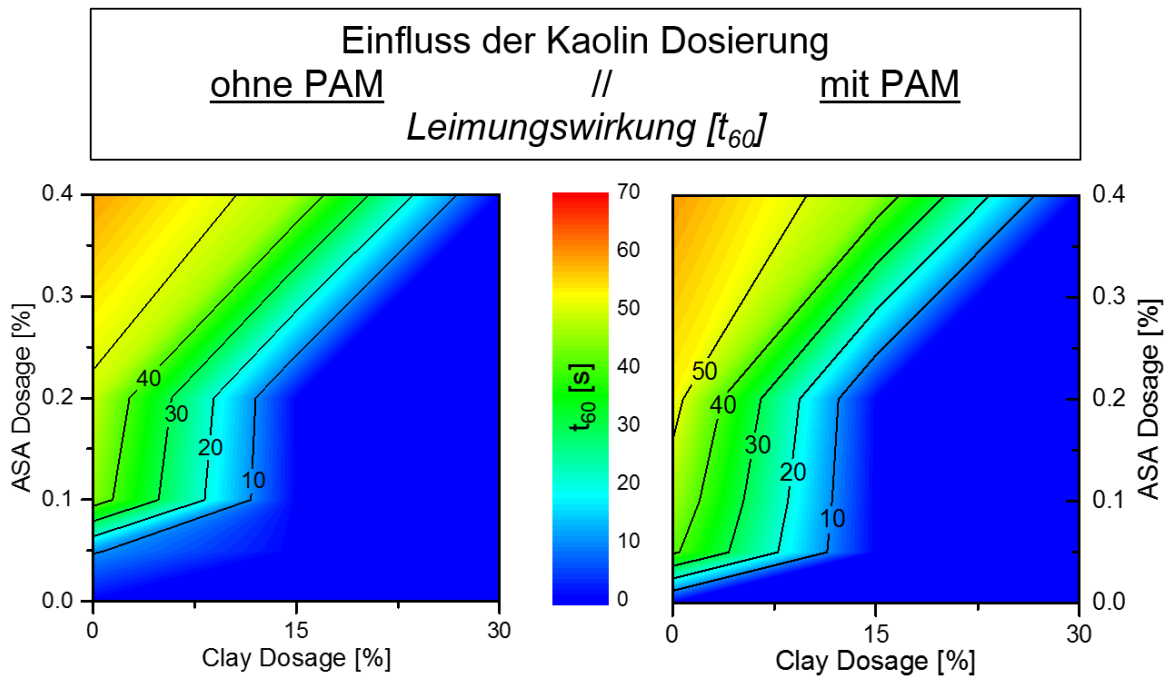
Im Rahmen der nachstehenden Versuche wurde ermittelt wie groß der Einfluss von unterschiedlichen Füllstofftypen und Dosiermengen auf die Leimungswirkung ist. Hierbei wurden GCC, PCC und Kaolin, jeweils ohne Retentionsmittel und mit 0,03% PAM untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche sind nachstehend in Grafik 2.2-29 (GCC), Grafik 2.2-30 (PCC) und Grafik 2.2-31 (Kaolin) aufgeführt.



Grafik 2.2-29: Einfluss der GCC Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts)



Grafik 2.2-30 Einfluss der PCC Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts)



Grafik 2.2-31: Einfluss der Kaolin Dosierung auf die Leimungswirkung, ohne PAM (links) mit PAM (rechts)

Aus den oben aufgeführten Ergebnissen kann die generelle Schlussfolgerung getroffen werden, dass die untersuchten Füllstoffarten einen erheblichen negativen Einfluss auf die Leimungswirkung haben. Dieser kann nur durch eine Erhöhung der ASA Dosierung kompensiert werden, wobei eine zusätzliche Dosierung an Retentionsmittel die Wirkung leicht unterstützen kann. Zusätzlich zeigte sich, dass GCC den negativsten Einfluss auf die ASA Leimung hatte und dieser von Kaolin und PCC gefolgt wurde. Diese Ergebnisse stehen nicht in Einklang mit bisherigen Publikationen, bei denen stets bei PCC davon ausgegangen wird den negativsten Einfluss auf die ASA Leimung zu haben.

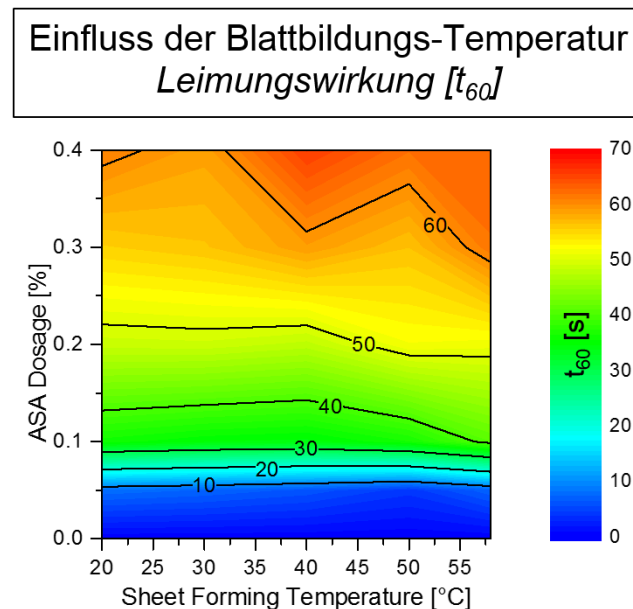
#### 2.2.2.4 Prozess Parameter

Der nachfolgende Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter auf die Leimungswirkung von ASA. Unter diese fallen die Blattbildungstemperatur, der Blattbildungs pH-Wert, die Blattbildungs Leitfähigkeit, die Blattbildungs Wasserhärte, die Blattbildungsscherkräfte, die Dosierreihenfolge, die Trocknungsart und Intensität, sowie die Probenalterung.

##### 2.2.2.4.1 Blattbildungstemperatur

Da die Emulsionstemperatur als großer Einflussfaktor im Rahmen früherer Arbeiten identifiziert wurde, galt es im Rahmen dieser Versuche zu evaluieren, ob

die Blattbildungstemperatur des Stoffes auch einen signifikanten Einfluss auf die Leimungswirkung hat. Hierfür wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Stofftemperatur bei der Blattbildung von 20 °C bis 57 °C variiert wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind nachfolgend in Grafik 2.2-32 dargestellt.

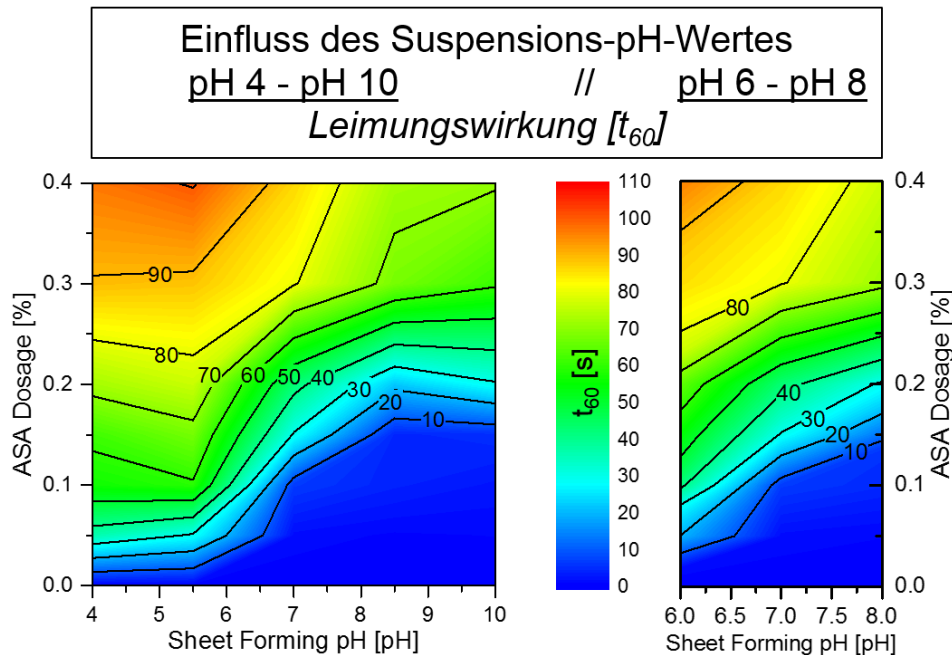


Grafik 2.2-32: Einfluss der Blattbildungs-Temperatur auf die ASA Leimungswirkung

Die Ergebnisse dieses Versuchs zeigen, dass die alleinige Blattbildungstemperatur keinen signifikanten Einfluss auf das ASA Leimungsergebnis hat.

#### 2.2.2.4.2 Blattbildungs pH-Wert

Da ASA ein Leimungsmittel speziell für den neutralen und leicht alkalischen Bereich ist, war es von großem Interesse in einer Versuchsreihe zu ermitteln, wie sich die Veränderung des Blattbildungs pH-Wertes auf das Leimungsergebnis niederschlägt. Aus vorherigen Analyse ist bekannt, dass der pH-Wert der ASA Emulsion einen signifikanten Einfluss auf die Leimungswirkung hat (Kapitel 2.1.8). Um den Einfluss des pH-Werts der Stoffsuspension bei der Blattbildung zu bestimmen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der dieser von pH 4 bis pH 10 mittels HCl und NaOH Zugabe variiert wurde (Grafik 2.2-33).

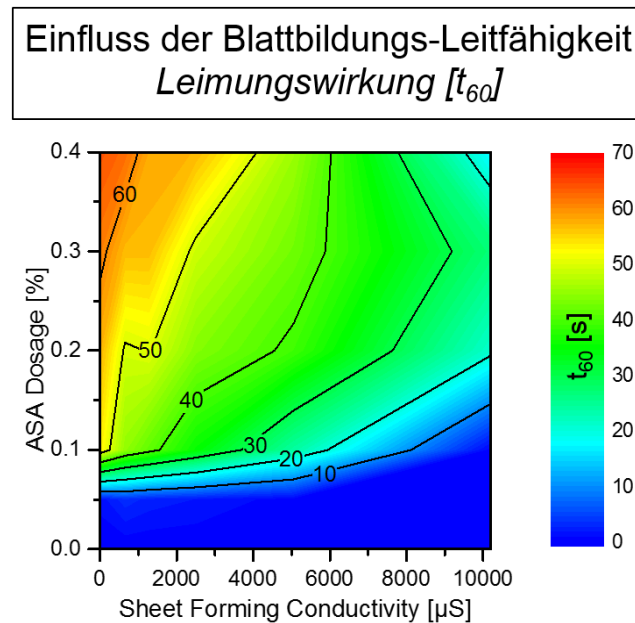


Grafik 2.2-33: Einfluss des Blattbildungs pH-Werts auf die Leimungswirkung

Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, dass die Leimungswirkung signifikant durch den pH-Wert beeinflusst wird. Speziell das Überschreiten des Äquivalenzpunktes bei pH 7 bringt eine extreme Beeinflussung mit sich. Es ist zu erkennen, dass ein saures Milieu die Leimungswirkung deutlich steigert, wobei sie im alkalischen drastisch abfällt. Diese Analyse verdeutlicht, dass die Leimungswirkung von ASA im Anwendungsfenster der Papierherstellung (pH 6 – pH 8) den deutlichsten Schwankungen unterliegt und sich somit jede pH-Variation direkt auf das Leimungsergebnis niederschlägt. Von daher sollte bei Prozessen, von denen bekannt ist, dass sie gelegentlichen Leimungswirkungsschwankungen unterliegen, stets der pH-Wert kontrolliert und/oder geregelt werden.

#### 2.2.2.4.3 Blattbildungs Leitfähigkeit

Die Fähigkeit des Stoffsystems spielt eine dominante Rolle im Zusammenhang mit der Wirksamkeit von nahezu allen Additiven. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des nachfolgenden Versuches ermittelt, wie sich eine Leitfähigkeitsveränderung mittels NaCl von 0,2  $\mu\text{S}$  (deionisiertes Wasser) auf 10000  $\mu\text{S}$  auf die Leimungsleistung von ASA niederschlägt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-34 visualisiert.

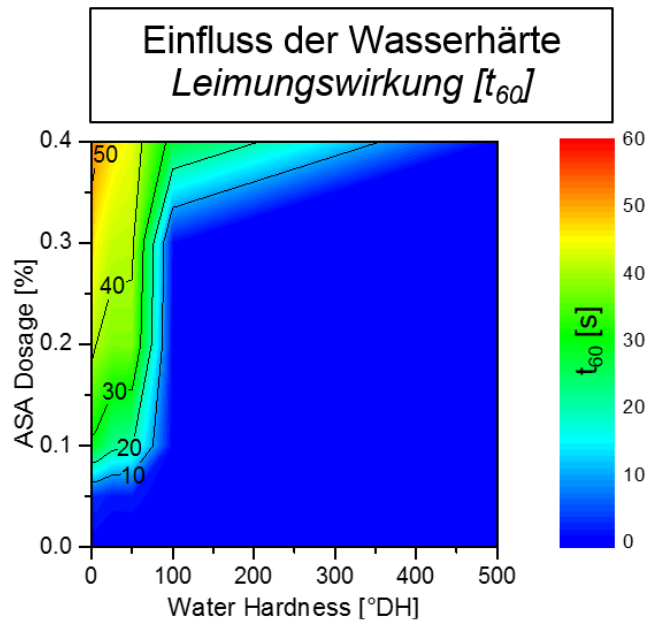


Grafik 2.2-34: Einfluss der Blattbildungs Leitfähigkeit auf die Leimungswirkung

Diese zeigen, dass eine Erhöhung der Leitfähigkeit einen signifikant negativen Einfluss auf die Leimungswirkung hat. Dieser kann zum einen in einer reduzierten ASA Retention, aber zum anderen auch in zunehmender Agglomeration, wie auf Fehlorientierung liegen. Somit sollte bei der Auslegung und Evaluierung von Leimungssystemen stets darauf geachtet werden, dass sie bei der Leitfähigkeit untersucht werden, die der des finalen Einsatzzweckes entspricht.

#### 2.2.2.4.4 Blattbildungs Wasserhärte

Der letzte Faktor aus der Gruppe der Prozesswasser- und Stoff-Faktoren ist die durch die Konzentration an Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) und Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) definierte Wasserhärte. Um den Einfluss der Wasserhärte auf das Leimungsverhalten von ASA zu evaluieren, wurde diese im Rahmen des folgenden Versuchs von 0 °DH bis 500 °DH durch  $\text{CaCl}_2$  variiert. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind nachfolgend in Grafik 2.2-35 dargestellt.



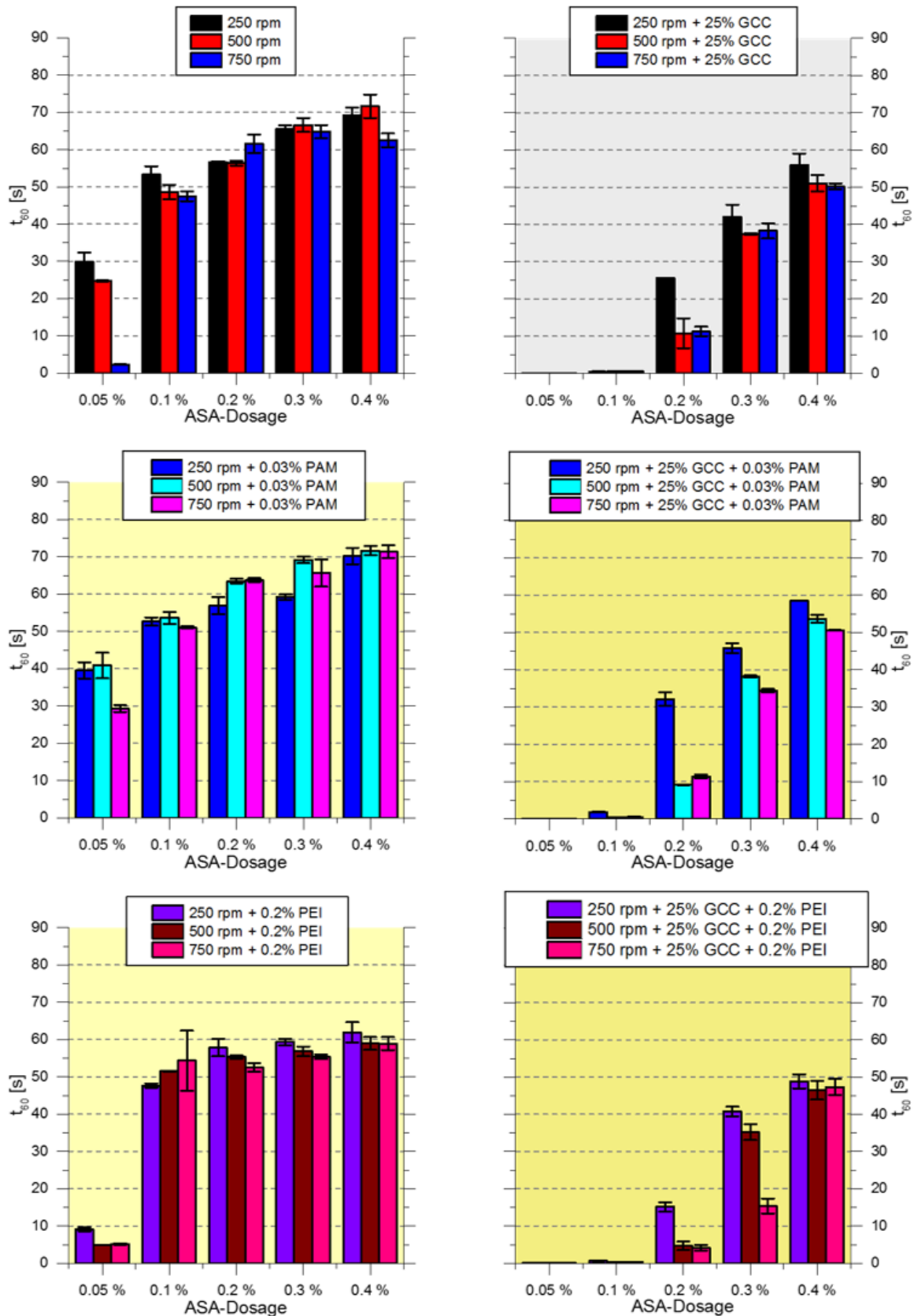
Grafik 2.2-35: Einfluss der Blattbildungswasserhärte auf die Leimungswirkung

Die Ergebnisse zeigen, dass die Leimungswirkung durch einen Anstieg der Wasserhärte noch deutlicher negativ beeinflusst wird als durch einen Anstieg der Leitfähigkeit. So ist es unter gegebenen Bedingungen kaum möglich mit normalen ASA Dosiermengen über eine Wasserhärte von 50 °DH hinaus zu leimen. Auch hier wird davon ausgegangen, dass der negative Einfluss der Wasserhärte auf eine Beeinträchtigung der Retention, eine unerwünschte Agglomeration, sowie eine Fehlorientierung zurückzuführen ist.

#### 2.2.2.4.5 Scherrate

Motiviert durch die Tatsache, dass ASA im Regelfall als kationische Emulsion zum Stoff hinzugegeben wird, war es von Interesse herauszufinden, in wie weit sich die Scherraten bei der Blattbildung auf das Leimungsergebnis niederschlagen. Um diesen noch unbekanntem Faktor zu bestimmen wurde eine Versuchsreihe durchgeführt in welchem ermittelt wurde, in wie weit sich eine Veränderung der Scherrate von 250 u/min auf 700 u/min, sowie die Anwesenheit von GCC, als auch die von PAM oder PEI auf das Leimungsergebnis niederschlägt. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-36 zusammengefasst.

**Einfluss der Blattbildungsscherkräfte**  
 Retentionsmittel: PAM / PEI  
*Leimungswirkung [ $t_{60}$ ]*



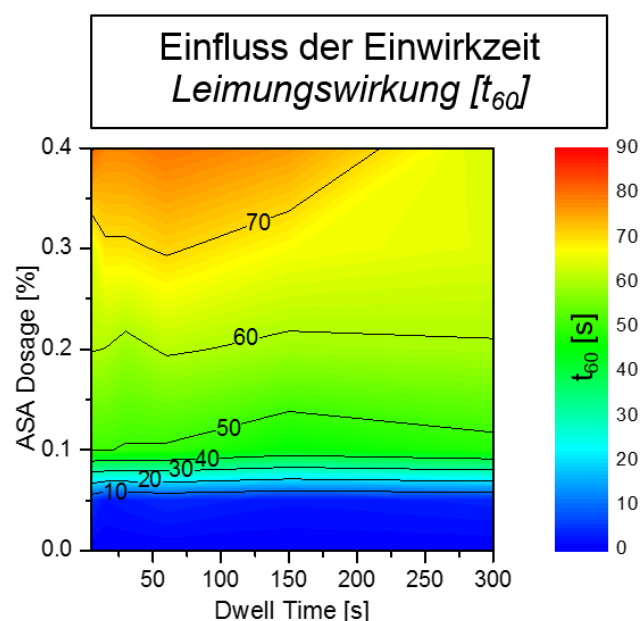
Grafik 2.2-36: Einfluss der Blattbildungsscherkräfte ohne und mit PAM / PEI



Dabei liegen die Ergebnisse ohne Füllstoff auf der linken Seite, die mit 25% GCC auf der rechten, die Ergebnisse ohne Retentionsmittel oben, die mit 0,03% PAM in der Mitte und die mit 0,2% PEI unten. Diese zeigen, dass eine Zunahme der Scherkräfte bei der Blattbildung mit einem generell leichten Abfall der Leimungswirkung verbunden ist. Die Zugabe von 25% GCC reduziert die Leimungswirkung wie erwartet deutlich, wobei sie gleichzeitig die Scherempfindlichkeit steigert. Durch die Zugabe von PAM, oder PEI konnte im Rahmen dieses Versuches die Leimungsleistung nicht signifikant gesteigert werden, was zeigt, dass das verwendete ASA Schutzkolloid hervorragende Eigenretention zeigt und somit von Retentionsmitteln durch unerwünschte Wechselwirkungen nur abgeschwächt wird

#### 2.2.2.4.6 ASA Einwirkzeit

Unter Berücksichtigung des jetzigen Trends die ASA Dosierung immer näher an den Stoffauflauf zu legen (Kapitel 2.1.6.3.2 war es von Interesse zu evaluieren in wie weit sich eine Veränderung der Einwirkzeit auf das Leimungsergebnis niederschlägt. Dafür wurde die Einwirkzeit der Emulsion von 5 s bis 300 s angepasst. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-37 aufgeführt.



Grafik 2.2-37: Einfluss der Einwirkzeit auf das Leimungsergebnis

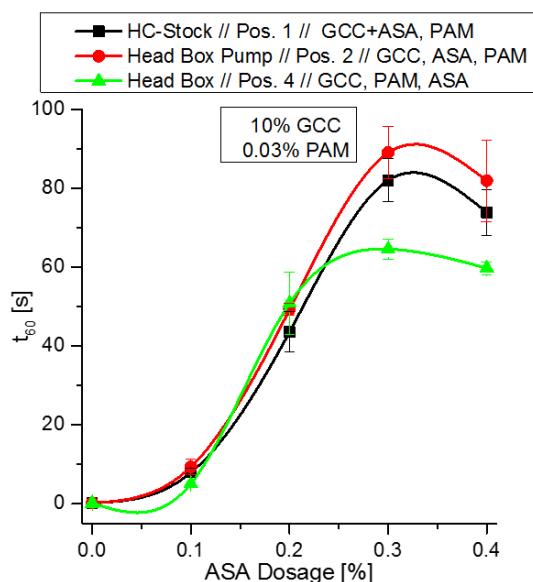
Die Ergebnisse zeigen, dass sich eine Variation der Einwirkzeit nicht signifikant auf das Leimungsergebnis niederschlagen. So ist schon nach 5 Sekunden Einwirkzeit die volle Leimungsleistung generiert, was im Umkehrschluss bedeutet, dass ASA

für den Fall, dass es zureichend emulgiert wurde, sehr nahe am Stoffauflauf dosierte werden kann, ohne befürchten zu müssen, dass es nicht ausreichend aufzieht.

#### 2.2.2.4.7 Dosierort und Dosierreihenfolge

Um den Einfluss des Dosierortes und der Dosierreihenfolge zu untersuchen wurden diese Größen an der Versuchspapiermaschine des IVP e.V. (VPM, Kapitel 2.3.2.1.18) im kontinuierlichen Betrieb untersucht. Dabei wurde mit dem Referenzstoffsystem und zusätzlichen 10% GCC, sowie 0,03% PAM Papier mit 100 g/m<sup>2</sup> produziert. Der Dosierort des ASA wurde hierbei vom Dickstoff (pos.①), über die Stoffauflaufpumpe (pos.②) hin zum Stoffauflauf gelegt (pos.④). Die genauen Dosierorte sind dem RI-Schema der VPM zu entnehmen (Grafik 2.3-9). GCC wurde während des Versuchs über eine separate Einspeisung in Position ① dosiert, wobei PAM in Position ③ dosiert wurde. Die Produktionsparameter der VPM sind Kapitel 2.3.2.1.18 zu entnehmen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind nachfolgend in Grafik 2.2-38 aufgeführt.

### Einfluss des Dosierortes und der Dosierreihenfolge *Leimungswirkung [t<sub>60</sub>]*



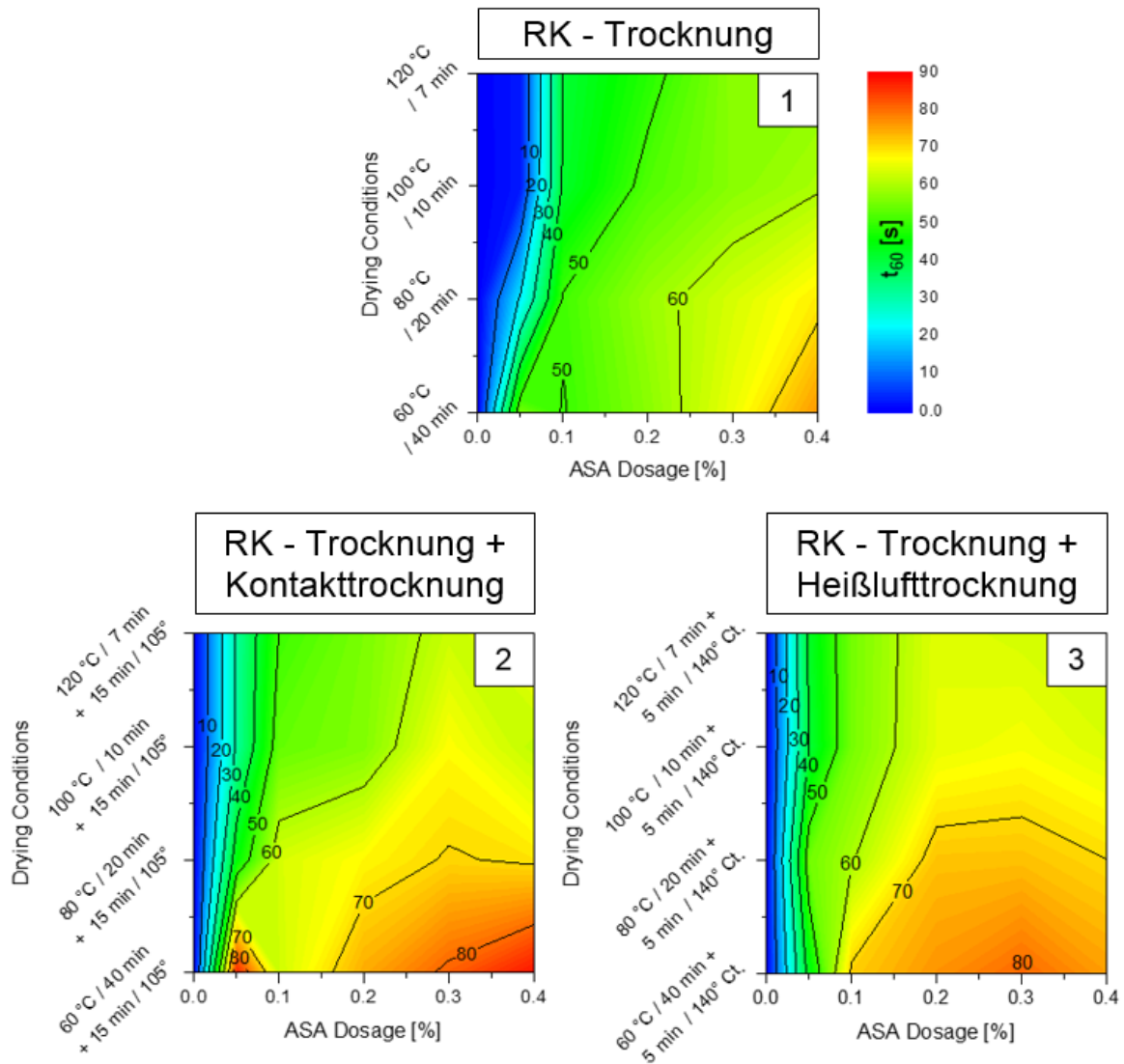
Grafik 2.2-38: VPM – Einfluss des Dosierortes und der Dosierreihenfolge auf das Leimungsergebnis

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Leimungsergebnis bis zu einer Dosiermenge von 0,3% ASA nicht durch den Dosierort beeinflussen lässt. Ab 0,3% Dosiermenge fällt die Leimungswirkung der Dosierstelle am Stoffauflauf deutlich im Verhältnis zu

den anderen beiden Optionen ab. Dies liegt sehr wahrscheinlich darin begründet, dass Mengen über 0,2% in so kurzer Zeit im VPM Betrieb nicht auf die füllstoffbelastete Faser aufziehen können und somit nicht retendiert werden.

2.2.2.4.8 Trocknungs-Art und Trocknungs-Intensität

Einfluss der Trocknungsart und Trocknungsintensität  
*Leimungswirkung [t<sub>60</sub>]*



Grafik 2.2-39: Einfluss der Trocknungsart und Intensität auf das Leimungsergebnis

Die Trocknungsart und Intensität soll in der Lage sein die Leimungsleistung von ASA, bedingt durch den Einfluss auf das Spreitverhalten, deutlich zu beeinflussen. Aus diesem Grund wurden die folgenden Versuche zur Ermittlung dieser Einflussgröße durchgeführt. Hierfür wurde verglichen, wie zunächst sich eine Änderung der Trocknungstemperatur und somit auch der Trocknungszeit bis zu

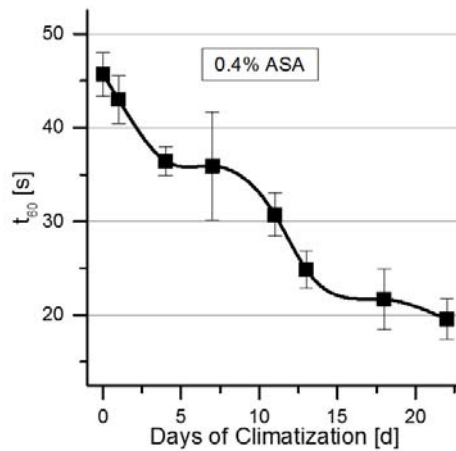
Erreichen von 5% Restfeuchte auf die Leimungsleistung niederschlägt (Kapitel 0). Anschließend wurde eruiert, in wie weit sich die Leimungsleistung nach den oben genannte Trocknungsschritten durch zusätzliche Kontakttrocknung (Kapitel 2.3.2.1.14) und Trockenschrankbehandlung (Kapitel 2.3.2.1.15) beeinflussen lässt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Grafik 2.2-39 zusammengefasst. Diese zeigen, dass die zunächst höchste Leimungswirkung durch einen 40 minütigen Trocknungsschritt bei 60°C erreicht wird (Grafik 2.2-39/1). Eine zusätzliche Nachbehandlung durch Kontakttrocknung (Grafik 2.2-39/2) verursacht eine weiter deutliche Steigerung der Leimungswirkung. Ebenso kann durch zusätzliche Heißluftbehandlung (Grafik 2.2-39/3) die Leimungswirkung gesteigert werden.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass ASA für die Entwicklung seiner Leimungsleistung nicht unbedingt sehr hohe Trocknungstemperaturen benötigt. Eher benötigt es einen gewissen Energieeintrag, der es dem ASA ermöglicht zu spreiten. Da dies ein physikalischer Mobilitätsprozess ist, kann er durch eine willkürliche Erhöhung der Trocknungstemperatur nicht beliebig verkürzt werden.

### 2.2.2.4.9 Probenalterung

Da das Leimungsergebnis nach der Produktion als sehr anfällig auf Luftfeuchtigkeit und Temperatur angesehen werden muss, kann es als nicht statisch betrachtet werden. Um diese Dynamik im Alterungsprozess erfassen zu können, wurde der folgende Versuch durchgeführt. Dabei wurden geleimte Papierproben bei 80°C und 65% rel. Hum. beschleunigt über 22 Tage gealtert (Kapitel 2.3.2.1.16). Die Ergebnisse dieses Versuchs sind nachstehend (Grafik 2.2-40) dargestellt. Bei der Betrachtung wird deutlich, dass die Leimungswirkung bei diesem Versuch über die Alterungszeit nahezu linear abfällt. Dieser Abfall ist sehr wahrscheinlich auf eine Temperatur und Feuchtigkeit bedingte Migration und Agglomeration des ASAs zurückzuführen (Kapitel 2.1.7.2).

### Einfluss von beschleunigter Alterung Leimungswirkung [ $t_{60}$ ]



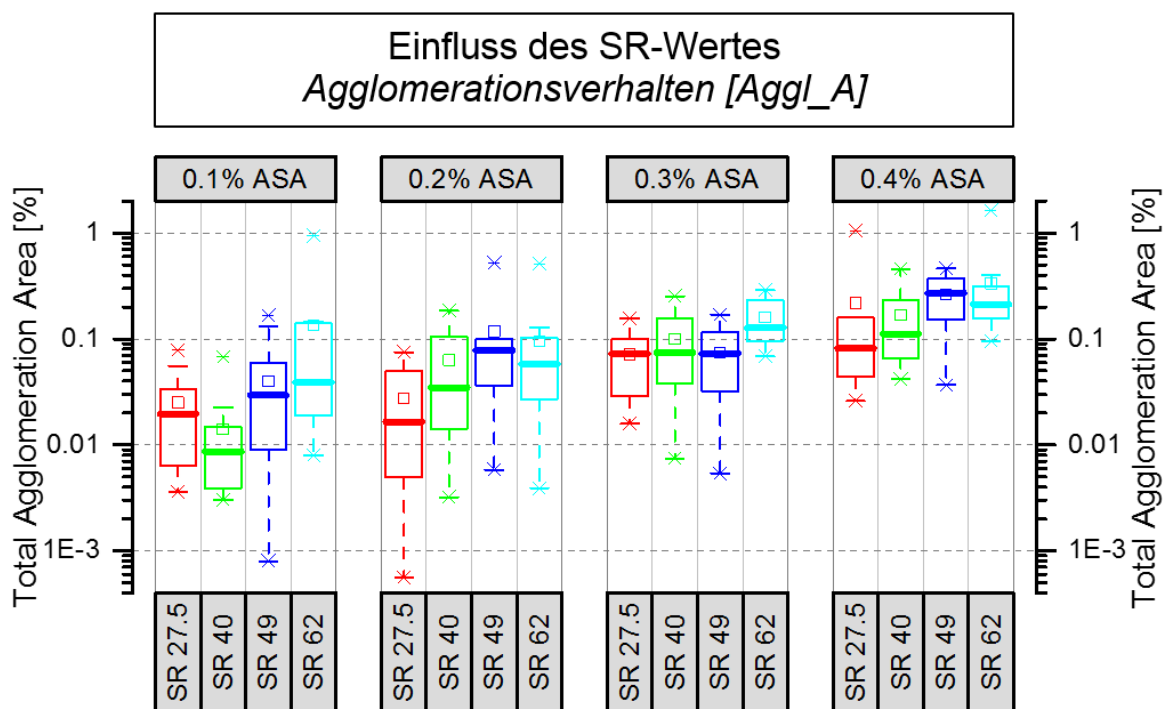
Grafik 2.2-40: Einfluss beschleunigter Alterung auf die ASA Leimung

### 2.2.3 Lokalisationsverhalten beeinflussende Faktoren

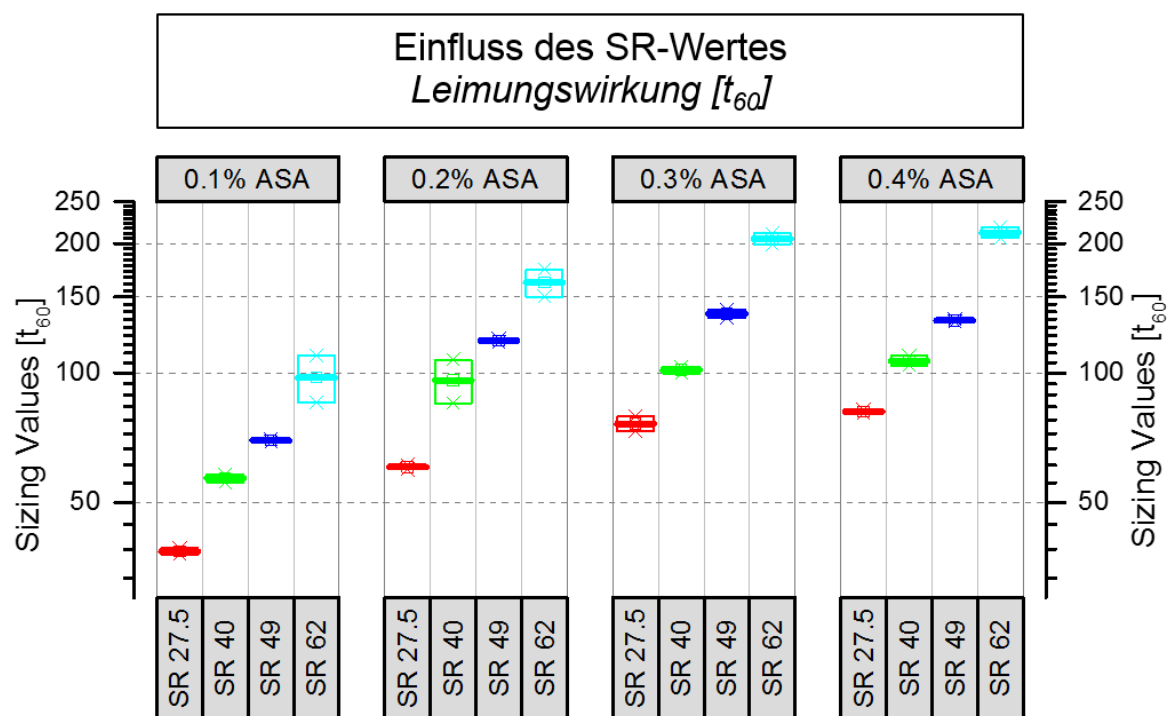
Die oben beschriebenen Herangehensweisen und Versuche haben gezeigt, dass ASA in Bezug auf seine Leimungswirkung dominant von äußeren Faktoren beeinflusst werden kann. Auf Basis dieser Erkenntnisse soll im folgenden Teil des Berichtes neben den leimungsbeeinflussenden Eigenschaften mancher Faktoren auf deren agglomerationsbeeinflussenden Eigenschaften eingegangen werden. Dies soll mit Hilfe der neuentwickelten Lokalisationsmethode (Kapitel 2.2.1) geschehen und dabei helfen die existierenden Lücken im ganzheitlichen Verständnis der Mechanismen der ASA Leimung zu schließen.

#### 2.2.3.1 Einfluss des SR-Wertes

Wie sich im Rahmen der Leimungsanalysen herausstellte, ist der SR-Wert des Stoffsystems ein Faktor höchster Signifikanz. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung der Leimungswirkung über die Änderung des SR-Wertes der des Agglomerationsverhaltens (Aggl\_A) gegenübergestellt und auf Korrelationen untersucht. In der nachfolgenden Grafik 2.2-41 ist das Agglomerationsverhalten als Box-Whisker Plot über eine SR-Wert Änderung von SR 17,5 auf SR 62 dargestellt. Grafik 2.2-41 zeigt ebenso als Box-Whisker Plot das Leimungsverhalten derselben Proben.



Grafik 2.2-41: Agglomerationsverhalten – Einfluss des SR-Wertes



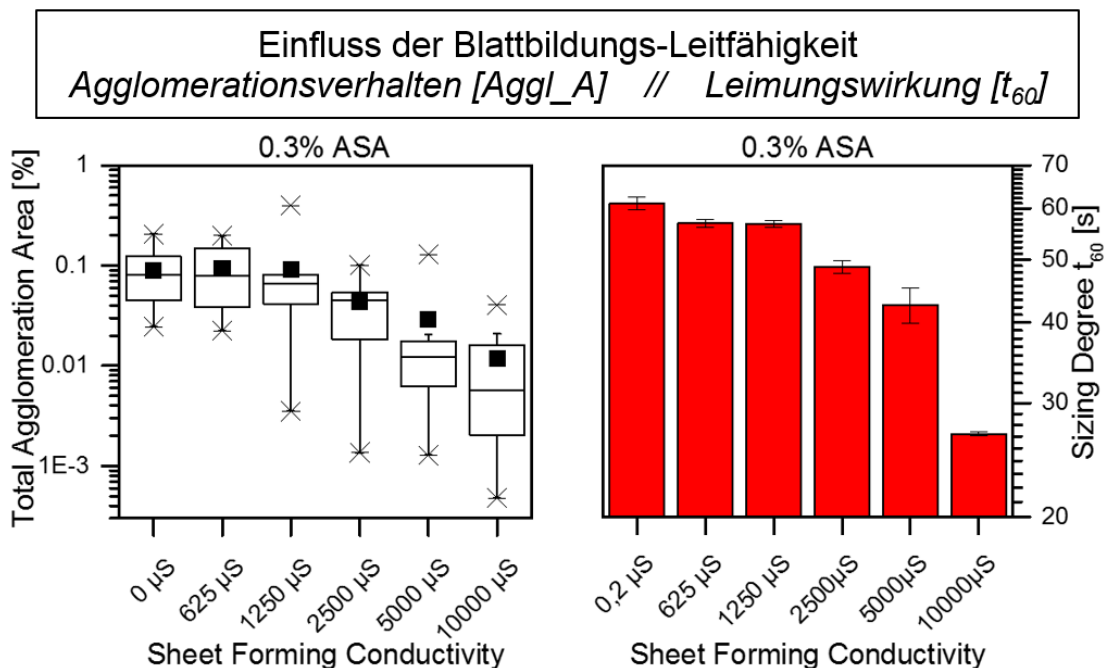
Grafik 2.2-42: Leimungsverhalten – Einfluss des SR-Wertes

Die Ergebnisse zeigen, dass das Agglomerationsverhalten, wie auch die Leimungswirkung über eine Zunahme der ASA Dosierung, als auch über die Zunahme des SR-Wertes positive beeinflusst werden.

Die Korrelation zwischen den Werten der Agglomeration und der Leimungswirkung zeigen bei diesem Versuch mit  $R^2=0,61$  eine deutliche und signifikante Korrelation. Zu begründen ist diese in der morphologischen Änderung der Blattstruktur, als auch in der zunehmenden ASA Dosierung. Je dichter das Blatt wird, je höher wird die Leimungswirkung, aber umso mehr ASA wird auch an die Grenzfläche gezwungen. Dies führt zu Übersättigung an der Oberfläche und dadurch zu höherer Agglomerationsneigung.

### 2.2.3.2 Blattbildungs Leitfähigkeit

Der erste suspensionsbeeinflussende Parameter, welcher im Rahmen diese Korrelationsanalyse untersucht wird ist die Leitfähigkeit des Stoffsystems. Um die Analyse der Korrelation hier zu vereinfachen, werden ausschließlich die Agglomerationswerte, sowie Leimungswerte für eine Dosiermenge von 0,3% ASA über eine Leitfähigkeitsänderung von  $0,2 \mu\text{S}$  auf  $10000 \mu\text{S}$  dargestellt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-43 abgebildet.



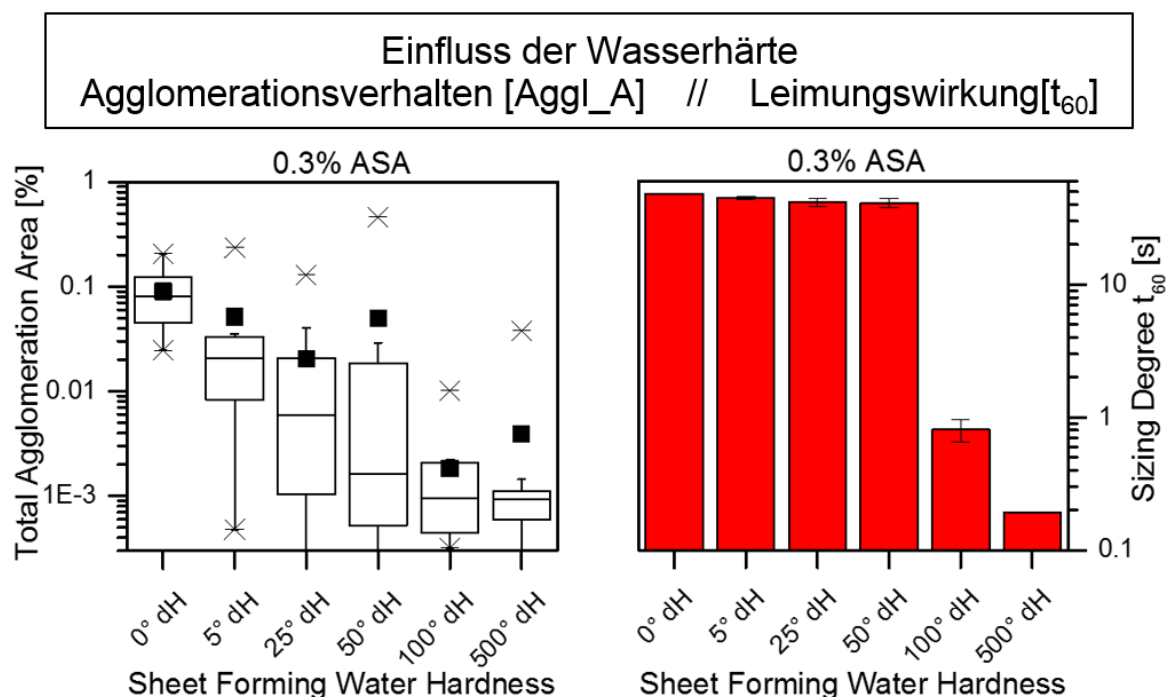
Grafik 2.2-43: Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung – Einfluss der Leitfähigkeit

Diese zeigen deutlich, dass über die Zunahme der Leitfähigkeit neben der Leimungswirkung auch das Agglomerationsverhalten abfällt. Da während dieser Versuche beobachtet wurde, dass die Filtrat Farbe über die Zunahme der Leitfähigkeit deutlich zugenommen hat, wird davon ausgegangen, dass die Abnahme der Leimungswirkung, wie auch der Agglomerationstendenz auf eine

verminderte ASA Retention und somit auf einen verminderten ASA Gehalt zurückzuführen sind. Der Korrelationskoeffizient der Leimungswirkung und der Agglomerationstendenz liegt bei diesem Versuch mit  $R^2=0,94$  im hoch signifikanten Bereich.

### 2.2.3.3 Wasserhärte

Der zweite suspensionsbeeinflussende Parameter, welcher im Rahmen diese Korrelationsanalyse untersucht wird ist die Wasserhärte Stoffsystems. Um die Analyse der Korrelation hier zu vereinfachen, werden auch hier ausschließlich die Agglomerationswerte, sowie Leimungswerte für eine Dosiermenge von 0,3% ASA über eine Wasserhärteänderung von 0 °DH auf 500 °DH dargestellt. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-44 abgebildet.



Grafik 2.2-44: Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung – Einfluss der Wasserhärte

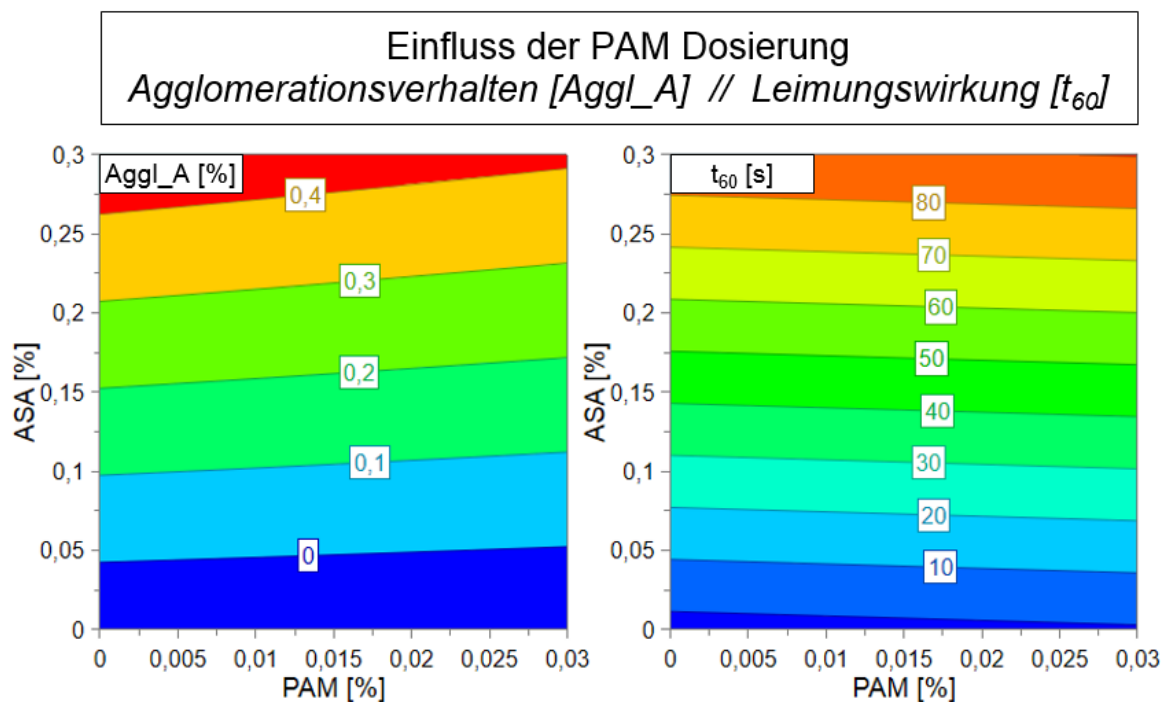
Diese zeigen, dass auch hier über die Zunahme an Wasserhärte die Leimungswirkung und die Agglomerationstendenz absinken. Auch hier wurde über die Zunahme der Wasserhärte eine zunehmende Filtrat Färbung festgestellt. Dies führt ebenso zu der Vermutung, dass die Agglomerationstendenz und die Leimungswirkung durch eine verminderte ASA Retention negativ beeinflusst wurden. Der Korrelationskoeffizient der Leimungswirkung und der



Agglomerationstendenz liegt bei diesem Versuch mit  $R^2=0,60$  im signifikanten Bereich.

#### 2.2.3.4 Retentionsmittel (PAM)

Der Synergieeffekt zwischen Retentionsmitteln und der ASA Leimung ist ein bekannter Faktor. Aus diesem Grund wurde er im Rahmen dieses Projektes herangezogen um Rückschlüsse über einen möglichen Zusammenhang zwischen leimungssteigernde Leistung und Agglomerationsbeeinflussung der Retentionsmittel zu evaluieren. Um dies herauszufinden wurde ein Versuch durchgeführt bei dem die PAM Dosierung von 0% bis 0,03% verändert wurde. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Grafik 2.2-45 als Kontur-Plot dargestellt. Dieser entstammt einem Model, welches auf Basis der erarbeiteten Daten durch das Programm Modde erstellt wurde.



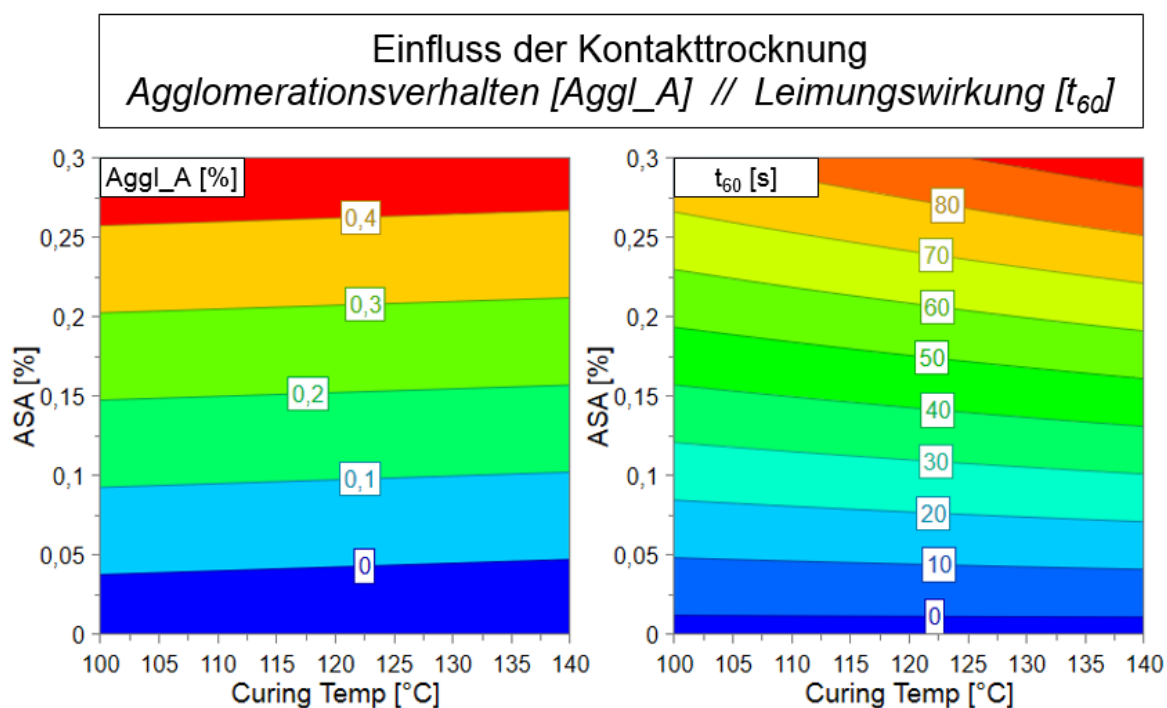
Grafik 2.2-45: Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung \_ Einfluss der PAM Dosierung

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen über alle ASA Dosiermengen, dass die bei gleichbleibender ASA Dosierung über eine Zugabe von PAM die Leimungswirkung gesteigert und gleichzeitig die Agglomerationstendenz gesenkt wird. Die Erklärung dieses Phänomens wird in der fixierenden Wirkung des PAMs vermutet. Es wird davon ausgegangen, dass das PAM das ASA besser gespreitet

hält, somit weniger Agglomerate auftreten und dadurch die Leimungswirkung optimiert wird.

### 2.2.3.5 Kontaktrocknung

Da die oben aufgeführten Versuche zu Abhängigkeit der Leimungswirkung von der Trockenart und Temperatur einen starken Einfluss gezeigt haben, war es im Rahmen des hier aufgeführten Versuchs von Interesse ob durch eine Variation der Trocknungsenergie das Lokalisationsverhalten ebenso beeinflusst wird. Hierfür wurden im Standardverfahren hergestellte Prüfblätter zusätzlich durch einen Kontaktrocknungsschritt bei 100 °C, 120 °C und 140 °C behandelt. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Grafik 2.2-46 aufgeführt.

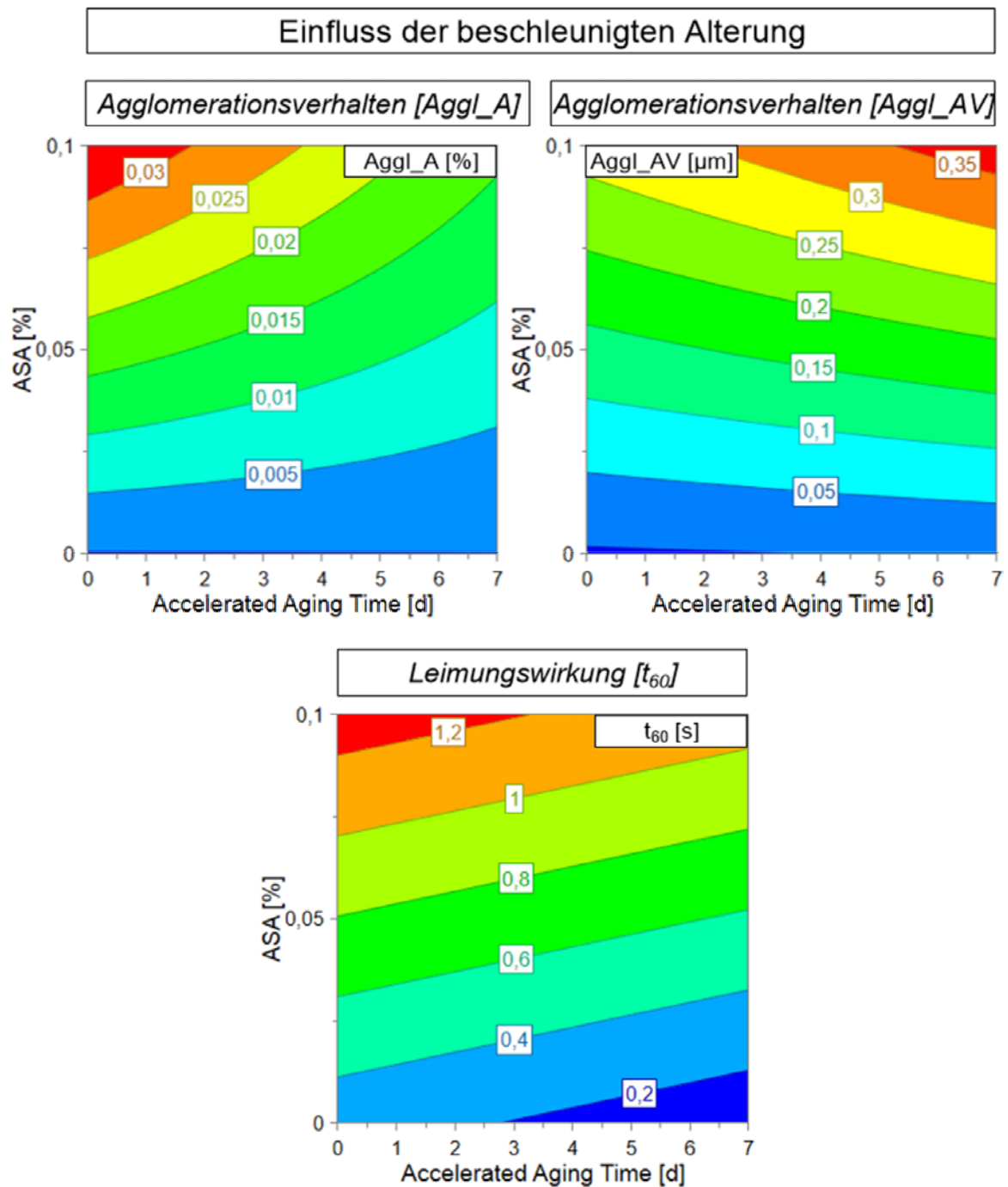


Grafik 2.2-46: Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung \_ Einfluss der Kontaktrocknung

Diese zeigen, dass ähnlich wie beim Versuch mit PAM die Leimungswirkung über die Erhöhung der Kontaktrockentemperatur zunimmt, wobei zugleich die messbare Agglomerationsfläche abnimmt. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine erhöhte Trockenenergie die Spreitung des ASA unterstützt, somit mehr Oberfläche vom ASA bedeckt wird und dadurch die Leimungswirkung steigt.

2.2.3.6 Beschleunigte Probenalterung

Der letzte Faktor der bezüglich seines Einflusses auf das Agglomerationsverhalten von ASA hin untersucht wurde war die Beschleunigte Probenalterung, wie sie auch bei dem Alterungsversuch aus Kapitel 2.2.2.4.9 angewandt wurde. Für diesen Versuch wurden die Proben, welche nur mit bis zu 0,1% ASA geleimt wurden für 7 Tage künstlich gealtert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Grafik 2.2-47 aufgeführt



Grafik 2.2-47: Agglomerationsverhalten vs. Leimungswirkung \_ Einfluss von beschleunigter Alterung

Diese zeigen, dass die Agglomerationsfläche, sowie die Leimungswirkung von der künstlichen Alterung negativ beeinflusst werden, wobei die durchschnittliche Agglomerat Fläche zunimmt. dies ist ein Indiz für eine alterungsbedingte Agglomeration des ASA. Durch diese würde sich das ASA aus der Fläche zu Agglomeraten zusammenziehen. Dadurch würde weniger Oberfläche von ASA bedeckt bleiben und somit die Leimungswirkung reduziert werden. Gleichzeitig würden die die vorhandenen Agglomerate durch den Zuwachs an ASA Masse an Größe gewinnen. Dies erklärt die Zunahme der Agglomeratgröße über die Alterungszeit.

### 2.2.4 Haupt-Optimierungsansatz

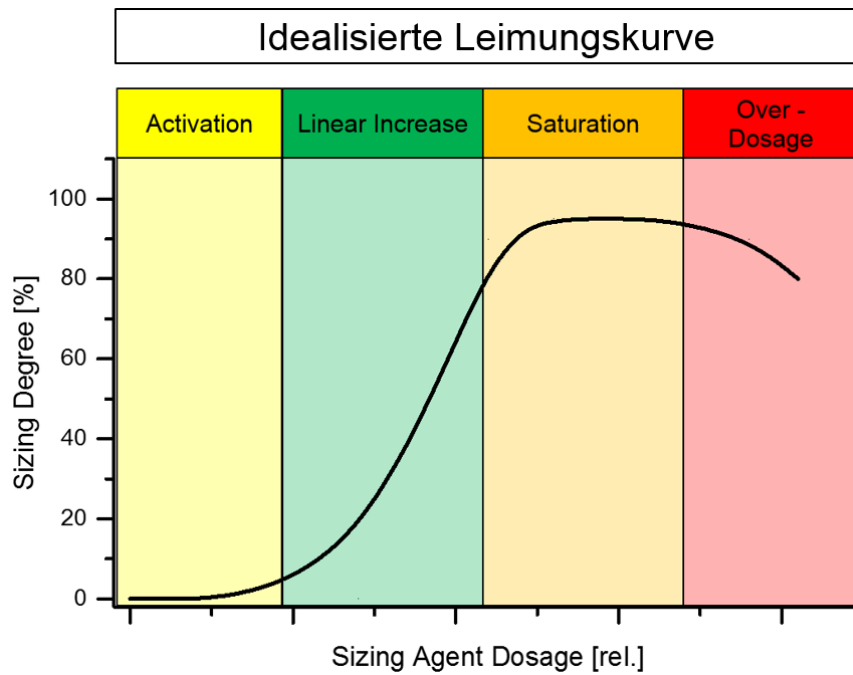
Das Ziel des Projekts war die Leimungswirkung im industriellen Maßstab deutlich zu optimieren und dadurch den Verbrauch an Leimungsmittel deutlich zu deduzieren. Dies sollte auf Basis der Erkenntnisse aus den Bereichen der theoretischen Recherche und den Versuchen zu den leimungsbeeinflussenden als auch den agglomerationsbeeinflussenden Faktoren geschehen. Dabei haben die Ergebnisse aus Kapitel 2.1, 2.2.1, 2.2.2 und 2.2.3 gezeigt, dass eine optimale Leimungswirkung von folgenden Faktoren abhängt:

- Optimale Fixierung und damit verbundene hohe Retention um den Anteil an aktiven ASA im Blattverbund zu erhöhen.
- Minimierte Pre-Spreitungs Hydrolyse, entweder in der Emulsion, oder im Blattverbund, um so die Spreitung zu optimieren.
- Maximale Spreitung während des Trocknens, um eine maximale Oberflächenabdeckung durch ASA zu gewährleisten.
- Eine finale optimale Orientierung der ASA Moleküle, um so eine homogene und maximale Reduktion der Oberflächenenergie zu bewirken.

Um die Leimungswirkung von ASA zu optimieren, galt es einen, oder eine Kombination aus den oben genannten Faktoren positiv zu beeinflussen.

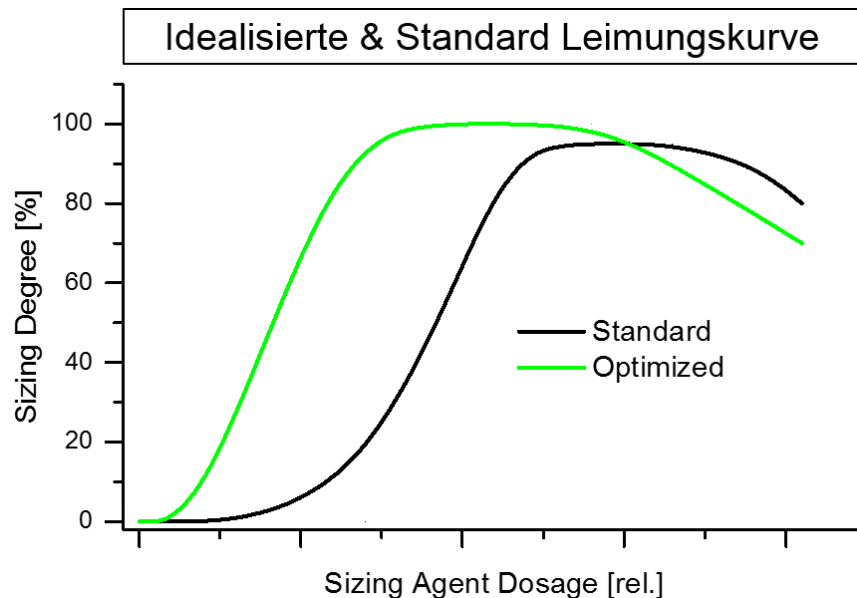
#### 2.2.4.1 Optimierung der Charakteristiken der Leimungswirkung

Betrachtet man eine idealisierte Leimungskurve über die Erhöhung der Leimungsmitteldosierung, so ist es möglich, diese in vier Sektoren zu untergliedern (Grafik 2.2-48). Diese sind die Aktivierung, die lineare Steigerung, der Sättigungsbereich und die Überdosierung.



Grafik 2.2-48: Idealisierte Leimungskurve mit spezifischen Sektoren

Als plausibelster Ansatz diese Leimungskurve und die damit verbundene Leimungscharakteristik zu optimieren, wurde der in Grafik 2.2-49 dargestellte Ansatz verfolgt.



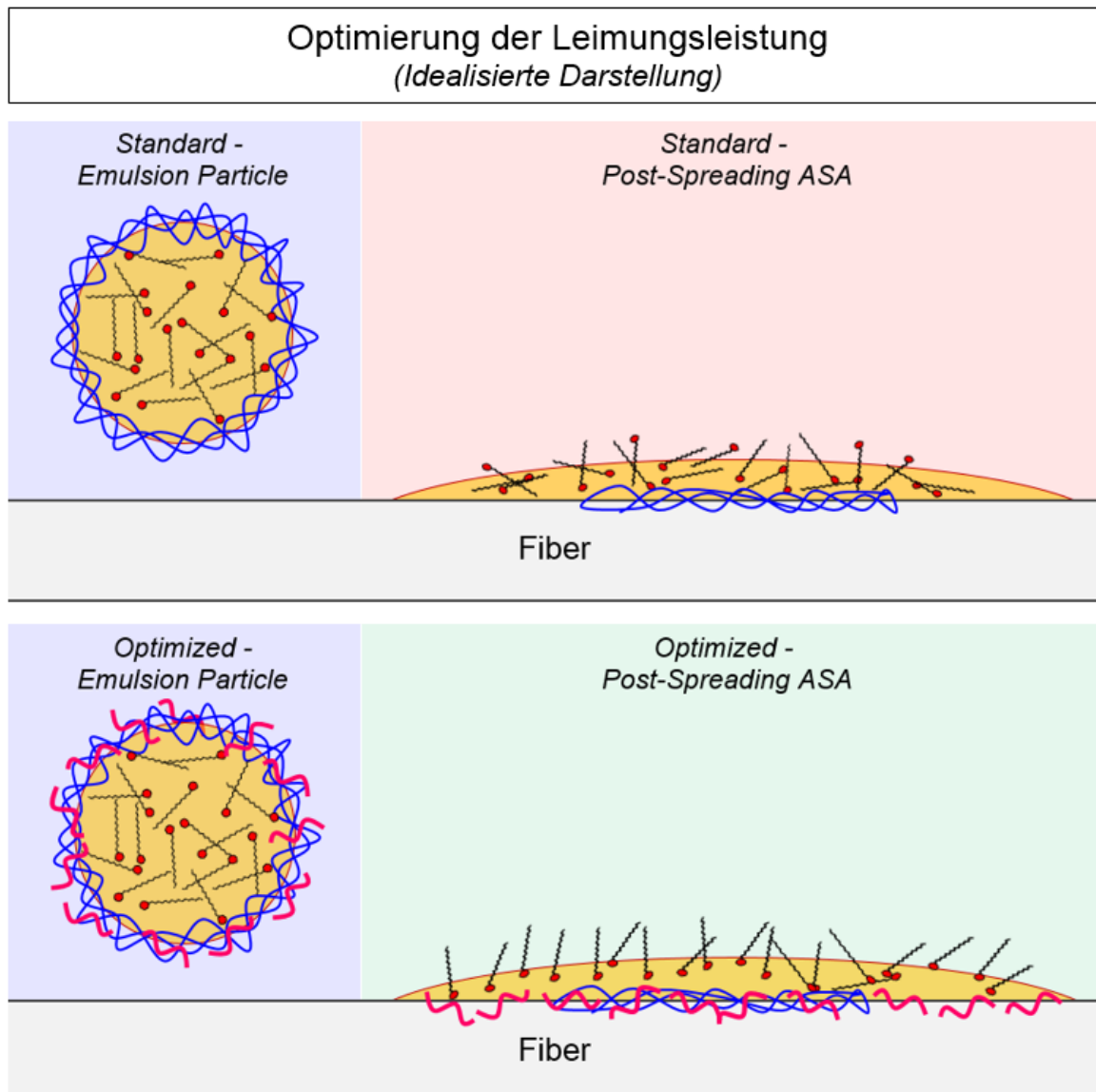
Grafik 2.2-49: Idealisierte & Optimierte Leimungskurve

Im Rahmen dieses Ansatzes galt es den Aktivierungsbereich der Leimungskurve zu minimieren und dadurch bei geringerer Leimungsmitteldosierung identische Leimungswerte zu erreichen. Das Erreichen einer generell höheren maximalen Leimungswirkung kann im Rahmen aller Optimierungsansätze nicht garantiert

werden, da die maximale Leimungswirkung hauptsächlich von der Morphologie des Blattes abhängig ist und nicht vom Leimungsmittel.

#### 2.2.4.2 Emulsionsmodifikation

Auf Basis der obigen Versuchsergebnisse, sowie der Betrachtung der theoretisch und praktisch möglichen Maßnahmen, wurde der Schritt der Emulsionsoptimierung als primärer Ansatz für die Optimierungsversuche ausgewählt (Grafik 2.2-50).



Grafik 2.2-50: Idealisiertes Schema der Leimungsoptimierung durch Emulsionsmodifikation

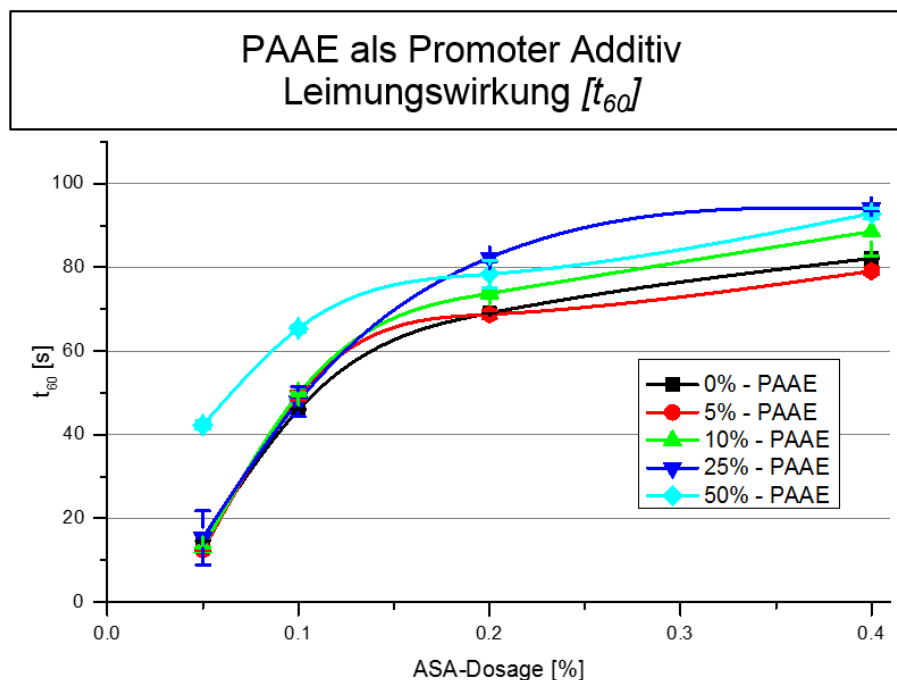
Dabei soll durch die Einbringung von kationischen Additiven die Emulsion zu optimiertem Spreit- und Orientierungsverhalten bewegt werden. Das verfolgte Prinzip beruht hierbei auf der Auswahl von passenden Additiven, welche sich durch Modifikation des Emulgierprozesses schon in das Schutzkolloid einbringen lassen.

Dadurch sollen zusammen mit dem Emulsionspartikel auf der Faser fixiert werden und während des Spreitens ihre Wirkung entfalten. Der Hauptgedanke lag hierbei darin, dass das verwendete Additiv in der Lage sein muss in der wässrigen Grenzfläche zwischen Cellulose und ASA mit dem ASA zu Spreiten. So soll das Additive über die komplette von ASA bedeckte Oberfläche als Anker und Orientierungshilfe fungieren. Von daher muss das zu verwendende Additiv über eine gute Wasserlöslichkeit und über hohe Mobilität im Kontakt mit Cellulose verfügen.

Die kationischen Additive, welche für diese Versuche verwendet wurden waren Polyaluminiumchlorid (PAC, Kapitel 2.3.3.3.4), Polyaluminium Nitrat Sulfate (PANS, Kapitel 2.3.3.3.4) und Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE, Kapitel 2.3.3.3.5). Die Synergieeffekte dieser Additive sind durch vorherige Arbeiten bereits bekannt, lediglich nur falls diese zusätzlich zum ASA in der Masse dosiert werden. Im Nachfolgenden werden ausschließlich die Ergebnisse der Verwendung von PAAE aufgeführt, da dieses vom Labor bis zur industriellen Produktion als Optimierungsadditiv verwendet wurde. PAC und PANS haben auch ein sehr großes Potential gezeigt, konnten aber aus Zeit- und Kapazitätsgründen nicht bis zum verifizierten industriellen Einsatz angewandt werden. Die Evaluierung des Optimierungspotentials wurde mittels eines dreistufigen Verfahrens durchgeführt. Dabei wurde das Potential zunächst im Labor erarbeitet, anschließend auf der VPM verifiziert und weiterentwickelt, bevor es final im industriellen Einsatz unter realen Produktionsbedingungen implementiert und validiert wurde.

### 2.2.4.2.1 Laborversuche

Der folgende Versuch beschreibt das Optimierungspotential, welches durch den Einsatz von PAAE als Promoteradditiv generiert werden kann. Dafür wurde PAAE über den in Kapitel 2.3.3.3.5 beschriebenen Prozess in die Emulsion eingemischt. Die so modifizierte Emulsion wurde anschließend anhand ihrer Leimungsleistung im Standard Blattbildungsprozess analysiert. Grafik 2.2-51 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches, wobei die PAAE Dosierung von 0% - 50% (Wirksubstanz) bezogen auf die ASA Menge variiert wurde.



Grafik 2.2-51: PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung RDA / Idealstoffsystem

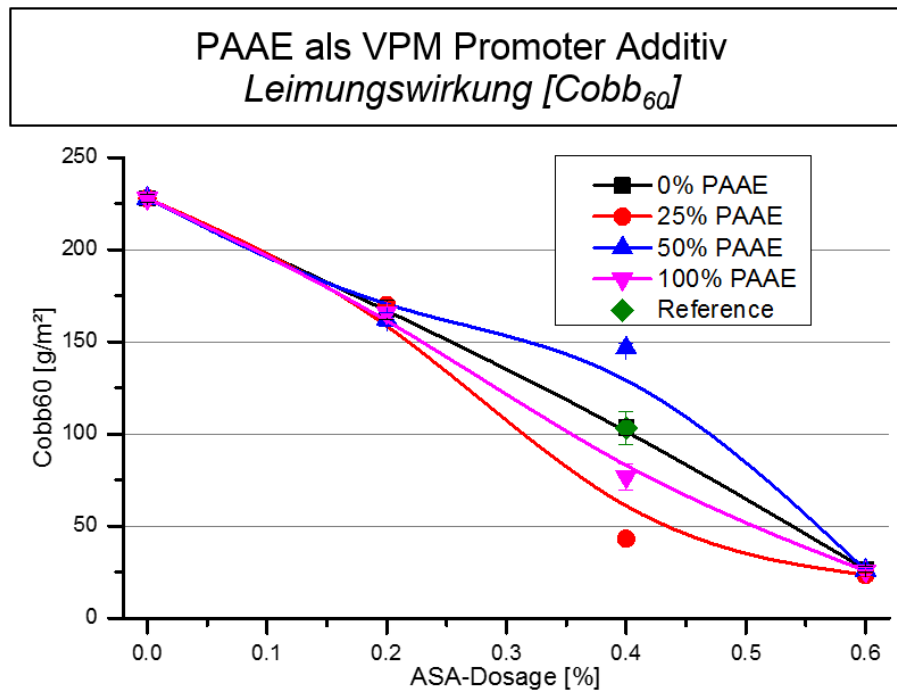
Die Ergebnisse zeigen, dass PAAE im linearen Bereich der Leimungskurven bei 50% ein deutliches Potential zur Optimierung der Leimungswirkung zeigt. Hier wäre über eine Dosierung von 50% PAAE eine Reduktion von ca. 50% ASA möglich, wobei die maximale Leimungswirkung im Sättigungsbereich um ca. 10% angehoben wird.

#### 2.2.4.2.2 VPM Versuche

Da die Versuche am RDA Blattbildner ein deutliches Optimierungspotential aufgezeigt haben, wurde der Optimierungsansatz auf die VPM (Kapitel 2.3.2.1.18) des IVP e.V. an der Hochschule München übertragen. Um die industrielle Anwendbarkeit des Optimierungsansatzes zu evaluieren, wurde dieser mit OCC basierendem Stoff und Siebwasser aus einer industriellen Produktionsanlage durchgeführt (Kapitel 2.3.3.1.2). Für diese Versuche wurde die PAAE Dosiermenge von 0% - 100% variiert. So sollte eine mögliche Abschwächung des Optimierungspotentials durch das belastete Stoffsystem kompensiert werden. Zur detaillierten Simulation eines OCC basierten industriellen Systems wurde zusätzlich zu ASA noch Nassfestmittel (NFM), Polyaluminiumchlorid (PAC) und Retentionsmittel (RET) dosiert. Die Dosierreihenfolge, sowie Dosierorte waren hierbei ① NFM, ② PAC, ③ ASA, ④ RET (Grafik 2.3-9). Während der Versuche wurde ausschließlich die Dosiermenge an ASA, sowie die an Promoteradditiv



verändert. Die Ergebnisse dieses Versuchs (Grafik 2.2-52) zeigen auf, dass die Leimungswirkung durch das Promoteradditive nur bei einer ASA Dosierung von 0,4% deutlich beeinflusst wird. Hier haben die Dosiermengen von 100% PAAE, aber am deutlichsten von 25% PAAE einen positiven Einfluss. Eine Dosiermenge von 25% PAAE ist im Rahmen dieser Versuche in der Lage bei 0,4% ASA den Cobb Wert um ca. 55% zu senken.

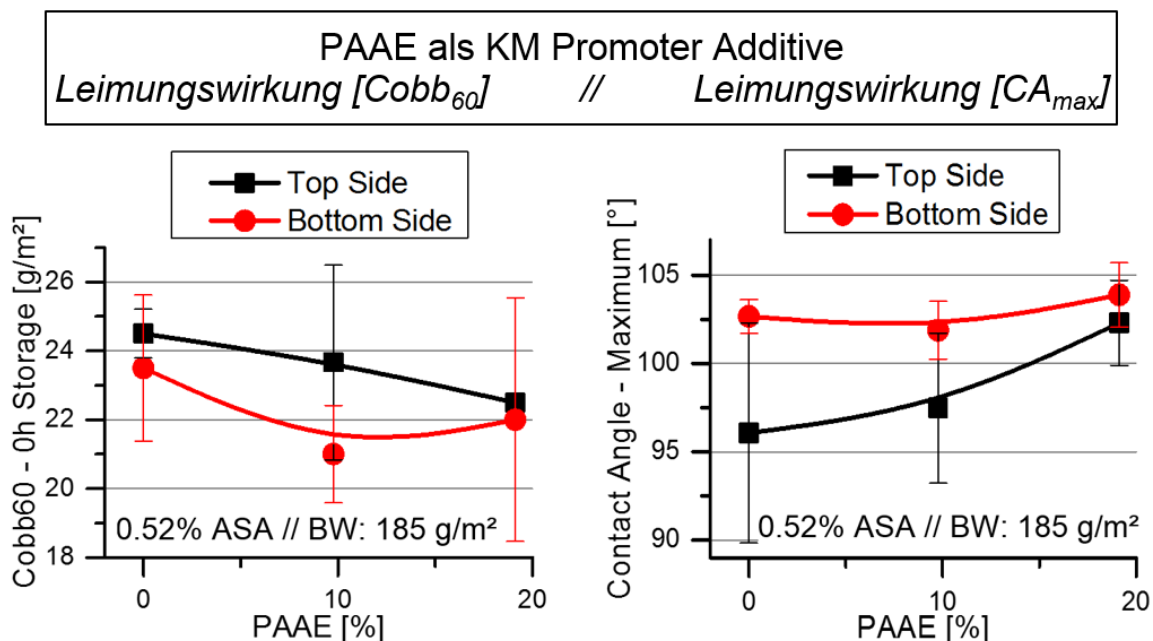


Grafik 2.2-52: PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung VPM / OCC System

#### 2.2.4.2.3 Industrie Versuche

Der letzte Schritt in Richtung der industriellen Anwendung des entwickelten Optimierungsprinzips war der Transfer auf eine Produktionsanlage im Standardbetrieb. Dieser Schritt wurde an einer 3-Lagen Langsiebmaschine für die Produktion von OCC-basierten technischen Sorten vollzogen. Die Maschinen und Produktspezifikationen sind hierbei in Kapitel 2.3.2.1.19 aufgeführt. Da es im Rahmen eines kontinuierlichen Herstellungsprozess nicht möglich ist das Promotoradditiv batch-weise der Emulsion zuzugeben, musste hierfür der Emulgierprozess nach dem in Kapitel 2.3.3.3.5 dargestellten Prinzip abgeändert werden.

Die Ergebnisse der ersten Versuche (Grafik 2.2-53) zeigen den Einfluss einer PAAE Dosierung von 0% - 20% auf die Leimungswirkung, gemessen mittels Cobb und Kontaktwinkel.



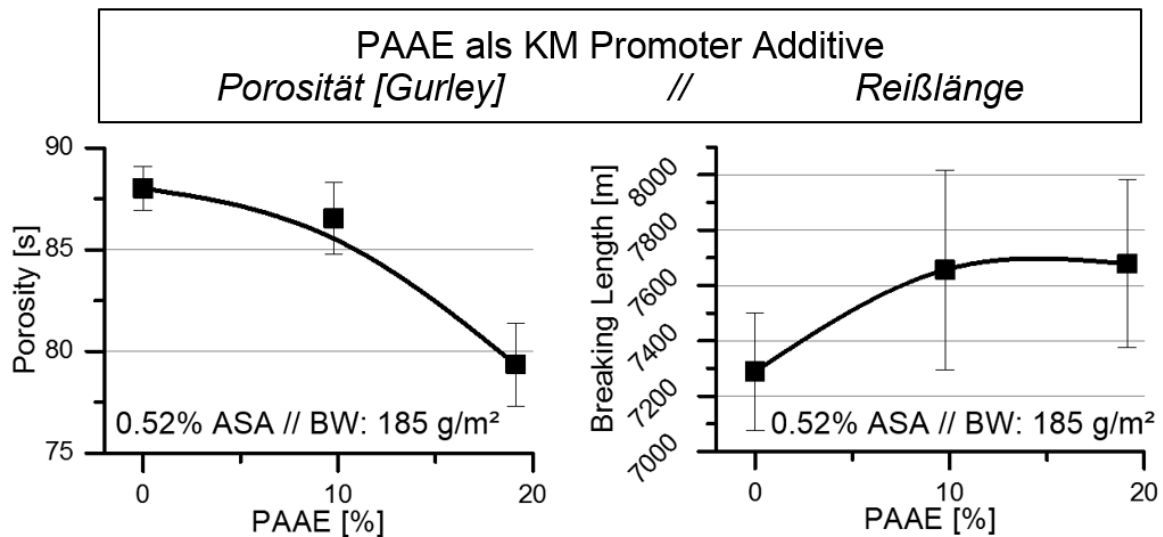
Grafik 2.2-53: PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung (Cobb<sub>60</sub>/ links, CA<sub>MAX</sub>/ rechts) KM / OCC System

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Zugabe von PAAE im Schutzkolloid als Promoteradditive eine deutliche Steigerung der Leimungswirkung erzielt werden kann. So nimmt die Leimungswirkung auf Decke und Rücken des Produktes, gemessen über beide Ansätze um ca. 10% zu. Da die hier produzierte Sorte als vollgeleimt gilt und sich die Leimungskurve somit im Sättigungsbereich befindet ist dieses Steigerung als sehr signifikant einzustufen.

Weiter wurde im Rahmen dieses Versuches analysiert, in wie weit sich dieser Optimierungsansatz auf die physikalischen Eigenschaften des Produktes und somit auf die Verarbeitbarkeit niederschlägt. Dieser Ansatz wurde über die Messung der Porosität und der Reißlänge verfolgt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Grafik 2.2-54 dargestellt. Diese zeigen, dass durch die Zugabe von 20% PAAE im Schutzkolloid eine Absenkung der Porosität um 10% möglich ist, wobei zugleich die Reißlänge des Produktes um ca. 5% zunimmt.

Somit wird deutlich, dass die Zugabe von PAAE nicht ausschließlich die Leimungswirkung des ASA positiv beeinflusst, sondern sich auch positiv auf die physikalischen Eigenschaften des Produktes niederschlägt. Dadurch ist es für den

Produzenten möglich, zum Einen sein Produkt mit weniger ASA zu produzieren und dadurch Kosten einzusparen, zum Anderen aber auch sein Produkt besser auf dem Markt zu platzieren, da dieses dem Endkunden eine optimierte Verarbeitbarkeit durch den Gewinn an physikalischen Eigenschaften garantiert.



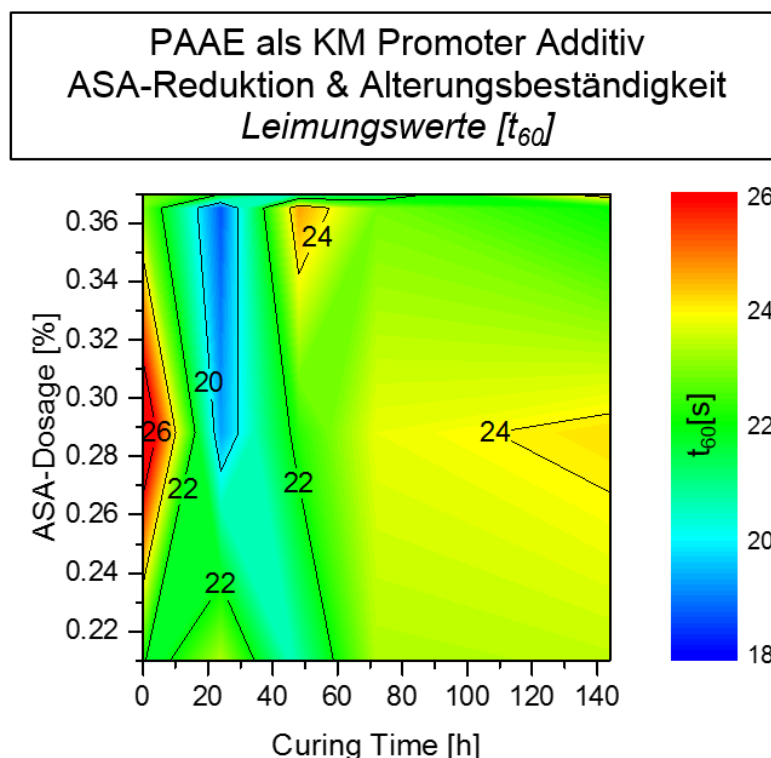
Grafik 2.2-54: PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die physikalischen Produkteigenschaften (Porosität [Gurley] / links, Reißlänge / rechts)  
 KM / OCC System

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe, wurde in industriellen Maßstab die Möglichkeiten zur ASA Reduktion bei gleichbleibender Produktleimungswirkung erarbeitet. Zugleich sollte hierbei erfasst werden, ob die Alterungsbeständigkeit des Produktes durch das Abziehen des Leimungsmittels, oder durch die Einbringung des PAAE im Schutzkolloid beeinträchtigt wird. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Grafik 2.2-55 als Kontur-Plot über ASA-Dosierung und Alterungszeit dargestellt. Bei dieser wurde mit einer statischen PAAE Dosierung von 20% gearbeitet. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 7 Tagen beschleunigter Alterungsbedingungen ausgesetzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass es durch den Einsatz von PAAE als Promoteradditiv möglich ist, die Dosiermenge an ASA um ca. 50% bei gleichbleibender Leimungswirkung zu reduzieren. Zusätzlich ist es dadurch möglich das Alterungsverhalten zu egalisieren, da die alterungsbedingten Schwankungen des Leimungsergebnisses deutlich geringer ausfallen.

Bei Betrachtung des Kontur-Plots wird auch deutlich, dass durch ASA Reduktion bei Zeitpunkt  $t_0$  zunächst die Leimungswirkung deutlich ansteigt. Dies ist ein Indiz

dafür, dass die Leimung sich vor der Reduktion im deutlichen Übersättigungsbereich der Leimungskurve befand. Durch die Reduktion wurde der Sättigungsbereich passiert (höchste Leimungswirkung), bis die Leimungswirkung nach der Reduktion im linearen Bereich angekommen war.



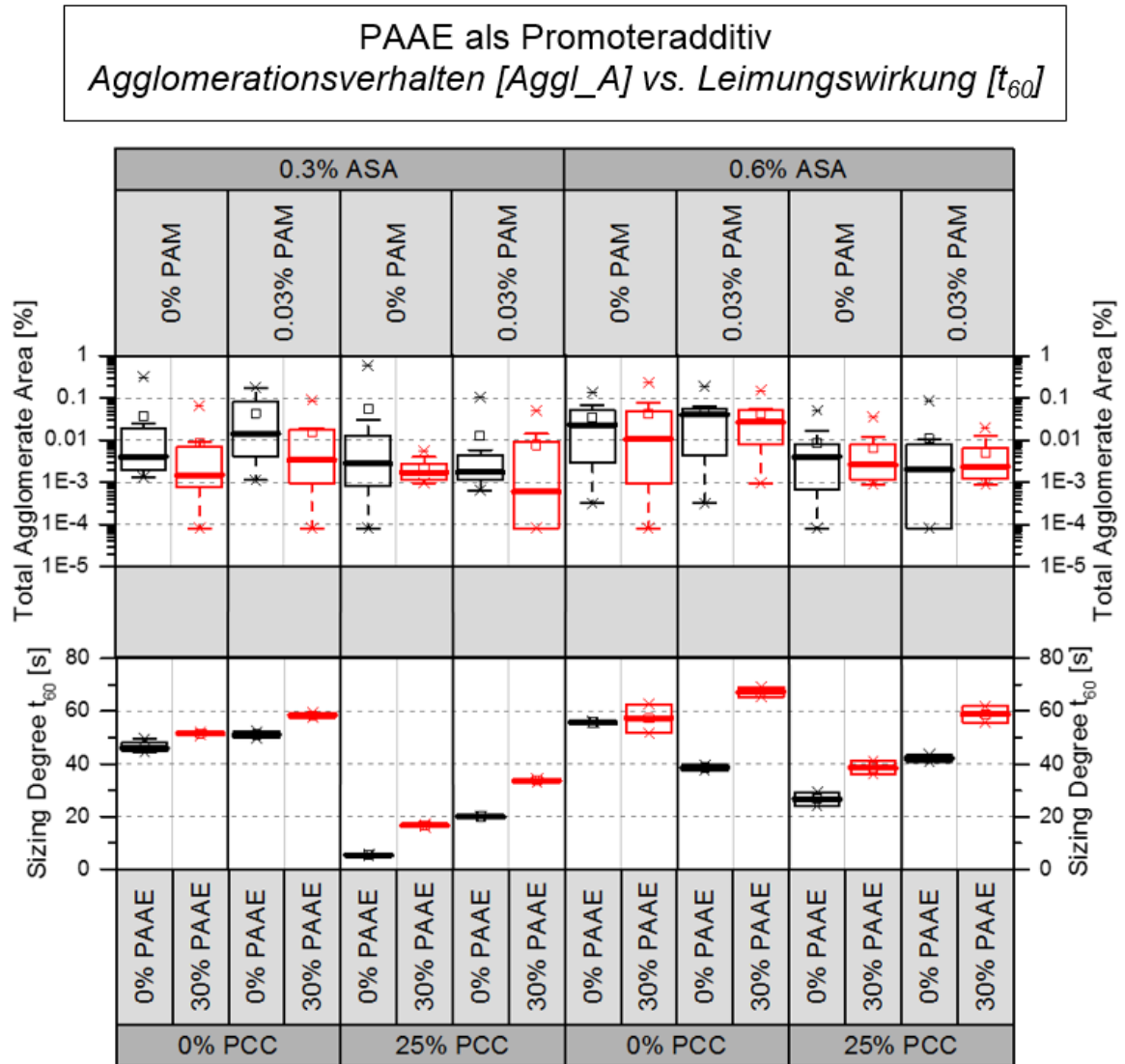
Grafik 2.2-55: PAAE als Promoteradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung und Alterungsbeständigkeit BM / OCC System

Die Gesamtergebnisse des verfolgten Optimierungsansatzes haben gezeigt, dass die Emulsionsmodifikation durch PAAE als Promoteradditiv ein starker Ansatz zur Optimierung der Leimungswirkung ist. Es gelang hierdurch neben der verbesserten Leimungswirkung auch physikalische Papier- bzw. Kartoneigenschaften, wie Porosität, Reißlänge und Alterungsbeständigkeit positive zu beeinflussen. Eine finale Evaluierung hat ergeben, dass es möglich ist, durch diesen Ansatz ohne hinzunehmende Einschränkungen bis zu 50% ASA einzusparen.

#### 2.2.4.2.4 Korrelation zwischen Leimungsoptimierung und Agglomerationsverhalten am Beispiel von PAAE als Promoteradditiv

Eine Frage, die sich durch die generierte optimierende Wirkung von PAAE und dem Agglomerationsverhalten ergibt, ist, ob zwischen diesen Größen tatsächlich

eine Korrelation besteht. Wie in Kapitel 2.2.4.1 erwähnt, zielt der verfolgte Optimierungsansatz auf die Beeinflussung des Verteilungs-, Orientierungs und Agglomerationsverhalten von ASA ab. Aus diesem Grund wurde nachstehend (Grafik 2.2-56) das leimungsbeeinflussende- dem agglomerationsbeeinflussenden gegenübergestellt.



Grafik 2.2-56: PAAE als Promotoradditiv - Einfluss auf die Leimungswirkung und das Agglomerationsverhalten / Vergleichende Studie

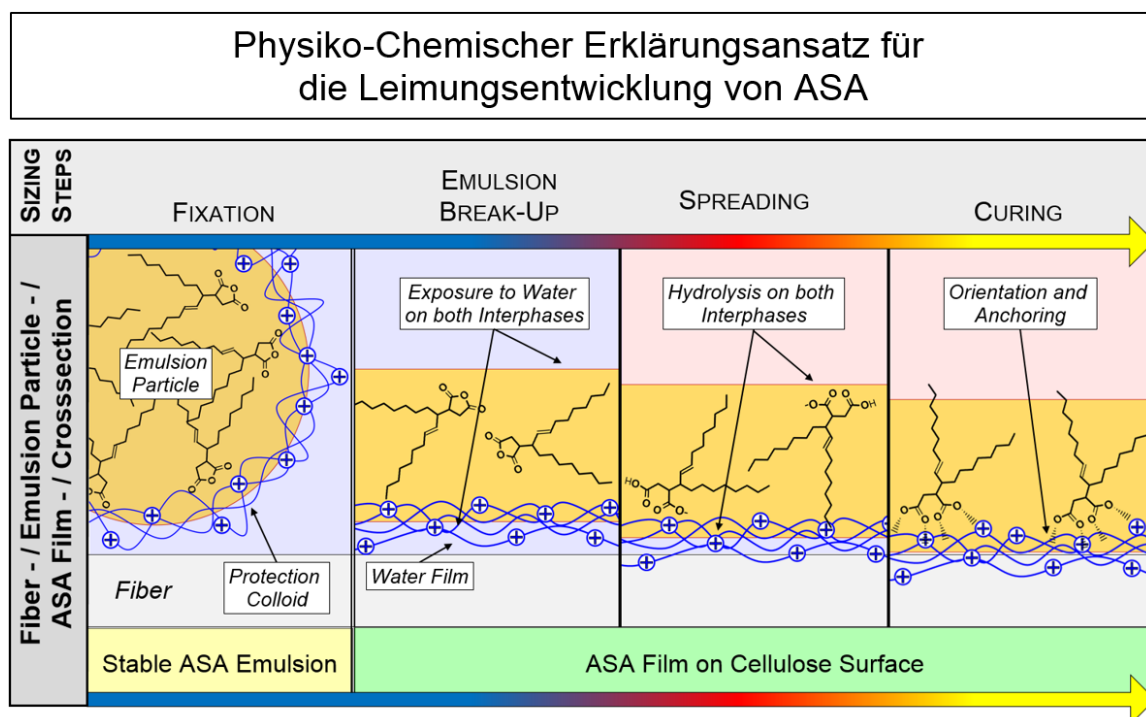
Dabei wurden diese Größen unter Berücksichtigung der ASA Dosierung (0,3% und 0,6%), der PCC Dosierung (0% und 25%), der PAM Dosierung (0% und 0,03%) sowie der PAAE Dosierung als Promoteradditiv (0% und 30%) analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass über alle Dosierpunkte die Modifizierung der Schutzkolloids durch PAAE zu einer zum einen verbesserten Leimungswirkung und zum anderen zu einer Reduktion der des Agglomerationsverhaltens führt.

Diese Tatsache bekräftigt die Theorie, dass PAAE als Promotoradditiv in der Lage ist, die Spreitung des ASA zu unterstützen und dieses anschließend auch besser im gespreiteten Zustand zu halten. Somit wird neben der Reduktion der Agglomerationsfläche gleichzeitig die Leimungswirkung durch eine optimierte Oberflächenabdeckung und die damit verbundene Reduktion der Grenzflächenenergie verbessert.

### 2.2.5 Ganzheitlicher Ansatz zur Mechanismus Erklärung der Reaktivleimung mit ASA

Basierend auf den Ergebnissen aller in diesem Projekt bearbeiteter Arbeitspakete kann zusammengefasst werden, dass der Wirkmechanismus der ASA Leimung auf den Aspekten der homogenen Verteilung auf der Substartoberfläche in Kombination mit der Fixierung und Orientierung durch geeignete Additive und nicht auf der Ausbildung von Ester Bindungen mit der Cellulose beruht. Diese Erkenntnis ist in dem nachfolgenden, neuartigen Ansatz zur Mechanismus Erklärung zusammengefasst (Grafik 2.2-57). Dieses Modell beruht auf der Entwicklung der Leimungswirkung basierend auf vier Schritten.



Grafik 2.2-57: Physiko-Chemischer Erklärungsansatz für die Entwicklung der Leimungswirkung

Der erste Schritt ist die erfolgreiche Fixierung der nicht hydrolysierten und optimal stabilisierten Emulsionspartikel auf den Faserstoff-komponenten, entweder durch

Eigenretention, oder durch die Unterstützung von Retentions- und Fixiermitteln. Dabei spielt eine erfolgreiche Dosierung der Emulsion eine entscheidende Rolle (Kapitel 2.1.6.3.2).

Während des zweiten Schrittes bricht die Emulsion auf, was zu einer direkten Exposition des noch nicht hydrolysierten ASA zu den wässrigen Grenzflächen auf der Cellulose- wie auch Suspensionsseite.

Im Laufe des dritten Schrittes spreitet das ASA über die Oberfläche der Faserstoffkomponenten, wobei der Anteil an unhydrolysiertem ASA auf Grund seiner geringeren Viskosität die treibende Kraft für diesen Prozess ist. Während des Spreitens schreitet die Hydrolyse an beiden Grenzflächen bedingt durch das Überangebot an Wasser fort. Die letztliche Oberflächenabdeckung hängt während dieses Prozesses signifikant von der eingebrachten Trocknungsenergie ab. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei der Spreitung um Molekulare Mobilitätsprozesse handelt und diese dadurch eine gewisse, nicht durch Erhöhung der Trocknungsenergie kompensierbare Zeit benötigt.

Während des letzten Schrittes beginnen die ASA Moleküle sich zu orientieren. Diese Orientierung wird durch kationische Additive in der Grenzfläche zwischen ASA und Cellulose unterstützt. Diese fungieren durch elektrostatische und/oder ionische Wechselwirkungen mit dem ASA-Hydrolysat als Orientierungshilfe und als Molekülanker. Diese Verankerung kann erst ab hohen Trockengehalten stattfinden, da das ASA sonst von der Cellulose durch einen stabilen Hydratfilm abgeschirmt ist. Erst wenn dieser Film durch zunehmende Trocknung eine minimale Dicke erreicht, kann das ASA über die kationischen Ankeradditive mit der Cellulose in Wechselwirkung treten. Dieser Verankerungsprozess induziert die notwendige Molekülorientierung, welche für eine starke Herabsetzung der Oberflächenenergie und somit eine hohe Leimungswirkung verantwortlich ist.

Auch wenn das oben aufgeführte Mechanismus Modell die Ausbildung von Ester Bindungen zwischen ASA und Cellulose ausschließt, wird die reaktive Struktur des ASA als Schlüsselfaktor für einen erfolgreichen Leimungsprozess betrachtet. Nur durch einen hohen Gehalt an unreaktiertem, aktivem ASA in der Emulsion vor der Spreitung kann ein optimaler Spreitprozess und eine hohe Oberflächenabdeckung

garantiert und somit der Grundstein für eine erfolgreiche Verankerung und Orientierung gelegt werden.

## **2.3 Experimenteller Teil**

Das folgende Kapitel beschreibt und charakterisiert die verwendeten Methoden, Materialien, Chemikalien, sowie durchgeführten Messungen, welche für die erfolgreiche Durchführung des Projektes herangezogen wurden.

### **2.3.1 Charakterisierung der Methoden, Messungen und Chemikalien für die optische Lokalisation von**

#### **2.3.1.1 Charakterisierung der verwendeten Chemikalien**

##### **2.3.1.1.1 Herstellung des angefärbten ASA**

Das angefärbte ASA wurde durch einmischen des Farbstoffes in gewünschter Konzentration in pures ASA bei 70 °C durchgeführt. Nach dem erfolgreichen Einmischen wurde die Lösung noch für weiter 10 Minuten unter Rühren und Luftausschluss (Petriefilm Abdeckung) auf 70 °C gehalten. Für das Aufheizen und das Rühren des ASA wurde eine temperaturgeregelte Heizplatte mit integrierter Magnetrührereinheit verwendet. Anschließend wurden die ASA Farbstoffgemische in lichtdichten Glasfläschchen unter Luftausschluss gelagert.

##### **2.3.1.1.2 Dünnschichtchromatographie**

Die Dünnschicht Chromatographien wurden auf Silika-Gel Trägerplatten (Stationäre Phase / Adsorbent) mit einer 1/1 Mischung von Toluol und Ethylacetat als Laufmittel (Mobile Phase / Eluent) durchgeführt. Die Proben wurden vor dem Auftrag mit Aceton im Verhältnis 1/10 verdünnt. Die Auftragsmenge betrug 5 µL. Die Trennung wurde angehalten und ausgewertet, nachdem 90% der Trägerplatte vom Eluent durchlaufen waren. Die Auswertung wurde über optische Interpretation bei Tageslicht und UV Licht durchgeführt.

##### **2.3.1.1.3 Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie**

Fourier Transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR) wurde mittels einem "Nicolet 5700" Spektrometer der Firma Thermo Electron Cooperation durchgeführt. Die Proben wurden über die Verwendung einer Einfachreflektions



ATR durchgeführt (Typ: Quest Single Reflectance ATR, high throughput diamond pug by Specac Ltd.). Die Messdetails sind in Tabelle 2.3-1 abgebildet:

Tabelle 2.3-1: FT-IR Einstellungen

<b>Laser</b>	633 nm / IR
<b>Strahlenteiler</b>	Mid-IR / KBr
<b>Wellenzahlen</b>	4000 cm <sup>-1</sup> bis 400 cm <sup>-1</sup>
<b>Anzahl der Hintergrund Scans</b>	32
<b>Anzahl der Probenscans</b>	32
<b>Auflösung</b>	2 cm <sup>-1</sup>
<b>Verstärkung</b>	8,0
<b>Spiegelgeschwindigkeit</b>	0,6329
<b>Apertur</b>	100,00

#### 2.3.1.1.4 ASA Emulgierung

Die Emulgierung des ASA wurde, falls nicht im jeweiligen Versuch anders erwähnt, stets nach dem hier aufgeführten Prinzip durchgeführt (Tabelle 2.3-2):

Tabelle 2.3-2: Standard ASA Emulsion – Schritte der Emulgierung

<b>Schritt 1:</b>	Verdünnung von 3 Gramm Stärke (otro) auf 97 ml mit deionisiertem Wasser
<b>Schritt 2:</b>	Zugabe von 3 Gramm ASA und anschließendes leichtes Schwenken um das ASA mit Stärkelösung zu bedecken
<b>Schritt 3:</b>	Emulgierung bei 22.000 u/min für 75 Sekunden

Die für die Emulgierung verwendeten Materialien sind in Tabelle 2.3-3 und Grafik 2.3-1 aufgeführt.

Tabelle 2.3-3: Standard Emulgier Utensilien

<b>Labormixer</b>	Typ "8010" von Waring Laboratory Sciences Einstellung-Low: 18.000 u/min (unbelastet) Einstellung-High: 22.000 u/min (unbelastet)
<b>Mixbehälter</b>	Typ "Mini Jar" von Oster. Volumen: 8 oz / 237 ml
<b>Rotor</b>	Typ "Ice Crusher Blade" von Oster



Grafik 2.3-1: Standard Emulgierutensilien v.l.n.r. - Labormixer [242], Mixbehälter [243], Rotor [244]

### 2.3.1.1.5 Paper Chromatographie

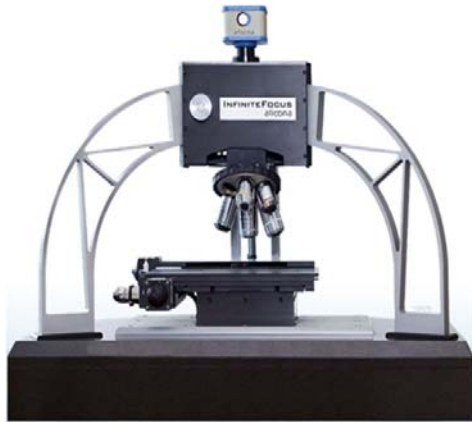
Für die Papierchromatographie zur Auftrennung der Emulsionskomponenten wurde als stationäre Phase (Adsorbent) 400 g/m<sup>2</sup> Idealstoffsystem (Kapitel 2.3.3.1.1) Kartonstreifen verwendet, welche nach dem Blattbildungsprinzip aus Kapitel 0 hergestellt wurden. Zur Auftrennung der Komponenten wurde n die Kartonstreifen 20 mm tief in eine 0,2%ige ASA Lösung gestellt. Der Versuch wurde durch einen Kontakttrocknungsschritt abgebrochen, nachdem die Wassergrenze ~ 90% der Streifenhöhe erreicht hatte. Die Auswertung der Wanderstrecken wurde für Wasser anhand der Flüssigkeitsgrenze, für Stärke mittels Jod-Stärke Test, für ASA mittels Kontaktwinkelanalyse und die des Farbstoffs über die optische Erscheinung durchgeführt.

### 2.3.1.1.6 Partikelgrößen Messung

Die Messung der Emulsions-Partikelgrößen-Verteilung wurde mit einem „Mastersizer 2000“ von Malvern Instruments GmbH durchgeführt. Hierbei wurden die Parameter aus Tabelle 2.3-4 verwendet.

Tabelle 2.3-4: Parameter der Messung der Partikelgrößenverteilung

<b>Brechungsindex ASA</b>	1.52
<b>Imaginärer Anteil/ Absorption</b>	0.001
<b>Brechungsindex Wasser</b>	1.33
<b>Analyse Methode</b>	Mie-Theorie nach ISO 13320-1 [245]

2.3.1.2 Optische Analyse der ASA Agglomerate2.3.1.2.1 Mikroskopie

Grafik 2.3-2: Alicona Infinite Focus G3 [246]

Die optische Analyse der Proben wurde mittels eines konfokalen Weißlichtmikroskops Typ "Infinite Focus G3" (Grafik 2.3-2 [246]) von Alicona Imaging GmbH durchgeführt. Die Mikroskopspezifikationen sind in Tabelle 2.3-5 aufgeführt. Die Bebilderungsprozedur folgte einem modifizierten Automatisierungsskript von Alicona, welches hier nicht aufgeführt ist, aber von der Hochschule München zur Verfügung gestellt werden kann.

Tabelle 2.3-5: Infinite Focus G3 - Spezifikationen [246]

<b>Generelle Spezifikationen</b>	
<b>Messprinzip:</b>	Kontaktfreies, 3 dimensionales Echtfarben Fokus Sensor System
<b>Messergebnis:</b>	Dichtes, echtfarben Oberflächenmodell
<b>Belichtung:</b>	co-Axial und Dunkelfeld
<b>Lichtquelle:</b>	IF-LightSourceLED
<b>Objektivrevolver:</b>	6 Objektive
<b>XYZ-Tisch:</b>	Motorisiert in XYZ auf Dämpferplatte
<b>PC-System</b>	
<b>Prozessor:</b>	Intel®Core™2 /6700 @ 2,66 GHz
<b>RAM:</b>	3 GB
<b>Grafikkarte:</b>	ATI Radeon X1950 Pro
<b>Betriebssystem:</b>	Windows XP Professional, SP3
<b>Schnittstelle:</b>	Firewire, RS232

Optische Spezifikationen							
Objektive		2,5x	5x	10x	20x	50x	100x
<b>Lateral Auflösung</b>	µm	3,3	1,6	0,8	0,4	0,4	0,4
<b>Vertikal Auflösung</b>	µm	5-50	0,8-8,0	0,2-2,0	0,1-1,0	0,05-0,5	0,02-0,2
<b>Max. Scan Höhe</b>	mm	7-70	1,3-13	0,31-3,1	0,15-1,5	0,07-0,7	0,03-0,3
<b>Arbeitsabstand</b>	mm	8,8	23,5	17,3	13,0	10,1	3,5
<b>Sichtfeld X</b>	µm	4100	2100	1000	500	200	100
<b>Sichtfeld Y</b>	µm	3300	1600	800	400	150	100
<b>Ext. Sichtfeld X</b>	mm	8-80	4-41	2-20	1-10	0,4-4,0	0,2-2,0
<b>Ext. Sichtfeld Y</b>	mm	6,5-50,2	3,3-33,5	1,6-16,1	0,8-8,2	0,3-3,0	0,16-1,61
Sensor							
<b>Auflösung:</b>	1,3 MPixel mit 1280x1024 Pixel						
<b>Pixelgröße:</b>	5,2 x 5,2 µm						
<b>A/D Konverter:</b>	10 Bit						
<b>Bildrate:</b>	18 bps / (Full-Frame):						
<b>Schnittstelle:</b>	Firewire						
<b>Aufnahme:</b>	C-Mount						
Probenspezifikationen							
<b>Max Objekthöhe:</b>	70 mm						
<b>Max. Lateralmaße:</b>	120 mm x 53 mm						
<b>Max. Objektgewicht:</b>	0,5 kg, 5 kg falls XYZ-Tisch nicht bewegt wird						
<b>Probenpositionierung:</b>	Manuell oder über XYZ-tisch						
<b>Maximal Gefälle:</b>	Bis zu 90°						
<b>Vorbereitung:</b>	keine						
<b>Material:</b>	Feststoffe aller Art						
Software							
<b>Typ</b>	Alicona Imaging GmbH / IFM 2.2						
<b>Bebilderung:</b>	Bild, Scharfbild, 3D Model, Optimal Illumination						
<b>Analyse:</b>	Profil (Höhe, Rauigkeit,...), Fläche (fraktal Dimensionen,...), Volumenanalyse						
<b>Visualisierung:</b>	Einfach- und Stereobilder, hoch auflösende 3D Visualisierung						

Die für die automatisierte Vermessung der Proben verwendeten Einstellungen des Mikroskops sind nachfolgend in Tabelle 2.3-6 aufgeführt. Diese gelten für die Vermessung von Proben, welche auf dem Idealstoffsystem (mit oder ohne Füllstoff) bestehen.

Tabelle 2.3-6: Alicona IFM 2.2 – Automatisierte Vermessung

<b>Automatisierungsskript: ReLeiPa_1.1</b>	
<b>Objektiv</b>	100x (Tabelle 2.3-5)
<b>Anzahl der Probenmasken</b>	1
<b>Probenanzahl pro Maske</b>	max. 6
<b>Messungen pro Probe</b>	Standard: 12 / optional
<b>Bildfeldanalyse</b>	Standard: Einzelbild / optional: 2x2, 3x3
<b>Vertikale Auflösung</b>	300 nm
<b>Scan Höhe</b>	250 µm
<b>Belichtungszeit</b>	35 ms
<b>Gamma</b>	2.5
<b>Autofokus</b>	aktiv
<b>Automatische Belichtung</b>	aktiv
<b>Sättigungswert</b>	Standard: 1.0 / optional: 0,5 – 1,0
<b>Automatischer Weißabgleich</b>	aktiv
<b>Messzeit</b>	~ 2,7 min/Bild // ~ 3.25 h/Maske

#### 2.3.1.2.2 Automatisierte Analysis

Die automatische Agglomerat Analyse basiert auf zwei Schritten. Zum einen der Erkennung und Isolation der Agglomerate, basierend auf den Dateinformationen (.tiff) der vom Alicona erfassten Bilder durch Adobe Photoshop. Zum anderen auf der Vektorisierung der Bildinformationen von Adobe Photoshop für eine Erleichterte Analyse der Agglomerate durch Adobe Illustrator. Die detaillierten Skriptinformationen sind hier nicht aufgeführt können aber von der Hochschule München zu Verfügung gestellt werden.

##### 2.3.1.2.2.1 Adobe Photoshop

Adobe Photoshop (Verwendete Versionen CS3 & CS6) wurde verwendet um mittels 136 Einzelfiltersequenzen die Agglomerate vom Bildhintergrund zu Isolieren. Die Hauptschritte sind in Tabelle 2.3-7 aufgeführt.

Tabelle 2.3-7: Adobe Photoshop - Aktionsliste

Nr.	Aktion	Inhalt
01	Filtern der Schatten	<i>Aufhellung der dunklen, grauen Areale um eine Verwechslung mit dem roten RGB Kanal zu vermeiden</i>
02	Farbersetzung 1	<i>Wechsel der Farbinformation der grauen Arealen zu weiß</i>
	Konvertieren des RGB Farbraums zu CMYK	<i>Zuschaltung eines Separaten Farbkanals für Schwarz "K"</i>
	Anpassung der Magenta Kurven	<i>Verstärkung der Magenta Farbinformationen zur Kontrasterhöhung</i>
03	Farbersetzung 2	<i>Wechsel der Farbinformation der grauen und leichtgefärbten Arealen zu weiß</i>
04	Konvertierung zu Schwarz	<i>Konvertierung aller übriger Farbinformationen zu Schwarz "K".</i>
05	Kontrasterhöhung von Schwarz	<i>Entfernen von leicht grauen Arealen und Verstärken der schwarzen Areale. Rauschreduktion.</i>
06	Zuschneiden	<i>Abschneiden des Alicona IFM 2.2 Bildrahmens. (Entfernen der Informationen zu Datum und Zeit)</i>
	Zählen der schwarzen Pixel	<i>Optional: Anzahl der schwarzen Pixel gibt im Verhältnis zu den Gesamtpixeln Aussage über die Agglomerationsfläche</i>

#### 2.3.1.2.2.2 Adobe Illustrator

Adobe Illustrator (Verwendete Versionen CS3 & CS6) wurde verwendet um die Fläche, Anzahl und individuelle Größe der Agglomerate mittels eines Vektorisierungsschrittes zu ermöglichen. Die Details dieses Schrittes sind in Tabelle 2.3-8 aufgeführt.

Tabelle 2.3-8: Adobe Illustrator – Einstellungen des Vektorisierungsschrittes (Trace)

<b>Modus</b>	Schwarz-Weiß
<b>Schwellenwert</b>	30
<b>Trace Einstellungen</b>	Füllen, Randlinie
<b>Anpassung</b>	2 px
<b>Minimale Fläche</b>	10 px
<b>Eckwinkel</b>	20°
<b>Verwischen</b>	0 px
<b>Blickfeld</b>	Raster, kein Bild, Vektor Tracing Ergebnis

Die Ergebnisse dieser Analyseschritte wurden wie nachfolgend in die Größen "Total Agglomeration Area [%]" (Gesamttagglomerationsfläche), "Number of Agglomerates [n/mm<sup>2</sup>]" (Anzahl der Agglomerate) und "Average Agglomerate Size [μm<sup>2</sup>]" (Durchschnittliche Agglomeratgröße) unterteilt und anhand folgender Gleichungen berechnet (Formel 2.3-1, Formel 2.3-2 und Formel 2.3-3):

- Gesamttagglomerationsfläche

$$\text{Aggl\_A} = \frac{P_{\text{Agglomerates}}}{P_{\text{Image}}^x * P_{\text{Image}}^y} * 100\%$$

Formel 2.3-1: Berechnung der Gesamttagglomerationsfläche

*Aggl\_A* = Gesamttagglomerationsfläche [%]

*P<sub>Agglomerates</sub>* = Anzahl der Agglomeratpixel

*P<sub>Image</sub><sup>x</sup>* = Anzahl der X-Achsen Bildpixel

*P<sub>Image</sub><sup>y</sup>* = Anzahl der Y-Achsen Bildpixel

- Anzahl der Agglomerate

$$\text{Aggl\_N} = \frac{n_{\text{Agglomerates}} * 10^6}{x_{\text{Image}} * y_{\text{Image}}}$$

Formel 2.3-2: Berechnung der Anzahl der Agglomerate

*N* = Anzahl der Agglomerate  $\left[\frac{n}{\text{mm}^2}\right]$

*x<sub>Image</sub>* = X-Dimensionen der vermessenen Bildausschnitts [μm]

*y<sub>Image</sub>* = Y-Dimensionen der vermessenen Bildausschnitts [μm]

- Durchschnittliche Agglomeratgröße

$$\text{Aggl\_AV} = \frac{A * Z}{N}$$

Formel 2.3-3: Berechnung der durchschnittliche Agglomeratgröße

*AV* = Durchschnittliche Agglomeratgröße [μm<sup>2</sup>]

*A* = Gesamttagglomerationsfläche [%]

*N* = Anzahl der Agglomerate  $\left[\frac{n}{\text{mm}^2}\right]$

*Z* = Faktor  $\left[10^6 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{mm}^2}\right]$

### 2.3.1.2.3 Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie

4.1.2.3 Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie wurde mit einer Prototypeinheit von Toptica Photonics AG an der Hochschule München durchgeführt. Die Mikroskopspezifikationen sind in Tabelle 2.3-9 aufgeführt. Als Fluoreszenz Farbstoff wurde Nil Rot mit einer Konzentration von 0,1% in ASA verwendet (F-ASA).

Tabelle 2.3-9: Spezifikationen der Konfokale Laser Scanning Fluoreszenz Mikroskopie

<b>Typ</b>	Modengekoppelter Ytterbium Faser Laser
<b>Durchschnittliche Wellenlänge</b>	$\lambda_c$ : 1030 nm
<b>Pulsdauer</b>	$\tau$ : 62 fs
<b>Repetitionsrate</b>	80 MHz
<b>Durchschnittliche Leistung</b>	300 mW
<b>Kanal A</b>	607 +/- 35 nm
<b>Kanal B</b>	525 +/- 20 nm

## 2.3.2 Charakterisierung der verwendeten Methoden und Materialien

### 2.3.2.1 Stoff und Papier-, bzw. Kartoneigenschaften

Während der Probenahme und dem Probenumfang wurden nach DIN EN ISO 186 [247] verfahren. Die Vermessung der Proben wurde frühestens nach der minimal nötigen Klimatisierungszeit, wie sie durch DIN EN 20187 [248] vorgegeben ist durchgeführt.

#### 2.3.2.1.1 pH-Wert-, Leitfähigkeit- und Temperaturmessung

pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur wurden mit einem Multimeter, Typ "HQ40D" der Firma Hach Lange GmbH durchgeführt. Die Messungen wurden nach gründlicher Durchmischung der Proben mit mindestens 15 Sekunden Messzeit durchgeführt. Für die Auswertung wurde der Mittelwert aus mindestens zwei Messungen genommen.

#### 2.3.2.1.2 Stoffdichte- und Trockengehaltmessung

Die Stoffdichte der wässrigen Proben wurde nach DIN EN ISO 638 [249] durchgeführt. Für die Vermessung von Trockenen Proben kam DIN EN ISO 4119 [250] zum Einsatz.



2.3.2.1.3 Entwässerungswiderstand Messung (Schopper-Riegler)

Der Entwässerungswiderstand der Stoffsuspensionen wurde nach DIN EN ISO 5267-1 [251] gemessen.

2.3.2.1.4 Flächengewicht Messung

Das Flächengewicht der produzierten Papier und Kartonproben wurde nach DIN 6739-500 [252] bestimmt.

2.3.2.1.5 Ultraschall Penetrations Messung

Die Leimungswirkung der vermessenen Proben wurde Großteils mittels des Messgerätes "Dynamic Penetration Analyzer PDA-C 02 MST Module-Standard" (Grafik 2.3-3 [253]) der Firma emtec Electronic GmbH durchgeführt. Die Messspezifikationen sind in Tabelle 2.3-10



Grafik 2.3-3: emtec Electronic GmbH, PDA.C 02 MST Module-Standard [253]

Tabelle 2.3-10: Spezifikationen der PDA-Messungen

<b>Typ</b>	Dynamic Penetration Analyzer PDA-C 02 MST Module-Standard
<b>Messfrequenz</b>	2 MHz
<b>Messfläche</b>	35 mm
<b>Medium</b>	Wasser
<b>Algorithmus</b>	Allgemein
<b>Messwerte</b>	$t_{max}$ , $t_{60}$

#### 2.3.2.1.6 Kontaktwinkel Messung



Grafik 2.3-4: Fibro Systems AB,  
PGX + / Model 68-76  
Pocket Goniometer [254]

Die Messung des Kontaktwinkels wurde in Anlehnung an Tappi TM 558 om-97 [82] durchgeführt. Das verwendete Messgerät war hierfür das Pocket Goniometer "PGX + / Model 68-76" (Grafik 2.3-4 [254]) der Firma Fibro Systems AB [254]. Für die Messung wurde mit deionisiertem Wasser, einer Tropfengröße von 4  $\mu$ l und einer Verzögerung von 950 ms gearbeitet. Die Messzeit betrug stets 12 Sekunden, wobei als Wert der in dieser Zeit maximal auftretende Randwinkel ( $CA_{max}$ ) verwendet wurde.

#### 2.3.2.1.7 Cobb Messung

Die Messung des Cobb Wertes wurde nach DIN EN ISO 535 [76] durchgeführt, wobei für die Benetzungszeit 60 Sekunden gewählt wurden ( $Cobb_{60}$ ).

#### 2.3.2.1.8 Porosität Messung

Die Luftdurchlässigkeit/Porosität wurde nach ISO 5636-5 [255] bestimmt.

#### 2.3.2.1.9 Zugfestigkeit Messung

Die Zugfestigkeit der Papierproben wurde nach DIN ISO 1924-3 [256] bestimmt.

#### 2.3.2.1.10 Stoff Aufbereitung

Die Aufbereitung der Stoffsuspensionen wurde im Rahmen der Desintegration nach DIN EN ISO 5263-1 [257] und im Rahmen der Vorlage im Verteiler nach Zellcheming Merkblatt V/6/61 [258] gestaltet.

#### 2.3.2.1.11 Labor Mahlung (Laborholländer)

Die Mahlung der Stoffproben zur Evaluierung des Einflusses der SR-Wertes wurde nach Tappi TM 200 sp-01 [259] durchgeführt.

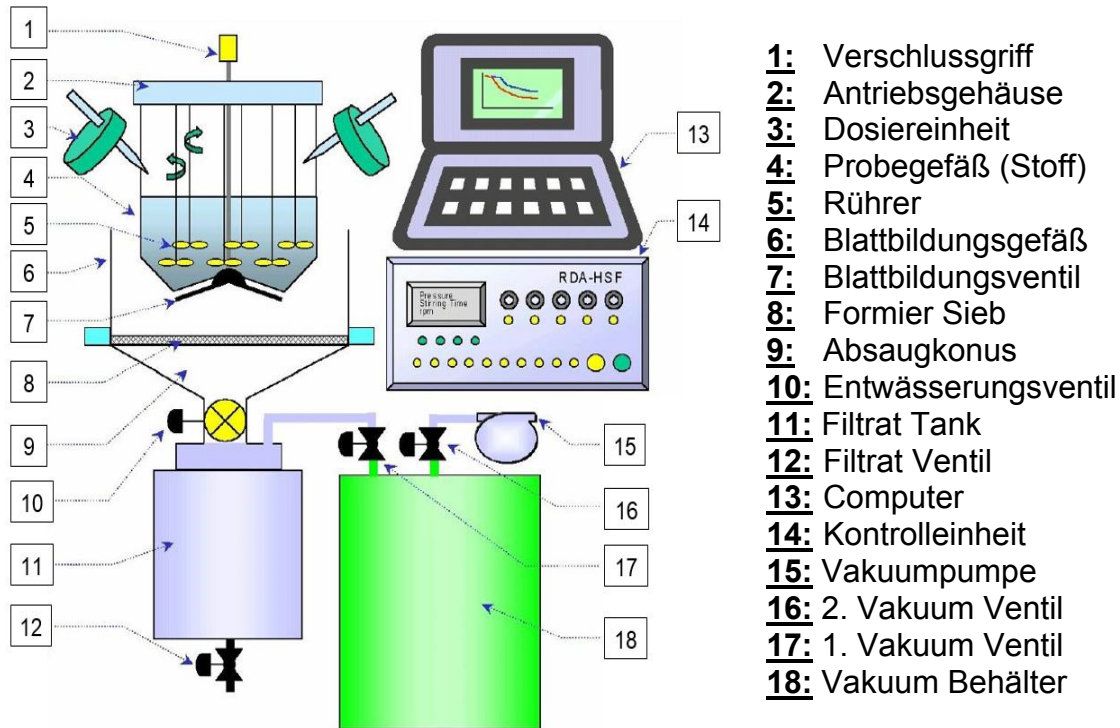
2.3.2.1.12 RDA Blattbildung

Grafik 2.3-5: RDA Blattbildner  
[261]

Der Prozess der Laborblattbildung wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 5269-2 [260] durchgeführt, wobei für den Blattbildungsprozess nicht der Standardisierte RK-Blattbildner sondern ein dynamischer Blattbildner, Typ "Retention Drainage Analyzer / RDA" (Grafik 2.3-5 [261]), vertrieben durch Frank PTI GmbH zum Einsatz. Der RDA Blattbildner erzeugt aus 0,3 – 1,0 Litern Stoffsuspension Prüfblätter mit einem Durchmesser von 19,5 cm. Dabei lassen sich dynamische Parameter, wie Einwirkzeiten, Scherraten, Vakua und Absaugzeiten einstellen. Der Schematische Aufbau des RDA Blattbildners ist in Grafik 2.3-6 [261] dargestellt, wobei die verwendeten Einstellung in Tabelle 2.3-11 aufgeführt sind.

Tabelle 2.3-11: Details der RDA-Blattbildung

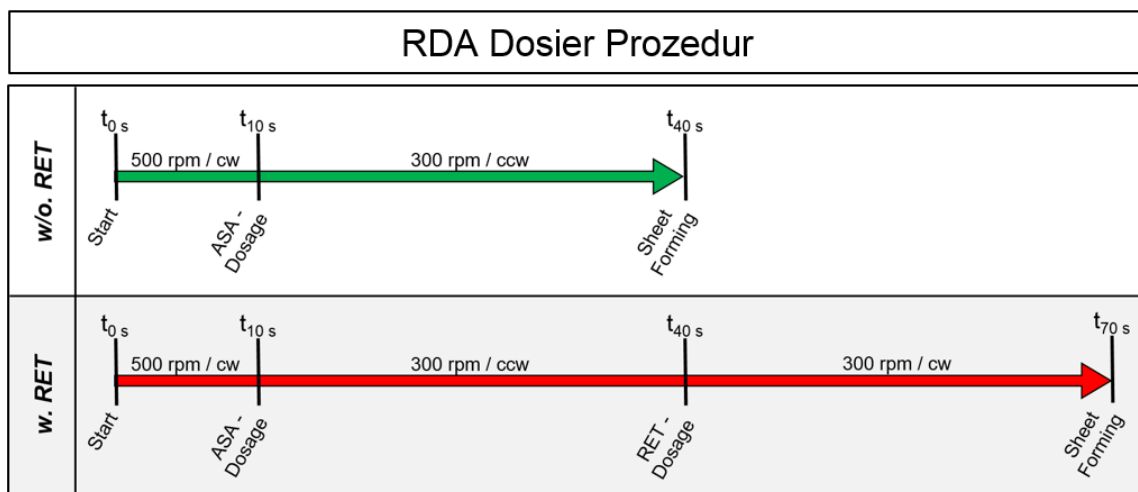
<b>Suspensionsvolumen</b>	1000 ml +/- 5 ml
<b>Suspensionsstoffdichte</b>	0.295%
<b>Trockenmasse in der Suspension</b>	2,95 g
<b>Ziel-Flächengewicht</b>	100 g/m <sup>2</sup> (otro)
<b>Vorrühr-Zeit</b>	500 u/min / 10 s
<b>Hauptrühr-Zeit (Pro Additiv)</b>	300 u/min / 30 s
<b>Blattbildungsverzögerung nach Stoffauftrag</b>	1 s
<b>Blattbildungsvakuum</b>	250 mmHg
<b>Besaugungszeit</b>	10 s



Grafik 2.3-6: RDA Aufbau inkl. Peripherie [261]

### 2.3.2.1.13 Additivdosierung

Die Dosierung der Additive während der RDA Blattbildung wurde nach dem in Grafik 2.3-7 dargestellten Schema durchgeführt. Abweichungen von diesem sind in den jeweiligen Versuchen explizit erwähnt.



Grafik 2.3-7: RDA Dosierprozedur

Die Standard ASA Dosierschritte sind in Tabelle 2.3-12 aufgelistet.

Tabelle 2.3-12: Standard ASA-Dosierschritte

<b>ASA</b>	0%	0,05%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,6%	0,8%
------------	----	-------	------	------	------	------	------	------

2.3.2.1.14 Kontakttrocknung

Die Kontakttrockenschritte wurden mittels einem Fototrockner der Firma Gerster durchgeführt. Hierfür wurden standardmäßig eine Temperatur von 120 °C und eine Trockenzeit von 5 Minuten gewählt. Der Trockner wurde im "matt" Modus betrieben, wobei die Proben mit der im Anschluss zu vermessenden Seite Zylinderkontakt hatten

2.3.2.1.15 Heißluftbehandlung

Die Heißluftbehandlung wurde in einem Trockenschrank des Typs "UL 40" der Firma Memmert GmbH & Co. KG für 15 Minuten in Anlehnung an DIN ISO 5630 [262] durchgeführt.

2.3.2.1.16 Künstliche Probenalterung

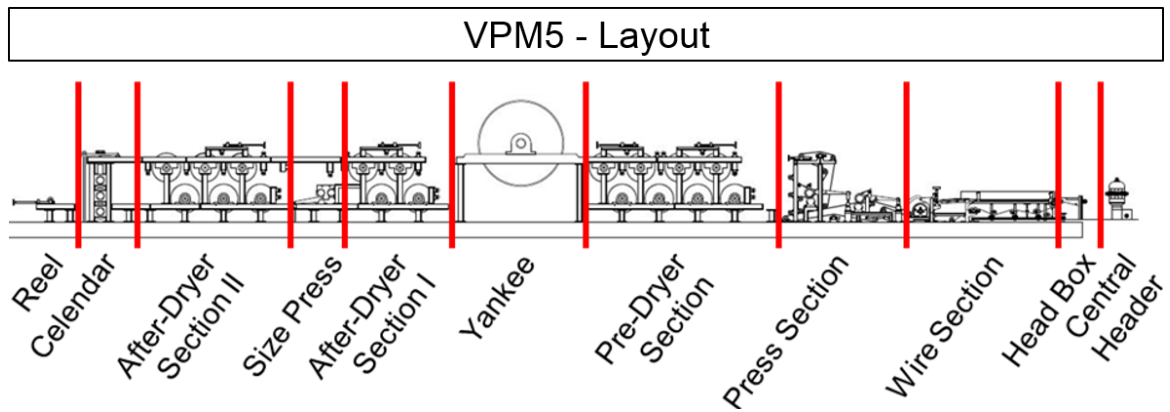
Der Schritt der beschleunigten, künstlichen Probenalterung wurde in einem Klimaschrank des Typs "VC 0018" der Firma Vötsch Industrietechnik GmbH nach DIN ISO 5630 [263] durchgeführt.

2.3.2.1.17 Herstellung von hydrolysiertem ASA

Hydrolysiertes ASA wurde durch 7 stündiges Kochen von 100 Gramm ASA in 900 ml Wasser (HPLC Qualität) und abschließendem Abrotieren des Wasserüberschusses hergestellt. Die vollständige Hydrolyse wurde mittels FTIT-Spektroskopie überprüft

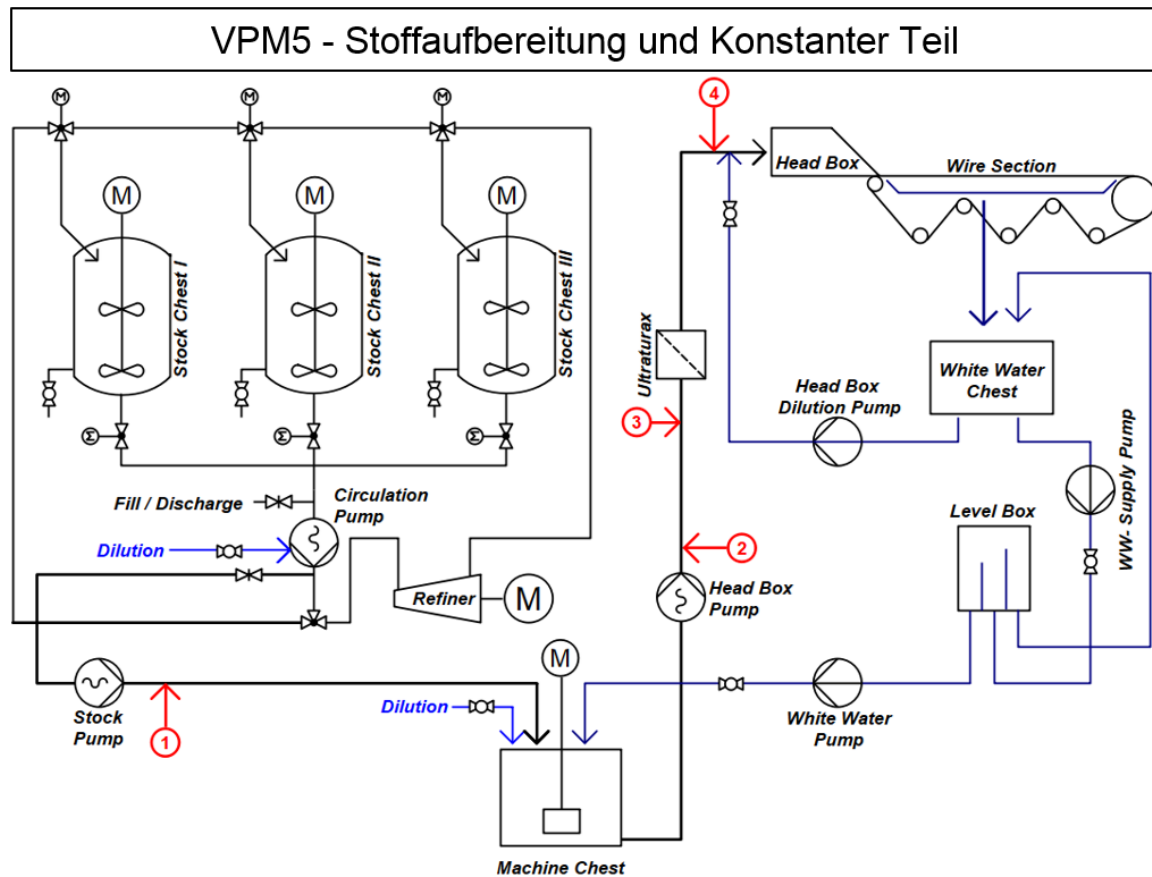
2.3.2.1.18 Versuchspapiermaschine

Die Versuche zur kontinuierlichen Produktion im Labormaßstab wurden auf der Versuchspapiermaschine VPM5 (Grafik 2.3-8.) des IVP. e.V. an der Hochschule München durchgeführt. Diese Maschine vom Hersteller Kämmerer ist mit allen notwendigen Zusätzen im Bereich der Stoffaufbereitung, Additivdosierung und Automatisierung ausgestattet (Siemens PCS 7).



Grafik 2.3-8: VPM5©- Layout (© IVP e.V.)

Der Aufbau der Stoffaufbereitung und des konstanten Teils der VPM5 ist nachfolgend in Grafik 2.3-9 dargestellt.



Grafik 2.3-9: VPM5 – Stoffaufbereitung und Konstanter Teil (erstellt mit RI-CAD™)

Die Details zu Einstellungen bei der Produktion sind nachfolgend in Tabelle 2.3-13 aufgeführt.

Tabelle 2.3-13: VPM und Produktionsdetails

<b>Produzent</b>	Kämmerer / 1961
<b>Produktionsgeschwindigkeit</b>	1,5 m/min
<b>Produktionsbreite</b>	24 cm
<b>Flächengewicht</b>	100 g/m <sup>2</sup>
<b>Stoffauflauf</b>	Offen / Zentralverteiler
<b>Siebpartie</b>	Fourdrinier / Registerrollen, 3 Sauger, Siebsaugwalze
<b>Pressenpartie</b>	2 Pressen // 1. unten gefilzt, 4 bar / 2. oben gefilzt, 3 bar
<b>Trockenpartie</b>	8 Zylinder elektrisch beheizt Profil [C°]: 60, 60, 80, 80, 90, 90, 100, 100
<b>Yankee</b>	Nicht in Gebrauch / umfahren
<b>Nachtrockenpartie I</b>	Nicht beheizt / Zuggruppe
<b>Leimpresse</b>	Nicht beheizt / umfahren
<b>Nachtrockenpartie II</b>	Nicht beheizt / umfahren
<b>Kalander</b>	Nicht belastet / Zuggruppe

#### 2.3.2.1.19 Industrie Kartonmaschine

Für die Versuche im Rahmen des industriellen Transfers kam die Kartonmaschine KM6 der Firma Moritz J. Weig GmbH & Co. KG in Mayen zum Einsatz. Diese hat eine Produktionsbreite von 530 cm und ein Flächengewichtsfenster von 140 g/m<sup>2</sup> bis 220 (240) g/m<sup>2</sup>, bei einer maximalen Produktionsgeschwindigkeit von 965 m/min und einer Jahreskapazität von 340.000 t/a. Die produzierte Hauptsorte ist Gipskarton, wobei die durchschnittlichen Spezifikationen diese Sorte in Tabelle 2.3-14 aufgeführt sind. Die technischen Spezifikationen dieser Sorte sind in Tabelle 2.3-15 aufgeführt.

Tabelle 2.3-14: Zusammensetzung der Gipskarton Sorten [264]

Zusammensetzung der Gipskarton-Sorten		
15%	Decke	Sortiertes Altpapier und Zellstoff
70%	Einlage	Sortiertes Altpapier
15%	Rücken	Sortiertes Altpapier

Tabelle 2.3-15: Technische Spezifikationen der Gipskarton Sorten [265]

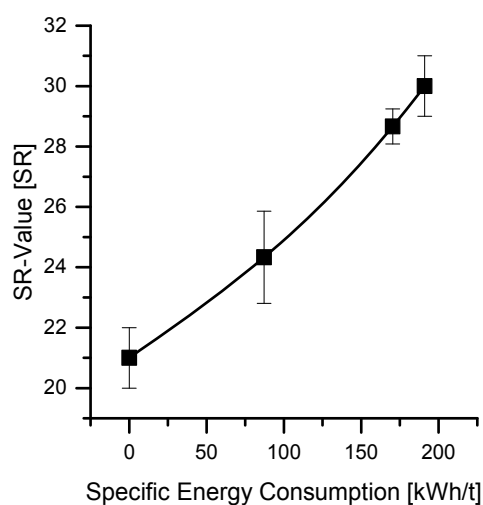
Technische Spezifikationen der Gipskarton Sorten		
<b>Cobb<sub>60</sub></b>	Decke	20 – 30 [g/m <sup>2</sup> ]
	Gips-Seite	20 – 50 [g/m <sup>2</sup> ]
<b>Gurley</b>		< 100 [s]

### 2.3.3 Charakterisierung der verwendeten Materialien

#### 2.3.3.1 Faserstoffe

##### 2.3.3.1.1 Idealstoffssystem

Das Idealstoffs-system für die durchgeführten Versuche bestand aus seiner Mischung aus 80% gebleichtem Eukalyptus Kraftzellstoff (EUKA) und 20% gebleichter nördlicher Langfaser Kraftzellstoff (NBSK). Die Faserstoffmischung wurde mit deionisiertem Wasser in der Stoffaufbereitung der VPM5 gemischt gemahlen. Die Mahlkurve ist in Grafik 2.3-10 dargestellt. Nach der Mahlung wurde



der Stoff über eine Wäscheschleuder entwässert und mit deionisiertem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Filtrat Leitfähigkeit unter 1 µS lag. Der Zieltrockengehalt nach dem Abschleudern lag bei ca. 33%. Für die Lagerung wurde der Stoff fein aufgekrümelt und luftdicht in Fässern verstaut. Die Details der Stoffmahlung sind Tabelle 2.3-16 zu entnehmen.

Grafik 2.3-10: Reference Stock System / Refining Curve



Tabelle 2.3-16: Idealstoffsystem / Mahlungsparameter

<b>Refiner</b>	“R1”, von Escher Wyss
<b>Garnitur</b>	Standard / 30°
<b>Antrieb</b>	15 kW / 1475 u/min
<b><math>P_{net}</math></b>	3.73 kW
<b>Schnittlänge (CEL)</b>	207.09 km/s
<b>Spezifische Kantenlast (SEL)</b>	0.018 J/m
<b>Spezifische Mahlungsenergie (SEC)</b>	191 kWh/t
<b>Stoffdichte</b>	1.5%
<b>Start SR-Wert</b>	SR 21
<b>Ziel SR-Wert</b>	SR 30

#### 2.3.3.1.2 OCC Faserstoff

Das verwendete OCC System entspricht dem des oben erwähnten Einlagensystem (Tabelle 2.3-14).

#### 2.3.3.1.3 DIP Faserstoff

Der verwendete DIP Faserstoff basiert auf getrocknetem Faserstoff für die Herstellung von Zeitungsdruckpapieren.

#### 2.3.3.2 Füllstoffe

Für die Versuche mit Füllstoffeinsatz kamen die in Tabelle 2.3-17 aufgeführten Mineralien zum Einsatz. Für die Anwendung wurden diese auf 10% Konzentration verdünnt und anschließend für 120 Sekunden mit einem Ultraturax

Tabelle 2.3-17: Verwendete Füllstofftypen

<b>Füllstoff</b>	<b>Trockengehalt</b>
<b>GCC</b>	Feststoff
<b>PCC</b>	51%
<b>Kaolin</b>	Feststoff

#### 2.3.3.3 Chemische Additive

##### 2.3.3.3.1 ASA

Für die Versuche wurden die in Tabelle 2.3-18 aufgeführten ASA Typen verwendet, wobei das vom Typ “AS 1000” das Standardprodukt war. Für die Anwendung mussten die ASA Typen nach dem in Kapitel 2.3.1.1.4 aufgeführten

Verfahren aufbereitet werden. Alle verwendeten ASA Typen wurden von der Firma Kemira GesmbH zur Verfügung gestellt.

Tabelle 2.3-18: Verwendete ASA Typen

ASA Typ*	Zusammensetzung	Emulgator
AS 1000**	C18	kein
AS 1100	C16/C18, ~ 65/35	kein
AS 1300	C16/C18, ~ 35/65	kein
AS 2000	C18	Typ A
AS 2100	C16/C18, ~ 65/35	Typ A
AS 2300	C16/C18, ~ 35/65	Typ A
AS 3000	C18	Typ B / low shear
AS 3100	C16/C18, ~ 65/35	Typ B / low shear
OS ExPro	C18 + MSOHO + FAA	Typ C

#### 2.3.3.3.2 Stärken

Für den ASA Emulgierprozess kam als Standardstärke eine kationische Flüssigstärke mit 18% Trockengehalt zum Einsatz. Die Anionische Emulgierung wurde mit einer anionischen Flüssigstärke mit 13% Feststoffgehalt durchgeführt. Die Leimungsversuche des OCC Systems wurden mit einer kationischen Pulverstärke durchgeführt. Diese wurde durch 4 minütiges Kochen bei 4% Stoffdichte bei 800W in der Mikrowelle aufbereitet.

#### 2.3.3.3.3 Retentionsmittel

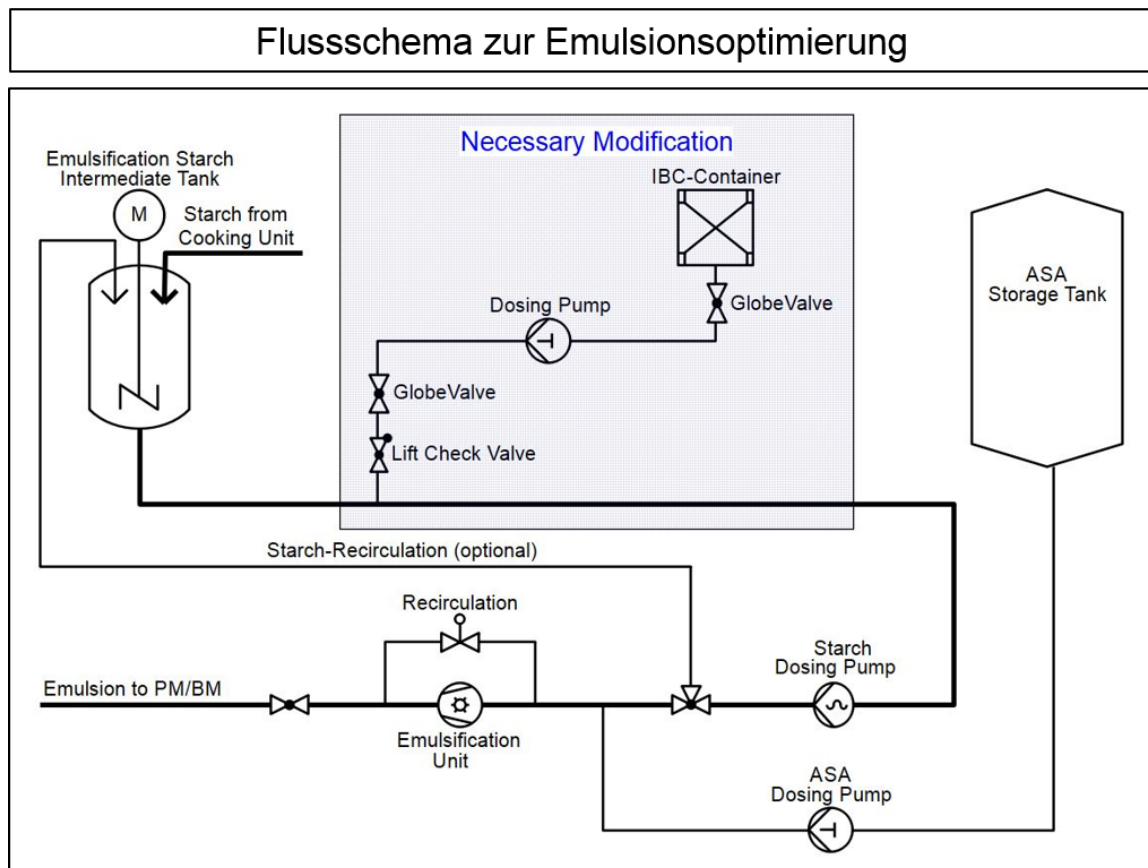
Für die Versuche wurden zwei Retentionsmitteltypen verwendet. Diese waren ein kationisches PAM (Polyacrylamid) und ein kationisches PEI (Polyethylenimin). Vor der Anwendung wurde das PAM mit deionisiertem Wasser auf 0,1% und das PEI auf 1,0% verdünnt.

#### 2.3.3.3.4 Polyaluminium Komponenten

Die verwendeten Polyaluminiumkomponenten waren ein klassisches Polyaluminium Chlorid (PAC) und ein Polyaluminium Nitrat Sulfat (PANS). Beide Produkte wurden vor der Anwendung mit deionisiertem Wasser auf 1% Handelsware verdünnt.

### 2.3.3.3.5 Nassfestmittel

Für die Versuche im Feld der Emulsionsoptimierung wurden eine Polyamidoamin Epychlorhydrin Harz (PAAE) verwendet. Für die Versuche im Labormaßstab wurde dieses vor der Anwendung mit deionisiertem Wasser auf 1,0% verdünnt, wobei es bei der industriellen Anwendung unverdünnt zum Einsatz kann. Das Schema mit der die Emulsionsmodifikation industriell implementiert wurde ist in Grafik 2.3-11 dargestellt.



Grafik 2.3-11: Emulsionsoptimierung – Flussschema (erstellt mit RI-CAD™)

## 2.3.3.4 Charakterisierung der verwendeten Additive

### 2.3.3.4.1 Bestimmung des Feststoffgehaltes

Die Bestimmung des Feststoffgehaltes der verwendeten Additive wurde mittels IR-Ware bei 105 °C durchgeführt. Dabei wurde eine IR-Wage vom Typ EM 120 der Firma Precisa Gravimetrics AG verwendet. Die Probeneinwage wurde dabei um 1 Gramm gehalten, wobei ein Mittelwert aus mindestens 2 Messungen für die Berechnungen und Analysen herangezogen wurde.

### 2.3.4 Beschreibung der verwendeten, vertieften Daten Analyseansätze und Visualisierungsmethoden

Für die statistische Interpretation der theoretischen Hintergründe, sowie generierten Daten wurden neben den Standardmethoden, wie Kuchendiagrammen, x-y Diagrammen und x-y-y Diagrammen folgende Methoden zum Einsatz.

#### 2.3.4.1 Statistische Versuchsplanung

Alle der Versuche wurden mittels statistischer Versuchsplanung geplant und analysiert. Dabei wurde das Programm Modde 10.1 verwendet. Diese wurde benötigt um Faktoren und Wechselwirkungen zu ermitteln und Versuche größeren Umfangs zu planen und auszuwerten. Dabei wurden stets Voll-Faktorielle Versuchspläne erstellt und bearbeitet. Dies bedeutet, dass z.B. für einen Versuch mit einer ASA Dosierung von 0%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3% und 0,4%, sowie einer Wasserhärtevariation von 0°dH, 5°dH, 10°dH, 25°dH, 50°dH, 100°dH und 500°dH 58 Einzelproben erstellt und analysiert wurden. Die Berechnung der Versuchspunkte basiert hierbei auf Formel 2.3-4.

$$N = ((n_A * n_B) + n_{CP}) * R$$

Formel 2.3-4: Berechnung der Versuchspunkt-Anzahl

*N = Anzahl der Versuchspunkte*

*n<sub>A</sub> = Stufen Faktor A*

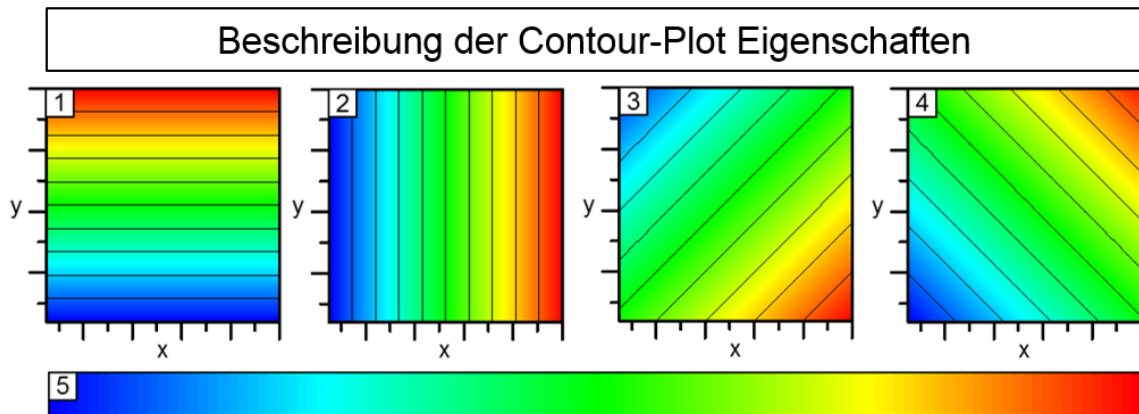
*n<sub>B</sub> = Stufen Faktor B*

*n<sub>CP</sub> = Anzahl der Mittelpunkte*

*R = Anzahl der Wiederholungen*

2.3.4.2 Kontur Plots

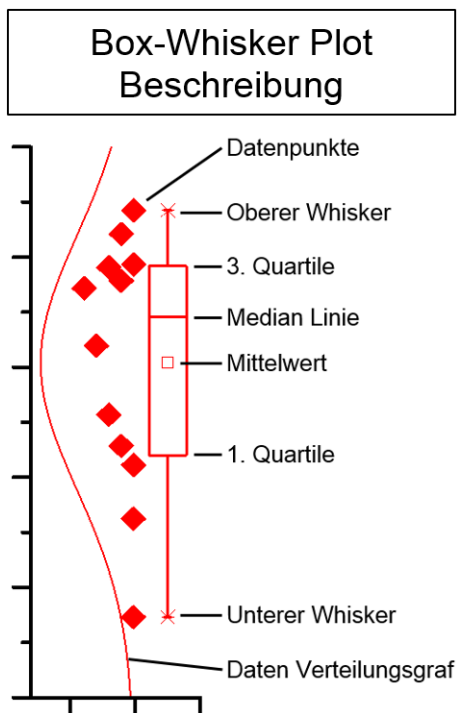
Für die grafische Interpretation der generierten Daten wurde in den meisten Fällen der Kontur-Plot als Visualisierungs Variante gewählt. Bei den Kontur Plots werden die variierten Faktoren an der X- und Y-Achse angezeigt, wobei der Ergebniswerte durch den Farbort des Plots indiziert werden. Als generelle Auswertehilfe sind in nachfolgender Grafik 2.3-12 die Grundaussagen der Plots dargestellt



Grafik 2.3-12: Visuelle Beschreibung der Kontur Plot Eigenschaften

1. Ergebnis ist abhängig von Faktor  $y$ .
2. Ergebnis ist abhängig von Faktor  $x$ .
3. Ergebnis ist abhängig von Faktor  $x$  und  $y$ , wobei einer positiv, der andere negativ wirkt.
4. Ergebnis ist abhängig von Faktor  $x$  und  $y$ , wobei beide positiv, oder negativ sind.
5. Farb-Indikation für  $(z)$

### 2.3.4.3 Box-Whisker Plots



Grafik 2.3-13: Box-Whisker Plot Beschreibung

Für die statistische Auswertung und Visualisierung der Lokalisationsversuche und einiger ausgewählter Leimungsversuche wurde wurden Box Whisker Plots herangezogen. Diese haben den Vorteil, dass sie die Datenverteilung, den Mittelwert, sowie den Median anzeigen. Das 1. und 3. Quartil markieren den Bereich in dem 50% der Daten liegen. Die oberen und unteren Whisker markieren einen Bereich, der 150% der Zwischenquartiliären-Distanz markiert. Die minimalen und maximalen Werte werden durch Asterisken markiert. Da diese in Grafik 2.3-13 innerhalb der maximalen Whisker Distanzen liegen, fallen diese hier mit den Whisker-linien zusammen. Zusätzlich zu den

Datenpunkten ist hier noch die Datenverteilungskurve aufgeführt. Auf diese wurde im Diskussionsteil dieser Arbeit aus Visualisierungsgründen verzichtet.

## 2.4 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes war es auf Basis der Erweiterung des Verständnisses zur Reaktivleimung den Leimungsmiteleinsetz im industriellen Maßstab deutlich zu reduzieren. Dieses Ziel sollte zunächst über eine detaillierte Recherche des Stands der Technik und Forschung, der Analyse von leimungsaffektirenden Faktoren, sowie einer neuartigen Herangehensweise an die Thematik der Leimungsmechanistik erreicht werden. Diese Ergebnisse sollten final in einen neuartigen Optimierungsansatz fokussiert werden, umso die angestrebte Leimungsmittelreduktion zu realisieren.

Die detaillierte Literaturrecherche hat ergeben, dass die Betrachtung der Leimungsentwicklung von ASA und AKD über die Ausbildung von Ester Bindungen mit Zellulose als überholt und nicht zutreffend angesehen werden muss. Die Gesamtheit der Arbeiten und deren differenzierte Betrachtung führen zu dem Schluss, dass die Mechanistik der AKD und ASA Leimung auf denselben Prinzipien beruht wie die der Harzleimung. Diese sind eine optimale Fixierung, eine gute Verteilung durch vollständiges Spreiten und anschließend eine optimale Orientierung der Leimungsmittelmoleküle.

Eine weitere Analyse und eine differenzierte Herangehensweise haben gezeigt, dass die Veresterungsreaktionen durch die chemischen, wie auch physikalischen Gegebenheiten als nicht plausibel anzusehen sind. Zusätzlich konnte über die Analyse der physikalischen Eigenschaften der hydrolysierten Leimungsmittel erarbeitet werden, wie diese auch ohne Veresterung zur Leimungswirkung beitragen können.

Eine Vergleichsanalyse der leimungsbeeinflussenden Faktoren hat gezeigt, dass es unerlässlich ist, diese bei unterschiedlichen ASA Dosierungen zu betrachten. So hat sich gezeigt, dass unterschiedliche ASA Dosierungen unterschiedlich robust oder sensibel auf externe Faktoren reagieren.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Analysen wurde offensichtlich, dass die Verwendung unterschiedlicher ASA Typen so gut wie keinen Einfluss auf die Leimungswirkung im verwendeten Idealstoffsystm haben. Es hat sich lediglich herauskristallisiert, dass die reinen C-18 Typen eine leicht höhere Leimungsleistung zeigen.

Die Evaluierung der Emulsionsparameter hat ergeben, dass der Anteil an aktivem, nicht hydrolysiertem ASA von höchster Bedeutung für die Leimungswirkung ist. Zudem hat sich gezeigt, dass das ASA zu Stärke Verhältnis einen großen Einfluss auf die Leimungswirkung hat. So spielt dieses nicht nur eine Rolle bei der Stabilisierung der Emulsion, sondern auch beim Aufzieh- und Fixierverhalten der Emulsion. Die Versuche haben zudem gezeigt, dass die Lagerstabilität der erstellen ASA Emulsionen deutlich über 60 Minuten lag, was auf die Verwendung von deionisiertem Wasser zur Emulgierung und Verdünnung zurückzuführen ist.

Die Analyse der Stoffparameter hat gezeigt, dass der Einfluss des Mahlunzstandes (SR-Wert) unter allen Parametern den größten Einfluss auf die Leimung hat. Eine Zunahme des SR-Wertes steigert die Leimungswirkung signifikant. Ein Einfluss des Verhältnisses zwischen Kurz- und Langfaserzellstoff konnte nicht festgestellt werden. Bei der Analyse von DIP-Stoff und OCC-Stoff hat sich gezeigt, dass die Leimungswirkung über die Erhöhung des Sekundärfaseranteils nahezu linear abnimmt. So waren für die Leimung eines sekundärfaserbasierten Systems 100% mehr ASA notwendig als für ein primärfaserbasiertes. Der Einfluss von GCC, PCC und Kaolin als Füllstoffe ist deutlich negativ, wobei eine ZugabemMenge von über 30% jedweden Füllstoffs zu einem absoluten Verlust der Leimungswirkung bei ASA Dosierungen bis 0,4% führt. Der größte negative Einfluss ist hier von GCC ausgegangen, gefolgt von Kaolin und PCC.

Bei der Erarbeitung der Einflussgrößen unterschiedlicher Prozessparameter haben sich die nachfolgend aufgeführten Potentiale ergeben: Es hat sich herausgestellt, dass Einwirkzeit und Stofftemperatur nur marginalen Einfluss auf die Leimungswirkung nehmen. Bei der Beurteilung des Einflusses der Dosierung hat sich ergeben, dass es unumgänglich ist, auf den Ladungshaushalt der Faser zu achten und so ein optimales Aufziehen zu gewährleisten. Die Betrachtung des Scherkrafteinflusses bei der Blattbildung hat ergeben, dass das Leimungsergebnis in füllstofffreien Systemen sehr robust ist. In gefüllten Systemen nimmt dieses über



die Retentionsverluste zu, kann aber von Retentionsmitteln zum Teil ausgeglichen werden. Die deutlichsten negativen Einflussfaktoren waren eine Zunahme der Blattbildungs-Wasserhärte, sowie der Blattbildungs-Leitfähigkeit. Beide dieser Faktoren sind in der Lage das Leimungsergebnis komplett zu eliminieren. Es hat sich zusätzlich herausgestellt, dass das ASA Leimungsergebnis extrem vom pH-Wert des Stoffsystems abhängt. So wird durch eine Überschreitung von pH 7 vom sauren ins basische das Leimungsergebnis signifikant abgeschwächt. Bei der Erarbeitung des Einflusses der Trocknungsart und Trocknungsenergie hat sich gezeigt, dass das Leimungsergebnis sehr stark von der eingebrachten Trocknungsenergie und der Trocknungszeit abhängt. So wurde durch niedrigere Temperaturen und hohe Trockenzeit höhere Leimungswirkung erreicht als durch hohe Trocknungstemperaturen und geringe Trocknungszeit. Diese Versuche verdeutlichen, dass das ASA eine gewisse Zeit zum Spreiten benötigt und diese nicht 100%ig durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur kompensiert werden kann. Die Analyse der Alterungsbeständigkeit hat ergeben, dass das Leimungsergebnis von ASA eine hohe Sensibilität gegen alterungsbedingte Prozesse zeigt. So ist zu beobachten, dass die Leimungswirkung über die Alterungszeit signifikant, bis zum kompletten Zusammenbruch abnimmt.

Im Rahmen der Verfolgung des Ziels zur Erstellung einer optischen Lokalisationsmethode von ASA im Blattverbund ist es gelungen, eine reproduzierbare und robuste Methode, basierend auf konfokaler Weißlichtmikroskopie zu entwickeln. Diese Methode ermöglicht es bei 100-facher optischer Auflösung Agglomerate aus angefärbtem ASA zu lokalisieren. Für die Anfärbung des ASA wird hierbei ein inerter roter Di-Azo-Farbstoff (Sudan Rot 7B) in einem speziellen Verfahren in das ASA eingemischt. Die Lokalisation mittels Mikroskopie verfolgt voll automatisiert durch eine 12-face Messung eines 8650  $\mu\text{m}^2$  großen Blattareals mit einer minimalen Agglomerat Auflösung von 500 nm. Die finale Auswertung des Agglomerationsverhaltens erfolgt anschließend über eigens entwickelte Bildbearbeitungs- und Filterschritte und liefert dabei die Ergebnisse Gesamttagglomerationsfläche (Agg\_A [%]), Anzahl der Agglomerate (Aggl\_N [n/mm<sup>2</sup>]) und durchschnittliche Agglomeratgröße (Aggl\_AV [ $\mu\text{m}^2$ ]).

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

Die Ergebnisse der anschließend durchgeführten Korrelationsanalyse zwischen Leimungswirkung und Agglomerationsverhalten hat ergeben, dass die Leimungswirkung von der physikalischen Verteilung des ASA im Blattverbund abhängt. So wurde gezeigt, dass eine homogene Verteilung mit geringerem Ausmaß an Agglomerationen zu einer höheren Leimungswirkung führt. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die zur Leimungswirkung führenden Mechanismen der ASA Leimung signifikant vom Verteilungsverhalten des ASA im Blattverbund abhängt und dieses durch die molekulare Mobilität des ASA dynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Diese Erkenntnisse unterstützen die Theorien zu Leimungsreversion, Migration und Leimungsreaktivierung.

Das finale Ziel der Optimierung der Leimungswirkung im industriellen Maßstab und der damit verbundenen Reduktion des Leimungsmittelverbrauches konnte im letzten Schritt verwirklicht werden. Das hierbei implementierte Prinzip basiert auf einer Modifizierung der Emulsion durch Einbringung von kationischen Additiven. Im Detail wird hierbei der Emulgierprozess durch Einbringung von PAAE in die Emulgierstärke vor der eigentlichen Emulgierung modifiziert. Somit wird das PAAE im Schutzkolloid als Booster-Additiv zusammen mit dem ASA auf die Faser gebracht. Dort unterstützt es den Spreitungsprozess und optimiert so die Leimungswirkung. Durch diesen Ansatz gelang es in ersten Versuchen im industriellen Maßstab, die Leimungsmittelmenge um bis zu 50% bei verbesserten Kartoneigenschaften, verbesserter Alterungsbeständigkeit und gleichbleibender Leimungswirkung zu reduzieren. Bisher waren hierdurch Einsparungen von ~ 50% möglich.

Abschließend gelang es anhand der Gesamtheit der erhobenen Daten und des zugewonnen Wissen ein neuartiges Erklärungsmodell für die Mechanismen der ASA Leimung zu entwickeln. Dieses basiert auf der Leimungsentwicklung durch die Schritte der Fixierung, der Spreitung und der Molekülorientierung.

## 2.5 Literatur

1. Fourdrinier, H., *Patent for a Machine for Manufacturing Paper*, in *The Repertory of Patent Inventions: And Other Discoveries and Improvements in Arts, Manufactures, and Agriculture ...* 1807, Wilkie, G, Wilkie, T.: London. p. 321-326.
2. Haag, J., *Automation Aspects in Papermaking*, in *MUAS\_Master\_of\_Papertechnology\_Lecture*. 2009, Voith\_Paper\_Automation: Heidenheim.
3. Voith\_Paper, *Erfolg bei Rhein Papier in Hürth; Weltrekord für Zeitungsdruckpapier*. together, 2009(28): p. 74.
4. Tappi\_over\_the\_Wire-Tissue\_Edition. *Hayat Kimya Tissue Machine sets World Speed Record*. 2012 [cited 2015 19.10.]; [Press Release]. Available from: <http://www.naylornetwork.com/PPI-Tissue/articles/print.asp?aid=183108>.
5. Rampmaier, S., *Expertise von Voith: Guangxi BM 1 produziert 1.200.000 t hochwertigen Faltschachtelkarton*. 2014, Voith\_Paper: Heidenheim.
6. Windhagen, K., *Paper 2015 - Annual Report*. 2015, Verband\_Deutscher\_Papierfabriken\_e.V.: Bonn.
7. Rentrop, G.H. and G.A. Geiger, *Paper 2010 - Annual Report*. 2010, Verband\_Deutscher\_Papierfabriken\_e.V.: Bonn.
8. Bocken, S., *Nachhaltigkeit aus Sicht des Prozesslieferanten*, in *Symposium der Papieringenieure*, Voith\_GmbH, Editor. 2010, Vereingter Papierfachverband\_München\_e.V.: Aschaffenburg.
9. Kreibe, S. and R. Peche, *Ökoeffiziente Stoff- und Energieströme in der Papierindustrie*, in *Symposium der Papieringenieure*, bifa\_Umweltinstitut, Editor. 2010, Vereinigter\_Papierfachverband\_München\_e.V.: Aschaffenburg.
10. Kleemann, S., J. Belle, T. Gliese, W.J. Auhorn, A.N. Geller, K. Goebel, B. Götz, A. Gürtler, W. Kamutzki, M. Köcher, U. Künzel, P.-C. Le, K. Niemelä, F. Österberg, R.A. Pelzer, M. Prinz, T. Roick, W. Scholz, J. Schrijver, W.-S. Schultz, R. Thummer, and B. Wirth, *Chemical Additives for the Production of Pulp & Paper; Functionally Essential – Ecologically Beneficial*. 1 ed, ed. ZELLCHEMING\_Technical\_Committee\_“Chemical\_Additives\_(CHAD)”. 2008, Frankfurt a. M.: Deutscher Fachverlag.
11. Gess, J.M. and J.M. Rodriguez, *The Sizing of Paper*. 2005, Atlanta: TAPPI PRESS.
12. Ainsworth, J.H., *Paper, the Fifth Wonder*. 1959, Kaukauna, Wis.: Thomas Printing & Pub. Co. 370 p.
13. Remmer, J.K. and D.E. Eklund, *Absorption of Starch During Surface Sizing with Different Methods*. Tappi Journal, 1992. **75**(1): p. 179-184.
14. Laine, J. and P. Stenius, *Internal Sizing of Paper*, in *Papermaking Chemistry*, R. Alén, Editor. 2007, Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy: Helsinki. p. 124-162.
15. Jinhua, Y. and D. Yulin. *Fatty-Acid Starch Complex in the Application of Linerboard Surface Sizing*. in *PaperCon'09*. 2009. St. Louis, Missouri: TAPPI.
16. Teixeira Moutinho, I.M., A.M. Kleen, M.M. Lopes Figueiredo, and P.J. Tavares Ferreira, *Effect of Surface Sizing on the Surface Chemistry of Paper Containing Eucalyptus Pulp*. *Holzforschung*, 2009. **63**(3): p. 282-289.
17. Hagiopol, C. and J.W. Johnston, *Chemistry of Modern Papermaking*. 1 ed. 2012, Boca Raton: CRC Press.
18. Krolle, A., *Benetzbarkeit der Papieroberfläche*. Vol. 1. 2014, Munich: Verlag Dr. Hut.
19. Hubbe, M.A., *Paper's Resistance to Wetting - A Review of Internal Sizing Chemicals and Their Effects* *BioResources*, 2007. **2** (1): p. 106-145.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

20. Porkert, S., S. Fischer, and S. Kleemann. *Cellulose Structure Hydrophobization by Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) – A Novel Approach to Performance Explanation*. in *PTS Symposium GC 1446; PTS International Symposium on Applied Interface Chemistry 2014*. 2014. Munich, Germany: Papiertechnische Stiftung PTS.
21. Luner, P. and M. Sandell, *The Wetting of Cellulose and Wood Hemicelluloses*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1969. **28**(1): p. 115-142.
22. Belle, J., S. Kleemann, J. Odermatt, and A. Olbrich, *Making Fiber-Fiber Bonds Visible*, in *249th ACS National Meeting "Cellulose and Renewable Materials" Division of the ACS Session: Cellulose in Solid State and Solution - Structure, Chemistry and Reaction Mechanisms: Anselme Payen Award; Symposium in Honor of Thomas Rosenau*, F.W. Liebner, A. Potthast, L.A. Lucia, and T. Röder, Editors. 2015, ACS: Denver, Colorado, USA.
23. Young, T., *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805. **95**: p. 65-87.
24. Ott, G., *Physikalische und chemische Grundlagen der Leimung / Hydrophobierung von Papier, Karton und Pappe*, in *PTS-Seminar GL-SE 957 - Leimen, Füllen und Färben von Papier und Karton*. 1999: München.
25. Shen, W., Y. Filonanko, Y. Truong, I.H. Parker, N. Brack, P. Pigram, and J. Liesegang, *Contact Angle Measurement and Surface Energetics of Sized and Unsized Paper*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **173**(1–3): p. 117-126.
26. Martorana, E., S. Fischer, and S. Kleemann, *Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)*, in *Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der Technischen Universität Dresden*. 2010, Technische Universität Dresden: Tharandt.
27. Behnke, J.M., *Paraffin-Emulsionen in der Papierindustrie*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1954. **82**(2): p. 39-40.
28. Heuser, E., *Die Anwendung von Tierleim zum Leimen von Papierstoff*. Papier-Zeitung, 1916. **41**: p. 1365-1368.
29. Gess, J.M., *The Measurement of Sizing in Paper*. Tappi Journal, 1981. **64**(1): p. 35-39.
30. Iselau, F., P. Restorp, M. Andersson, and R. Bordes, *Role of the Aggregation Behavior of Hydrophobic Particles in Paper Surface Hydrophobation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **483**: p. 264-270.
31. Hoffmann, J., *Wechselwirkung von Leimungssystemen mit anderen Papieradditiven, in Wet-End-Prozesse (Modul 3): Optimierung der Leimung*. PTS-Manuskript PTS-MS 443. 2004.
32. Hoffmann, J., *Oberflächenleimung – Grundlagen und praktische Anwendungen*, in *PTS-Seminar GL-SE 957 - Leimen, Füllen und Färben von Papier und Karton*. 1999: München.
33. Ott, G., *Oberflächenleimung - Grundlagen und Abgrenzung gegenüber Massenleimung, in Wet-End-Prozesse (Modul 3): Optimierung der Leimung*. PTS-Manuskript PTS-MS 443. 2004: München.
34. Tompkins, T.W. and J.A. Shepler, *Combination Sizing. The Use of Synthetic Surface Sizing with an Alkaline Internal Size.*, in *TAPPI Papermakers Conference 1991*, TAPPI Press: Nashville, USA. p. 191-201.
35. Illig, M.F., *Anleitung, auf eine sichere, einfache und wohlfeile Art Papier in der Masse zu leimen: als Beitrag zur Papiermacherkunst*. 1807.
36. Wurster, C., *Paper-Sizing*. Journal of the Franklin Institute, 1878. **106**(6): p. 425.
37. Lacher, R., *Hydrophobierung durch Harzleim, Paraffine und synthetische reaktive Leimungsmittel*, in *PTS-PE333*. 2003: München.
38. Ettl, R., *Hydrophobierung durch Harzleim und synthetische Leimungsmittel*, in *PTS-Manuskript 30 233*. 2002: München.

39. Wenxia, L., C. Zicheng, and D. Hongdong, *Sizing Behavior of Cationic Dispersed Rosin-Ester on Cellulose Fibers*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2006. **21**(5): p. 586-590.
40. Latta, J.L., *Rosin Based Sizing*, in *Tappi Sizing Short Course*. 1997, TAPPI Press: Nashville.
41. Ostwald, W. and R. Lorenz, *Beiträge zur Kolloidchemie der Papierleimung, II*. Colloid & Polymer Science, 1923. **32**(3): p. 195-209.
42. Zhuang, J., M. Chen, and C.J. Biermann, *Rosin Soap sizing without Mordants by Immersion in Size Solution*. Tappi Journal, 1997. **80**(1): p. 271-276.
43. Zhuang, J. and C.J. Biermann, *Neutral to Alkaline Rosin Soap Sizing with Metal Ions and Polyethylenimine as Mordants*. Tappi Journal, 1995. **78**.
44. Zhuang, J. and C.J. Biermann, *Rosin Soap Sizing with Ferric and Ferrous Ions as Moderants*. Tappi Journal, 1993. **76**(12): p. 141-147.
45. Biermann, C.J., *Rosin Sizing with Polyamine Mordants from pH 3 to 10*. Tappi Journal, 1992. **75**(5): p. 223-228.
46. Xu, Y., B. Hartong, and Y. Deng, *Neutral to Alkaline Rosin Sizing Using Polyethyleneimine-Epichlorhydrin (PEI-epi) as a Mordant*. Journal of Pulp and Paper Science, 2002. **28**(2): p. 39-44.
47. Downey, W.F., *Higher Alkyl Ketene Dimer Emulsion*, H.P. Company, Editor. 1953, Google Patents: USA. p. 3.
48. Thompson, W.D. and G.I. Keim, *Process of Sizing Paper with an Aqueous Emulsion of Ketene Dimer*, H.P.C. Ltd, Editor. 1956: USA. p. 3.
49. Schumacher, R., *Leimung von Papier und Karton mit AKD*, in *eimen, Füllen und Färben von Papier und Karton*. 1999, PTS München: München.
50. Hoffmann, J., *Reaktivleimungssysteme Teil 1 – Alkylketendimer*, in *Münchener Papierseminar Leimung*. 2005, Prof. Dr. Stephan Kleemann: München.
51. Lindström, T. and P.T. Larsson, *Alkyl Ketene Dimer (AKD) Sizing-A review*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2008. **23**(2): p. 202-209.
52. Boone, S.R., *Internal Sizing II: Alkaline Ketene Dimers Sizes (AKD)*, in *Tappi Sizing Short Course*. 1997, TAPPI Press: Nashville.
53. Bottorff, K., *AKD Sizing Mechanism: A More Definitive Description*. Tappi Journal, 1994. **77**(4): p. 105-116.
54. Song, X., F. Chen, and F. Liu, *Study on the Reaction of Alkyl Ketene Dimer (AKD) and Cellulose Fiber*. BioResources, 2012. **7**(1): p. 652-662.
55. Kumar, S., V.S. Chauhan, and S.K. Chakrabarti, *Separation and Analysis Techniques for Bound and Unbound Alkyl Ketene Dimer (AKD) in Paper: A Review*. Arabian Journal of Chemistry, 2012: p. 7.
56. Seppänen, R., *On the Internal Sizing Mechanisms of Paper with AKD and ASA Related to Surface Chemistry, Wettability and Friction*. 2007, KTH: Stockholm.
57. Odberg, L., T. Lindström, B. Liedberg, and J. Gustavsson, *Evidence for Beta-Ketoester Formation during the Sizing of Paper with Alkylketene Dimers*. Tappi Journal, 1987. **70**(4): p. 135-139.
58. Lindström, T. and G. Soderberg, *On the Mechanism of Sizing with Alkylketene Dimers, Part 1. Studies on the Amount of Alkylketene Dimer Required for Sizing Different Pulps* Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1986. **1**(1): p. 26-33.
59. Nahm, S.H., *Direct Evidence for Covalent Bonding Between Ketene Dimer Sizing Agents and Cellulose*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1986. **6**(1): p. 89-112.
60. Isogai, A., *Mechanism of Paper Sizing by Alkylketene Dimers*. Journal of Pulp and Paper Science, 1999. **25** (7): p. 251-256.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

61. Porkert, S., E. Martorana, and S. Kleemann, *Untersuchungen zu Wechselwirkungen bei der AKD-Leimung*, in *Papiertechnik*. 2009, Hochschule für angewandte Wissenschaften München: München.
62. Esser, A. and R. Ettl, *On the Mechanism of Sizing with Alkyl Ketene Dimer (AKD): PhysicoChemical Aspects of AKD Retention and Sizing Efficiency*, in *The Fundamentals of Papermaking Materials*, Pira, Editor. 1997, Pira: Cambridge. p. 997-1020.
63. Roberts, J.C. and D.N. Garner, *The reaction of Ketene Dimer Sizes with Cellulose Model Substrates*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 1984. **18**(3): p. 275-282.
64. Lindström, T. and H. O'Brian, *On the Mechanism of Sizing with Alkylketene Dimers, Part 2. The Kinetics of Reaction Between Alkylketene Dimers and Cellulose*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1986. **1**(1): p. 34-42.
65. Marton, J. *Practical Aspects of Alkaline Sizing on Kinetics of AKD Reactions Hydrolysis of AKD*. in *Tappi Papermakers Conference*. 1990. Atlanta: Tappi.
66. Patton, P.A. *On the Chemistry of AKD Sizing and Size Revision*. in *TAPPI Papermakers Conference*. 1991. Seattle, USA: TAPPI Press.
67. Isogai, A., R. Taniguchi, F. Onabe, and M. Usuda, *Sizing Mechanism of Alkyl Ketene Dimers Part 1. Possibility for AKD to form Ketoesters in Papersheets*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1992. **7**: p. 193-193.
68. Champ, S. and R. Ettl, *The Dynamics of Alkyl Ketene Dimer (AKD) Retention*, in *5th International Paper and Coating Chemistry Symposium*, P.a.P.T.A.o. Canada, Editor. 2003, Pulp and Paper Technical Association of Canada: Montreal. p. 285-291.
69. Yu, L. and G. Garnier, *The Role of Vapour Deposition during Internal Sizing: A Comparative Study between ASA and AKD*. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2002. **28** (10): p. 327-330.
70. Shen, W., H. Zhang, and R. Ettl, *Chemical Composition of "AKD Vapour" and its Implication to AKD Vapour Sizing*. *Cellulose*, 2005. **12**(6): p. 641-652.
71. Colasurdo, A.R., *The Interactions of Alkyl Ketene Dimer with other Wet-End Chemicals*. *Tappi Journal*, 1992. **75**(9): p. 143-149.
72. Batten, G.L.J. *A Papermaker's Guide to Synthetic Surface Sizing Agents*. in *Papermakers Conference*. 1992. Nashville: Tappi.
73. Batten Jr, G.L., *The Effects of SMA Surface Sizes on Paper End-Use Properties*. *Tappi Journal*, 1995. **78**: p. 142-146.
74. Ono, H. and Y. Deng. *Cationic Polystyrene-Based Paper Sizing Agents*. in *Engineering & Paper-Makers Conference*. 1997. Nashville, USA: TAPPI Press.
75. Wang, T., J. Simonsen, and C.J. Biermann, *A New Sizing Agent: Styrene-Maleic Anhydride Copolymer with Alum or Iron Mordants*. *Tappi Journal*, 1997. **80**(1): p. 277-282.
76. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 535*, in *Papier und Pappe - Bestimmung des Wasserabsorptionsvermögens - Cobb-Verfahren (ISO 535:2014); Deutsche Fassung EN ISO 535:2014*. 2014, Beuth Verlag GmbH.
77. TAPPI, *TAPPI Test Method T 441 om-98*, in *Water Absorptiveness of Sized (Non-Bibulous) Paper, Paperboard, and Corrugated Fiberboard (Cobb Test)*. 1998, TAPPI Press.
78. Hoffmann, J., *Reaktivleimungssysteme Teil 2 – Alkenylbernsteinsäureanhydrid*, in *Münchener Papierseminar / Leimung*. 2005, Prof. Dr. Stephan Kleemann: München.
79. Skinner, F.K., Y. Rotenberg, and A.W. Neumann, *Contact Angle Measurements from the Contact Diameter of Sessile Drops by Means of a Modified Axisymmetric Drop Shape Analysis*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989. **130**(1): p. 25-34.
80. Río, O.I.d. and A.W. Neumann, *Axisymmetric Drop Shape Analysis: Computational Methods for the Measurement of Interfacial Properties from the Shape and Dimensions of Pendant and Sessile Drops*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997. **196**(2): p. 136-147.

81. TAPPI, *TAPPI Test Method T 458 om-04*, in *Surface Wettability of Paper (Angle of Contact Method)*. 2004, TAPPI Press.
82. TAPPI, *TAPPI Test Method T 558 om-97*, in *Surface Wettability and Absorbency of sheeted Materials using an Automated Contact Angle Tester*. 1997, TAPPI Press.
83. Saarinen, J.F., *Planar Fluidic Channels on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Coated Paperboard*, in *International Paper and Coating Chemistry Symposium*, A. Isoai, Editor. 2015, Akira Isogai: Tokyo, Japan.
84. Yang, H. and Y. Deng, *Preparation and Physical Properties of Superhydrophobic Papers*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008. **325**(2): p. 588-593.
85. Song, J. and O.J. Rojas, *Approaching Super-Hydrophobicity from Cellulosic Materials: A Review*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2013. **28**(2): p. 216-238.
86. Grüner, G. *Die Erfassung der Penetrationsdynamik mittels Ultraschall-Dämpfungsmessung – eine Methode zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und flachen Materialproben wie Papier, Textilien, Glasfasern usw.* 1996 02.06 [cited 2015 26.11]; Available from: <https://www.emtec-papertest.de/de/broschuere-zur-erfassung-der-penetrationsdynamik.html>.
87. emtech\_Paper\_Testing\_Technology, *Modular Measuring System PDA.C 02 / EST 12, Kurzbeschreibung Ergebnisauswertung*. 2009, emtech-Paper Testing Technology.
88. Grüner, G. *Material- und Kosteneinsparung durch Messung der verarbeitungsprozessrelevanten Oerflächenparameter von Papier und Karton mit einem innovativen Messsystem zur Vorhersage von Verklebbarkeit, Bedruckbarkeit und Streichbarkeit*. PDA.C 02 Penetration Dynamics Analyzer 2012 26.09 [cited 2015 25.11]; Available from: <https://www.yumpu.com/en/document/view/7048985/pda-presentation-glueability-printability-coating-base-paper>.
89. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN 53126*, in *Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Beschreibbarkeit mit Tinte*. 2011, Beuth Verlag GmbH.
90. TAPPI, *TAPPI Test Method T 491 om-95*, in *Water Immersion Test of Paperboard*. 1995, TAPPI Press.
91. TAPPI, *TAPPI Test Method T 530 om-96*, in *Size Test for Paper by Ink Resistance (Hercules-Type Method)*. 1996, TAPPI Press.
92. Nishiyama, M., A. Isogai, and F. Onabe, *Structures of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Components in ASA-Sized Papersheets*. *Sen i Gakkaishi* 1996. **52**(4): p. 180-188.
93. Schweiß, R. and R. Grenz, *Erhöhung der Leimungseffizienz durch Ermittlung des individuellen Einflusses verschiedenen, in Summenparametern eingehender Größen auf das Massenleimungsergebnis*, in *Abschlussbericht IGF 14698*. 2008, PTS München.
94. Wang, F., Z. Wu, and H. Tanaka, *Preparation and Sizing Mechanisms of neutral Rosin Size II: Functions of Rosin Derivatives on Sizing Efficiency*. *J Wood Sci*, 1999. **45**: p. 475-480.
95. Hatanaka, S., Y. Takahashi, and J. Roberts, *Sizing with Saponified Alkenyl Succinic Acid*. *Tappi Journal*, 1991. **74**(2): p. 177-181.
96. Grenz, R., *Reduzierung der Additivkosten bei der Herstellung von Masse-Geleimten Papieren durch Identifizieren, Quantifizieren und Minimieren der negativen Wechselwirkungen von Leimungsmitteln mit Retentionsmitteln und optischen Aufhellern*, in *Abschlussbericht IGF 15172-N*. 2009, PTS München.
97. Brüning, F., *Verbesserung der Effizienz von Leimungsmitteln durch die Hochkonsistenz-(HC)-Masseleimung*, PTS, Editor. 2007, PTS München: München. p. 34.
98. Qian, K., W. Liu, J. Zhang, H. Li, H. Wang, and Z. Wang, *Using Urea to Improve Stability, Sizing Performance and Hydrolysis Resistance of ASA Emulsion Stabilized by Laponite*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013. **421**: p. 125-134.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

99. Wang, H., W. Liu, X. Zhou, H. Li, and K. Qian, *Stabilization of ASA-in-Water Emulsions by Laponite Modified with Alanine*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **436**: p. 294-301.
100. Pigorsch, E. and M. Finger, *Detektion, Identifizierung und Verteilungsanalyse von Additiven im Papier mittels Raman-Mikroskopie*, in *PTS Faserstoffsymposium* T. Arndt and F. Miletzky, Editors. 2015, PTS Paper: Dresden. p. 117-131.
101. Kamutzki, W. and T. Krause, *Untersuchungen zur Neutralleimung mit Alkyldiketenen*. Das Papier, 1982. **36**(7): p. 311-317.
102. Laitinen, R. *Development of LC-MS and Extraction Methods for the Analyses of AKD, ASA, and Rosin Sizes in Paper Products*. 2007.
103. Laitinen, R., *Quantitative Analysis of AKD and ASA Distribution in Paper*, in *PIRA International Conference. Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board.*, PIRA, Editor. 1999, PIRA: Florence.
104. Gruber, E., E.S. Saglam, and R. Pätzold, *Massebilanz des Reaktivleimungsmittels ASA (Untersuchungen zur analytischen Erfassung von ASA und dessen Reaktionsprodukte) Abschlussbericht INFOR-Projekt Nr.55*. 2004, Technische Universität Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe.
105. Lackinger, E., M. Bacher, J. Sartori, T. Zweckmair, A. Potthast, and T. Rosenau, *Synthesis and Characterization of <sup>13</sup>C-labeled Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) with Defined Double Bond Location*. Current Organic Chemistry, 2014. **18**(9): p. 1208-1217.
106. Ohno, K., A. Isogai, and F. Onabe, *Solid-State <sup>13</sup>C-NMR Analysis of Size Components in Handsheets prepared by Fatty Acid Soap Size-Alum Systems*. Journal of Wood Science, 2002. **48**(3): p. 197-203.
107. Sundberg, K., B. Holmbom, R. Ekman, J. Nyman, and J. Axberg, *Determination of ASA in Pulp and Paper Samples by Gas Chromatography*, in *PIRA International Conference. Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board*, PIRA, Editor. 1999, PIRA: Florence.
108. Nishiyama, M., A. Isogai, and F. Onabe, *Roles of Reactive Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) in Paper Sizing*. Sen i Gakkaishi, 1996. **52**(4): p. 189-194.
109. Pyda, M., M. Sidqui, S.D. Keller, and P. Luner, *An Inverse Gas Chromatographic Study of Calcium Carbonate treated with Alkylketene Dimer*. Tappi Journal, 1993. **76**(4): p. 79-85.
110. Körkkö, M., O. Laitinen, A. Žmm, J., J. Niinimäki, and J. Saari, *Recyclability of Release Paper*. IPW, 2008(9): p. 54-58.
111. Ström, G., G. Carlsson, and M. Kiar, *Bestimmung der Alkylketendimer-Verteilung in Probeblättern mittels Elektronenspektroskopie (ESCA)*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1992. **120**(15): p. 606-611.
112. Yamamoto, H., T. Kitaoka, and H. Tanaka, *Sizing Response Factors Characterized by XPS/PyGC Comparative Analysis*. Sen i Gakkaishi, 2003. **59**(7): p. 266-271.
113. Nyarku, S. and B.B. Sitholé, *Analysis of Alkyl Ketene Dimer (AKD) by Potentiometric Titration*. Canadian Journal of Chemistry, 1994. **72**(2): p. 274-278.
114. Isogai, A., M. Nishiyama, and F. Onabe, *Mechanism of Retention of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) on Pulp Fibers at Wet-End of Papermaking*. Sen i Gakkaishi, 1996. **52**(4): p. 195-201.
115. Sithole, B. and B. Ambayec, *Identification and Determination of Surface Sizing Agents on Sized Papers*. Pulp and Paper Canada, 2000. **101** (9): p. 53-57.
116. Sato, T. and A. Isogai, *Pyrolysis-GC-MS analysis of ASA-Sized Papers by On-Line Butylation with Tetrabutylammonium Hydroxide*. Appita Journal, 2003. **56** (3): p. 206-212.
117. Vrbanac, M. and D. Dixon, *Quantitative Analysis of AKD and ASA in Paper using Pyrolysis Gas Chromatography*, in *Pira International Conference. Scientific and Technical*



- Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board*, PIRA, Editor. 1997, PIRA: London.
118. Zimmermann, P.A., D.M. Hercules, H. Rulle, J. Zehnpfenning, and A. Benninghoven, *Direct Analysis of Coated and Contaminated Paper using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*. Tappi Journal, 1995. **78** (2): p. 180-186.
  119. Brinen, J.S. and R.J. Kulick. *Detection of ASA and Desizing Agents in Hard to Size Paper Surfaces by SIMS*. in *8th International Paper and Coating Chemistry Symposium*. 1996. Stockholm, Sweden.
  120. Kulick, R.J. and J.S. Brinen, *Probing Paper Surfaces with ToF SIMS: A New Problem Solving Tool*. Tappi Journal, 1998. **81**(2): p. 152-156.
  121. Samyn, P., R. Farnood, and R. Sodhi. *Advanced Chemical Surface Characterization of Coated Papers using ToF-SIMS Spectral Analysis and Imaging*. in *PTS Symposium GC 1446; PTS International Symposium on Applied Interface Chemistry 2014*. 2014. Munich, Germany: Papiertechnische Stiftung PTS.
  122. Adams, J., *Analysis of Printing and Writing Papers by Using Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2011. **301**(1-3): p. 109-126.
  123. Berls, R.J., *Treatment of Fabric with Alkenylsuccinic Acids and Anhydrides to Impart Water Repellency*, A.a. Company, Editor. 1959, Google Patents: USA. p. 3.
  124. Wurzburg, O.B. and E.D. Mazzarella, *Novel Paper Sizing Process*, N.S.a.C. Cooperation, Editor. 1963: USA.
  125. Hubbe, M.A., *Acidic and Alkaline Sizings for Printing, Writing, and Drawing Papers*. The Book and Paper Group Annual, 2005. **23**: p. 139-151.
  126. Wasser, R.B., *The Reactivity of Alkenyl Succinic Anhydride: Its Pertinence with Respect to Alkaline Sizing*. Journal of Pulp and Paper Science, 1987. **13**(1): p. J29-J32.
  127. Gess, J.M. and D.S. Rende, *Alkenyl Succinic Anhydride (ASA)*. Tappi Journal, 2005. **4**(9): p. 25-30.
  128. Porkert, S. and J. Belle, *Leimungswissen Harzleim-AKD-ASA - aus der Forschung für die Praxis*, in *PTS-Fachseminar WE 1542; Wet-End-Prozesse: Effizienter Einsatz chemischer Additive*, R. Grenz, Editor. 2015, Papiertechnische Stiftung PTS: Munich, Germany. p. 131-150.
  129. Murray, J., *Eka SA 210, Safety Material Data Sheet*. 2009, Eka Chemicals AB: Düren, Germany.
  130. N.A., *Fennosize AS 1000, Technical Data Sheet*. 2014, Kemira Oyj: Helsinki, Finland.
  131. Candy, L., C. Vaca-Garcia, and E. Borredon, *Synthesis and Characterization of Oleic Succinic Anhydrides: Structure-Property Relations*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005. **82**(4): p. 271-277.
  132. Roberts, J.C. *Chemical Control of Water Penetration in Paper*. in *First International Conference on Interactive Paper*. 1997. International Society for Optics and Photonics.
  133. Lackinger, E., L. Schmid, J. Sartori, A. Isogai, A. Potthast, and T. Rosenau. *Modified Fatty Oils in Paper Sizing as Green Alternative to Conventional Sizing Agents based on Crude Oil*. in *16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry, ISWFPC*. 2011. Tianjin.
  134. Lackinger, E., *Novel ASA-Substitutes in Paper Sizing Based on Renewable Raw Materials*, in *Department für Chemie*. 2011, Universität für Bodenkultur: Wien.
  135. Quesada, J., M. Morard, C. Vaca-García, and E. Borredon, *Preparation of Alkenyl Succinic Anhydrides from Vegetable Oil FAME*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003. **80**(3): p. 281-286.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

136. Lackinger, E., J. Sartori, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 5: Characterization of Maleated Oleates by Ozonolysis*. *Holzforschung*, 2012. **66**(1): p. 1-8.
137. Lackinger, E., J. Fallmann, J. Sartori, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents based on Renewables. Part 6: Sizing Properties of Maleated High Oleic Sunflower Oil*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2012. **32**(1): p. 42-53.
138. Lackinger, E., L. Schmid, J. Sartori, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 4: Application Properties in Comparison to Conventional ASA Sizes*. *Holzforschung*, 2011. **65**(2): p. 171-176.
139. Lackinger, E., L. Schmid, J. Sartori, A. Isogai, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 2: Characterization of Maleated high Oleic Sunflower Oil (MSOHO)*. *Holzforschung*, 2011. **65**(1): p. 13-19.
140. Lackinger, E., L. Schmid, J. Sartori, A. Isogai, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 1: Preparation of a Paper Sizing Agent Derived from Natural Plant Oils*. *Holzforschung*, 2011. **65**(1): p. 3-11.
141. Lackinger, E., A. Isogai, L. Schmid, J. Sartori, A. Potthast, and T. Rosenau, *Novel Paper Sizing Agents Based on Renewables. Part 3: Emulsion Stability and Hydrolysis Behavior Compared to Conventional Sizes*. *Holzforschung*, 2011. **65**(1): p. 21-27.
142. Isogai, A., S. Morimoto, and Y. Adachi, *Emulsion Stability and Sizing Performance of Alkyl Oleate-Succinic Anhydrides*. *Paper Technology*, 2004. **45**(7): p. 19-24.
143. Isogai, A. and S. Morimoto, *Sizing Performance and Hydrolysis Resistance of Alkyl Oleate Succinic Anhydrides*. *Tappi Journal*, 2004. **3**(7): p. 8-12.
144. West, J., A. Brennan, A. Clark, M. Zamora, and L. Hench, *Cyclic Anhydride Ring Opening Reactions: Theory and Application*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1998. **41**(1): p. 8-17.
145. Sabitha, G., R. Srividya, and J. Yadav, *Ring Opening of Cyclic Anhydrides: Synthesis of Achiral Half-Esters Using Lewis Acids*. *Tetrahedron*, 1999. **55**(13): p. 4015-4018.
146. Duda, A. and A. Kowalski, *Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization*, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*. 2009, Wiley Online Library.
147. McCarthy, W.R. and R.A. Stratton, *Effects of Drying on ASA Esterification and Sizing*. *Tappi Journal*, 1987. **70**(12): p. 117-121.
148. Isogai, A. *Sizing Behavior of Paper by ASA and Extractability of ASA Components from Sheets*. in *Proceedings of the 1998 65th Pulp and Paper Research Conference*. 1998. Tokyo, Japan: Jpn Tech Assoc Pulp Paper Ind.
149. Hubbe, M.A., *Puzzling Aspects of the Hydrophobic Sizing of Paper and its Inter-Fiber Bonding Ability*. *BioResources*, 2014. **9**(4): p. 5782-5783.
150. Christen, H.R., *Grundlagen der Organischen Chemie*. Vol. 2. 1972: Verlag Sauerländer. 928.
151. Bart, H., J. Reidetschläger, K. Schatka, and A. Lehmann, *Kinetics of Esterification of Succinic Anhydride with Methanol by homogeneous Catalysis*. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1994. **26**(10): p. 1013-1021.
152. Savolainen, R., *The Effects of Temperature, pH and Alkalinity on ASA Sizing in Alkaline Papermaking*, in *Tappi Papermakers Conference*. 1996, TAPPI Press: Philadelphia, USA.
153. Gliese, T., *Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) als Leimungsmittel*. *Internationale Papierwirtschaft*, 2003. **9**: p. 42-46.
154. Vonach, R., *Review of Key Parameters for Trouble-Free ASA Operation and Recent Trends*. *Japan Tappi Journal*, 2008. **62**(10): p. 14-18.
155. Martorana, E., J. Belle, and S. Kleemann, *ASA Optimisation—Control of Particle Size, Stability, and Hydrolysis*. *Professional Papermaking*, 2008. **5**(2): p. 34-42.

156. Wang, D.-Q. and K.-T. Hu, *Hydrolysis Stability of ASA and its Effect on Sizing*. China Pulp and Paper, 2005. **24**(12): p. 14-17.
157. Gess, C.M., *Carboxylic Acids (Including Hydrolyzed ASA) in Neutral/Alkaline Papermaking and the Potential for Deposits*, in *Tappi Papermakers Conference*. 1994, TAPPI Press: San Francisco. p. 609-620.
158. Matsushima, K., M. Takaoka, H. Zako, Y. Sakamoto, and Y. Adati, *Mechanism of Sizing Behavior of ASA* Japan Tappi Journal, 2003. **57**(9): p. 36-43.
159. Chen, M. and C.J. Biermann, *Investigation of the Mechanism of Paper Sizing through a Desizing Approach*. Tappi Journal, 1995. **78**(8): p. 120-120.
160. Isogai, A., *Sizing Behavior of Paper by ASA and Extractability of ASA Components from Sheets*, in *Pulp and Paper Research Conference*. 1998, Japan Tappi: Tokio. p. 178-181
161. Wang, D.-Q., K.-T. Hu, and S.-Y. Song, *Chemical Change of ASA in Sizing Process*. China Pulp and Paper, 2006. **25**(1): p. 12-16.
162. Isogai, A., *The Reason why the Reactive Chemical Structure of Alkenyl Succinic Anhydride is Necessary for Efficient Paper Sizing*. Sen i Gakkaishi, 2000. **56** (7): p. 334-339.
163. Zhmud, B., R. Seppänen, and F. Tiberg, *Hydrolysis and Sizing Action of Cellulose-Reactive Sizes*, in *Advances in Internal and Surface Sizing of Paper and Board*. Pira Conference. 2001: Prague.
164. Isogai, A., *Retention Behavior of Alkenyl Succinic Anhydride Size on Handsheets*. Sen i Gakkaishi, 2000. **56**(7): p. 328-333.
165. Wasser, R.B. and J.S. Brinen, *Effect of Hydrolyzed ASA on Sizing in Calcium Carbonate-Filled Paper*. Tappi Journal, 1998. **81**(7): p. 139-144.
166. Patton, P.A., *Starches for ASA Sizing*, in *TAPPI Papermakers Conference*. 1992, TAPPI Press: San Francisco, USA.
167. Haller, K., R. Proverb, and K. Komarowska, *Emulgierung von ASA mit Flüssigstärken*, in *Einsatz von Staerke bei der Papiererzeugung*. 2000, Blechschmidt J.; Bergh N.O.(Hrsg.): München.
168. Lee, H.L., J.S. Kim, and H.J. Youn, *Improvement of ASA Sizing Efficiency Using Hydrophobically Modified and Acid-Hydrolyzed Starches*. Tappi Journal, 2004. **3**(12): p. 3-6.
169. Isogai, A., *Mechanism of Paper Sizing*. Kami Pa Gikyoshi/Japan Tappi Journal, 1998. **52**(12): p. 1678-1686.
170. Jaycock, M.J., C.J. Meredew, and J.C. Roberts, *Paper Sizing Composition Containing Alkenyl Succinic Anhydride with Long Storage Life and Good Workability*, in *Patent WO 2000020686*. 2000, Raisio Chemicals: UK.
171. Glover, D.E., *Alkenylsuccinic Anhydride Sizing Emulsions Containing Low and High Molecular Weight Cationic Polymers*, in *Patent WO 9749865*. 1997, Buckman Laboratories International, Inc.: USA.
172. Haufe, I., K. Möller, and A. Kurucz, *Aqueous Emulsion of a Sizing Agent*, B. SE, Editor. 2014: Germany.
173. Dostie, D.R. and R.J. Nowicki, *Alkenyl Succinic Anhydride Size Emulsion Containing a Natural Gum for Paper Products*, in *Patent WO 9951816*. 1998, ECC International Inc.: USA.
174. Koskela, J.P., O.E.O. Hormi, J.C. Roberts, and G. Peng, *The Use of Nonionic Galactomannan Polysaccharides for Stabilisation of ASA Emulsions*. Appita Journal, 2003. **56**(3): p. 213-217.
175. Ding, P., W. Liu, and Z. Zhao, *Roles of Short Amine in Preparation and Sizing Performance of Partly hydrolyzed ASA Emulsion Stabilized by Laponite Particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **384**: p. 150-156.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

176. Li, W., L. Yu, G. Liu, J. Tan, S. Liu, and D. Sun, *Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Laponite Particles Modified with Short-Chain Aliphatic Amines*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **400**: p. 44-51.
177. Lu, P., W. Liu, H. Wang, and Z. Wang, *Using Chitosan as Sizing Promoter of ASA Emulsion Stabilized by Montmorillonite*. 2013. Vol. 8. 2013.
178. Yu, D., Z. Lin, and Y. Li, *Octadecenylsuccinic Anhydride Pickering Emulsion Stabilized by  $\gamma$ -Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane Grafted Montmorillonite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **422**: p. 100-109.
179. Tan, H., W. Liu, D. Yu, H. Li, M.A. Hubbe, B. Gong, W. Zhang, H. Wang, and G. Li, *ASA-in-Water Emulsions stabilized by Laponite Nanoparticles modified with Tetramethylammonium Chloride*. Chemical Engineering Science, 2014. **116**: p. 682-693.
180. Yu, D., W. Liu, Y. Li, H. Wang, and G. Li, *Dodecenylsuccinic Anhydride Pickering Emulsion Stabilized by Montmorillonite Nanoparticles Modified with Sodium Fluoride*. BioResources, 2015. **10**(2): p. 2755-2772.
181. Hoffmann, J. *A New User-Friendly ASA Sizing System*. in *Progress in Papermaking and Paper Converting in Central and Eastern Europe*. 2002. Gdansk, Poland.
182. Hoffmann, J. and H. Scholtens, *Erste Produktionserfahrungen mit leicht dispergierbaren ASA-Masseleimen*, in *Internationales Münchner Papier Symposium*. 2006, Prof. Dr. Stephan Kleemann: München.
183. Proverb, R., *Ein leicht dispergierbares ASA Leimungssystem unter Verwendung der low-shear Prozesstechnologie*, in *Internationales Münchner Papier Symposium*. 2006, Prof. Dr. Stephan Kleemann: München.
184. Merisalo, J.-P., *Optimization of ASA Emulsification in Internal Sizing of Paperboard*, in *Faculty of Chemistry and Material Sciences*. 2009, Helsinki University of Technology: Espoo.
185. Chen, G.C.I. and T.W. Woodward, *Optimizing the Emulsification and Sizing of Alkenyl Succinic Anhydride*. Tappi Journal, 1986. **69**(8): p. 95-97.
186. Porkert, S. and S. Kleemann, *Optimierung der ASA Leimung*, in *Schlussbericht INFOR-Projekt 159*, V.D.P. e.V., Editor. 2013, Munich University of Applied Sciences: Munich.
187. Martorana, E., S. Fischer, and S. Kleemann, *Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2008. **136** (8): p. 392-401.
188. Matula, J. and J. Matula. *Flash Mixing of Wet End Additives Opens New Avenues for Business and for Development of Process Chemistry*. in *PTS Symposium GC 1446; PTS International Symposium on Applied Interface Chemistry 2014*. 2014. Munich, Germany: Papiertechnische Stiftung PTS.
189. Waubert de Puiseau, D. and K. Sundin, „Last Second – All In One“, *Injection of Filler, Micro Particles and Retention Aid*, in *24th International Munich Paper Symposium*, S. Kleemann, Editor. 2015, IMPS Management Ltd.: Munich, Germany.
190. Petersen, D., *Neutralleimungsmittel ASA und AKD*. 2000: Hochschule München.
191. Prinz, M. and W.S. Schultz, *Leimungsmittel für Masse-und Oberflächenapplikation*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2006. **134**(22): p. 1329-1335.
192. Porkert, S., S. Fischer, and S. Kleemann, *Physico-Chemical Aspects during Alkenyl Succinic Anhydride Sizing*, in *9th International Paper and Coating Chemistry Symposium* A. Isogai, Editor. 2015: Tokio, Japan.
193. Roberts, J.C., M.J. Jaycock, and C.J. Meredew, *Factors Affecting the Hydrolytic Stability of Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Sizes*, in *EUCEPA Symposium, Chemistry in Papermaking*. 1998: Florence. p. 81-91.
194. Echt, E. and C.L. Bungardt, *Effect of Retention Polymeres and Chemical Environment on Fine Particle Retention and Sizing in Recycled Paper*, in *TAPPI Papermakers Conference 1991*, TAPPI Press: Nashville, USA. p. 449-467.

195. Lacher, R., *Leimung mit AKD und ASA - Trends und Anwendung*, in *Forschungsforum Wet End*. 2006, PTS München: Munich.
196. Martorana, E., S. Fischer, and S. Kleemann, *Neue Erkenntnisse zu Wechselwirkungen und Mechanismen bei der ASA-Leimung*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2010.
197. Geiger, A., I. Brovchenko, and D. Paschek, *Molekulare Eigenschaften und Funktion des Wassers*, in *Unireport*. 2004, Universität Dortmund: Dortmund.
198. Ono, H. and T. Miyanishi, *Comparative Study on the Sizing Efficiency and Kinetics Between ASA and AKD sizing*. Japan Tappi Journal, 2000. **54**(6): p. 812-819.
199. Lindfors, J., J. Salmi, J. Laine, and P. Stenius, *AKD and ASA Model Surfaces: Preparation and Characterization*. BioResources, 2007. **2**(4): p. 652-670.
200. Ye, D. and X. Farriol, *Improving accessibility and reactivity of celluloses of annual plants for the synthesis of methylcellulose*. Cellulose, 2005. **12**(5): p. 507-515.
201. Sunkyu, P., B. John, H. Michael, P. Philip, and J. David, *Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance*. Biotechnology for Biofuels, 2010. **3**.
202. Pérez, S. and D. Samain, *Structure and Engineering of Celluloses*, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, H. Derek, Editor. 2010, Academic Press. p. 25-116.
203. Chen, Q., Y. Ni, and Z. He, *Using Cationic Polymers to improve Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) Sizing Efficiency in High-Yield Pulp Containing Furnish*. BioResources, 2012. **7**(3): p. 3948-3959.
204. Roberts, J., Y. Takahashi, S. Hatanaka, and Y. Takeda. *The Effect of Substituted Alkaline Structure on ASA Sizing*. in *The Chemistry of Papermaking*. 1993. Surrey, UK: Pira International.
205. Smith, D. *ASA Components: Their Synthesis and Relative Sizing Performance*. in *Scientific and Technical Advances in the Internal and Surface Sizing of Paper and Board*. 1999. Surrey, UK: Pira International.
206. Porkert, S., S. Fischer, and S. Kleemann, *Physiko-Chemische Prozesse während der Reaktivleimung mit Alkenyl-Bernsteinsäureanhydrid (ASA)*, in *PTS Faserstoffsymposium* T. Arndt and F. Miletzky, Editors. 2015, PTS Paper: Dresden. p. 132-151.
207. Shah, D.O., *Micelles: Microemulsions, and Monolayers: Science and Technology*, ed. I. Marcel Dekker. 1998, New York: Marcel Dekker, Inc.
208. Bartz, W.J., M.E. Darroch, and F.L. Kurrle, *Alkyl Ketene Dimer Sizing Efficiency and Reversion in Calcium Carbonate Filled Papers*. Tappi Journal, 1994. **77**(12): p. 139-148.
209. Sato, T., A. Isogai, and F. Onabe, *Autoxidation: Predominant Mechanism of Size Reversion for ASA-sized Paper*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2000. **15**(3): p. 172-176.
210. Novak, R.W. and D.S. Rende, *Size Reversion in alkaline Papermaking*. Tappi Journal, 1993. **76**(8): p. 117-120.
211. Hutton, B.H. and W. Shen, *Sizing Effects via AKD Vaporisation*, in *58th Appita Annual Conference and Exhibition*, Appita, Editor. 2004, Appita: Carlton. p. 401-406.
212. Shen, W., F. Xu, and I.H. Parker, *An Experimental Investigation of the Redistribution Behaviour of Alkyl Ketene Dimers and their Corresponding Ketones*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **212**(2-3): p. 197-209.
213. Back, E. and S. Danielsson, *Hot extended Press Nips as Gas-Phase Reactors: Hydrophobation with ASA*. Tappi Journal, 1991. **74**(9): p. 167-174.
214. Mattsson, R., D. Lindström, J. Sterte, and L. Ödberg, *Influence of Abietic Acid, Betulinol, Sodium Oleate and Tripalmitine on the Migration of AKD in Paper*. Journal of Pulp and Paper Science, 2003. **29**(8): p. 281-285.
215. Gess, J. and R. Lund, *The strong bond/weak bond theory of sizing*. Tappi Journal, 1991. **74**(1): p. 111-113.

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

216. Bundesinstitut\_für\_Risikobewertung, *Empfehlung XXXVI*, in *Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt*. 2015, Bundesinstitut für Risikobewertung: Berlin.
217. U.S.\_Food\_and\_Drug\_Administration, *Code of Federal Regulations, Title 21 - Food and Drugs, Chapter 1- Food and Drug Administration, Subchapter B - Food for Human Consumption, Part 176 - Indirect Food Additives: Paper and Paper Board Components*, in *Subpart B - Substances for Use only as Components of Paper and Paperboard*. 2015, U.S. Department of Health and Human Services: Silver Spring, Maryland.
218. Farley, C.E. *Use of Alum to Improve ASA Sizing Efficiency in Alkaline Paper*. in *Papermakers Conference 1991*. Seattle: Tappi.
219. Fernandes, S. and A.P. Duarte, *Influence of Wet-End Variables on the Sizing Efficiency of ASA on Fine Papers Produced with Eucalyptus Globulus Kraft Pulps*. Tappi Journal, 2006. **5**(12): p. 17-23.
220. !!! INVALID CITATION !!! {Petersen, 2000 #1429;Chen, 2012 #1537;Hu, 2004 #1505;Arndt, 2015 #2151}.
221. Kleemann, S., *Chemische Additive - funktionell unentbehrlich und ökologisch nützlich. Teil III. Einleitung und systematischer Ansatz*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2006. **134**(22): p. 1297-1299.
222. Isermann, R., *Qualitätsverbesserung und Kostenreduktion durch effizienten Einsatz moderner Entschäumer*. BASF Customer Seminar, 2005.
223. Zeno, E., B. Carré, and E. Mauret, *Influence of Surface active Substances on AKD Sizing*. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2005. **20**(2): p. 253-258.
224. Porkert, S., S. Fischer, and S. Kleemann, *Visible Sizing – Causes for Sizing Loss and undesired Interactions*, in *23rd Internatinal Munich Paper Symposium*, S. Kleemann, Editor. 2014, IMPS Management Ltd. & Co. KG: Munich, Germany.
225. Silvestri, L., A. Bria, L. Sacconi, G. Iannello, and F.S. Pavone, *Confocal Light Sheet Microscopy: Micron-Scale Neuroanatomy of the Entire Mouse Brain*. Optics Express, 2012. **20**(18): p. 20582-20598.
226. Gane, P.A.C., M. Salo, J.P. Kettle, and C.J. Ridgway, *Comparison of Young-Laplace Pore Size and Microscopic Void Area Distributions in Topologically Similar Structures: A New Method for Characterising Connectivity in Pigmented Coatings*. Journal of Materials Science, 2009. **44**: p. 422-432.
227. Vernhes, P., J.-F. Bloch, C. Mercier, A. Blayo, and B. Pineaux, *Statistical Analysis of Paper Surface Microstructure: A Multi-Scale Approach*. Applied Surface Science, 2008. **254**(22): p. 7431-7437.
228. Ozaki, Y., *Application of Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) for Observing Adhesives in Paper*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2011. **25**(6-7): p. 723-741.
229. Pawley, J., *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. 2 ed. 1995, New York: Plenum Press.
230. Frank, J., A. Elder, J. Swartling, A. Venkitaraman, A. Jeyasekharan, and C. Kaminski, *A White Light Confocal Microscope for Spectrally Resolved Multidimensional Imaging*. Journal of Microscopy, 2007. **227**(3): p. 203-215.
231. Jordan, H., R. Brodmann, J. Valentin, and M. Grigat, *Confocal White Light Microscopy*. NanoFocus Messtechnik GmbH: Duisburg.
232. Kubitscheck, U., *Principles of Light Microscopy*, in *Fluorescence Microscopy*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 33-95.
233. Naredi-Rainer, N., J. Prescher, A. Hartschuh, and D.C. Lamb, *Confocal Microscopy*, in *Fluorescence Microscopy*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 175-213.
234. Suzuki, T., K. Fujikura, T. Higashiyama, and K. Takata, *DNS Staining for Fluorescence and Laser Confocal Microscopy*. Journal of Histochemistry & Cytochemistry, 1997. **45**(1): p. 49-53.

235. Brundrett, M.C., D.E. Enstone, and C.A. Peterson, *A Berberine-Aniline Blue Fluorescent Staining Procedure for Suberin, Lignin, and Callose in Plant Tissue*. *Protoplasma*, 1988. **146**(2-3): p. 133-142.
236. Sigma-Aldrich, *Sudan Red 7B*, in *Material Safety Data Sheet*. 2014, Sigma-Aldrich Co. LLC.: sigma-aldrich.com.
237. Sigma-Aldrich, *Sudan Blue II*, in *Material Safety Data Sheet*. 2014, Sigma-Aldrich Co. LLC.: sigma-aldrich.com.
238. Sigma-Aldrich, *Sudan Red III*, in *Material Safety Data Sheet*. 2013, Sigma-Aldrich Co. LLC.: sigma-aldrich.com.
239. Sigma-Aldrich, *Sudan Black B*, in *Material Safety Data Sheet*. 2013, Sigma-Aldrich Co. LLC.: sigma-aldrich.com.
240. Sigma-Aldrich, *Nile Red*, in *Material Safety Data Sheet*. 2013, Sigma-Aldrich Co. LLC.: sigma-aldrich.com.
241. Li, H., Y. Ni, and M. Sain, *Characterization of BCTMP Fines and Their Effect on Sizing*. *Tappi Journal*, 2002. **1**(7): p. 3-7.
242. Waring\_Laboratory\_Science. *Waring Laboratory Blender 8010*. 2015 [cited 2015 12.10]; [Picture]. Available from: <http://sigma.octopart.com/17749491/image/Waring-8010BU.jpg>.
243. Oster\_Manufacturing. *Oster Blender Mini-Jar*. 2015 [cited 2015 12.10]; [Picture]. Available from: [http://demandware.edgesuite.net/sits\\_pod22/dw/image/v2/AAMB\\_PRD/on/demandware.s tatic/-/Sites-master-catalog/default/dw2de35de7/images/highres/004937-000-NP0-1.jpg?sw=400&sh=400&sm=fit](http://demandware.edgesuite.net/sits_pod22/dw/image/v2/AAMB_PRD/on/demandware.s tatic/-/Sites-master-catalog/default/dw2de35de7/images/highres/004937-000-NP0-1.jpg?sw=400&sh=400&sm=fit).
244. Oster\_Manufacturing. *Oster Ice Crusher Blade*. 2015 [cited 2015 12.10]; [Picture]. Available from: [http://demandware.edgesuite.net/sits\\_pod22/dw/image/v2/AAMB\\_PRD/on/demandware.s tatic/-/Sites-master-catalog/default/dw40fb1981/images/highres/004961-011-NP0-1.jpg?sw=400&sh=400&sm=fit](http://demandware.edgesuite.net/sits_pod22/dw/image/v2/AAMB_PRD/on/demandware.s tatic/-/Sites-master-catalog/default/dw40fb1981/images/highres/004961-011-NP0-1.jpg?sw=400&sh=400&sm=fit).
245. ISO\_International\_Organization\_for\_Standardization, *ISO 13320-1 - Partikelgrößenanalyse - Laserbeugungsverfahren - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. 1999.
246. Alicona\_Imaging\_GmbH, *IFM 2.2 Help*. 2008, Alicona Imaging GmbH: Graz.
247. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 186*, in *Papier und Papper - Probenahme zur Bestimmung der Durchschnittsqualität (ISO 186:2002) Deutsche Fassung EN ISO 186:2002*. 2002, Beuth Verlag GmbH.
248. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 20187*, in *Papier, Papper und Zellstoff - Normalklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung (ISO 187:1990); Deutsche Fassung EN 20187:1993*. 1993, Beuth Verlag GmbH.
249. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 638*, in *Papier, Papper und Faserstoff - Bestimmung des Trockengehalts - Wärmeschrankverfahren (ISO 638:2008); Deutsche Fassung EN ISO 638:2008*. 2009, Beuth Verlag GmbH.
250. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 4119*, in *Halbstoffe - Bestimmung der Stoffdichte (ISO 4119:1995); Deutsche Fassung EN ISO 4119:1996*. 1996, Beuth Verlag GmbH.
251. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 5267-1* in *Faserstoffe - Prüfung des Entwässerungsverhaltens - Teil 1: Schopper-Riegler-Verfahren (ISO 5267-1:1999) Deutsche Fassung EN ISO 5267-1:2000*. 2000, Beuth Verlag GmbH.
252. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN 6739-500*, in *Papier und Papper - Teil 500: Bestimmung der flächenbezogenen Masse*. 2011, Beuth Verlag GmbH.
253. emtech-Paper\_Testing\_Technology. *PDA.C 02 Module Standard*. 2004 [cited 2015 25.11]; Available from: [http://www.emtec-papertest.de/attachments/article/53/ModuleSTANDARD\\_leaflet\\_deu.pdf](http://www.emtec-papertest.de/attachments/article/53/ModuleSTANDARD_leaflet_deu.pdf).

## Wissenschaftlich-Technische Zusammenfassung

254. Testing-Machines\_Inc., *PocketGoniometer PGX+*, F.S. AB, Editor. 2015, Testing-Machines\_Inc.: Delaware; USA.
255. ISO\_International\_Organization\_for\_Standardization, *ISO 5636-5*, in *Papier und Pappe - Bestimmung der Luftdurchlässigkeit (mittlerer Bereich) - Teil 5 : Verfahren nach Gurley*. 2013.
256. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN ISO 1924-3*, in *Papier und Pappe - Bestimmung der Eigenschaften bei Zugförmiger Belastung - Teil 3: Verfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit (100 mm/min) (ISO 1924-3:2005)*. 2008, Beuth Verlag GmbH.
257. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 5263-1*, in *Faserstoffe - Nassaufschlagen im Labor - Teil 1: Aufschlagen von Chemiezellstoff (ISO 5263-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 5263-1:2004*. 2004, Beuth Verlag GmbH.
258. Zellcheming\_e.V., *Zellcheming Merkblatt V/6/61 - Einheitsmethode für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen – F. Egalisierung des gemahlenden Stoffes und Mengenverteilung* 1961, Zellcheming e.V.: Darmstadt.
259. TAPPI, *TAPPI Test Method T 200 sp-01*, in *Laboratory Beating of Pulp (Valley Beater Method)*. 2001, TAPPI Press.
260. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN EN ISO 5269-2* in *Faserstoffe - Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren (ISO 5269-2:2004) Deutsche Fassung EN ISO 5269-2:2004*. 2005, Beuth Verlag GmbH.
261. Ryu, J.Y. and B.-K. Song, *Standardization of RDA Conditions for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Papers*. Journal of Standards and Standardization, 2011. 2: p. 95-104.
262. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN ISO 5630*, in *Papier und Pappe - Beschleunigte Alterung - Teil 1: Trockenwärmebehandlung bei 105°C; Identisch mit ISO 5630-1 : 1991*. 1991, Beuth Verlag GmbH.
263. DIN\_Deutsches\_Institut\_für\_Normung\_e.V., *DIN ISO 5630-3* in *Papier und Pappe - Beschleunigte Alterung - Teil 3: Feuchtwärmebehandlung bei 80°C und 65% relativer Luftfeuchte*. 1996, Beuth Verlag GmbH.
264. Moritz\_J.\_Weig\_GmbH\_&\_Co.\_KG. *Composition of Plaster Board Liner*. 2015 [cited 2015 07.10]; Available from: <http://www.weig-karton.de/de/gipskarton.php>.
265. Moritz\_J.\_Weig\_GmbH\_&\_Co.\_KG. *Technical Specification of Plasterboard Liner*. 2011 24.08; Available from: <http://www.weig-karton.de/download/gipskarton.pdf>.



# Anhang



**Fakultät Verfahrenstechnik Papier und Verpackung**

Ressourcenschonung durch Leimungsmittelreduzierung bei  
der Herstellung von Papier und Karton

# Untersuchungen zum Ausmaß der Reaktion von Reaktivleimungsmitteln mit Cellulose

## PROJEKTBERICHT

*Autor:*

Jörg PADBERG, M.Eng.

Februar 2014

*Projektleiter:*

Sebastian PORKERT, M.Eng.



## Abstract

Der Mechanismus der Reaktivleimung von Papier ist auch nach jahrzehntelanger Forschung immer noch Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die generelle Frage nach dem möglichen Ausmaß der Veresterungsreaktion zwischen den Reaktivleimungsmitteln AKD bzw. ASA und Cellulose behandelt. Zu diesem Zweck erfolgt eine Betrachtung der Thermodynamik sowie der Reaktionskinetik der entsprechenden Reaktionen.

Auf dem Gebiet der Reaktivleimung mit AKD sind für eine Beantwortung der gestellten Forschungsfrage ausreichend Informationen veröffentlicht. Unter bestimmten Versuchsbedingungen stellt sich beispielsweise das Gleichgewicht der AKD-Cellulose Reaktion bei etwa 45% verestertem AKD ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei direkt proportional zum AKD-Gehalt im Blattverbund. Eine Reaktion findet jedoch erst ab einem Trockengehalt des Papiers von 80% statt.

Vergleichbare Informationen zur Thermodynamik oder Kinetik der Reaktion zwischen ASA und Cellulose sind hingegen nicht bekannt. Für eine vom Prinzip her ähnliche Reaktion, der Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol, sind zwar entsprechende Informationen bekannt, diese lassen sich aus verschiedenen Gründen jedoch nicht auf die Reaktivleimung mit ASA übertragen. Auch aus dem Gebiet der Reaktivfärbung von Cellulose lassen sich trotz der Existenz von Farbstoffen mit ähnlichen reaktiven Gruppen keine für die Fragestellung dieser Arbeit relevanten Erkenntnisse auf die Reaktivleimung von Cellulose übertragen. Die hier durchgeführten Versuche legen zwar eine kovalente Bindung eines Teils der entsprechenden Reaktivfarbstoffe an die Cellulose nahe, das Ausmaß dieser Reaktion wird jedoch nicht näher spezifiziert.

Auf dem Gebiet der Zugänglichkeit und Reaktivität von Cellulose konnten wichtige Parameter wie z.B. der Einfluss von Faserquellung oder die starke lokale Abhängigkeit dieser Eigenschaften identifiziert und erklärt werden. Ebenfalls konnten potentielle Messmethoden zur Analyse der Zugänglichkeit von Cellulose für Reaktivleimungsmittel aufgezeigt werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Molekulare Modellierung</b>	<b>3</b>
3.1	Verfügbare Methoden . . . . .	3
3.2	Die Hydrolyse von Bernsteinsäureanhydrid . . . . .	4
<b>4</b>	<b>Thermodynamische und kinetische Betrachtungen</b>	<b>6</b>
4.1	Thermodynamische Aspekte der Reaktionen von AKD und ASA . . . . .	6
4.1.1	Das Gleichgewicht der AKD-Hydrolyse . . . . .	7
4.1.2	Das Gleichgewicht der AKD-Cellulose Reaktion . . . . .	8
4.1.3	Das Gleichgewicht der ASA-Hydrolyse . . . . .	10
4.1.4	Das Gleichgewicht der ASA-Cellulose Reaktion . . . . .	11
4.2	Betrachtung der Reaktionskinetik von AKD und ASA . . . . .	13
4.2.1	Die Kinetik der AKD-Hydrolyse . . . . .	13
4.2.2	Die Kinetik der AKD-Cellulose Reaktion . . . . .	14
4.2.3	Die Kinetik der ASA-Hydrolyse . . . . .	15
4.2.4	Die Kinetik der ASA-Cellulose Reaktion . . . . .	17
4.3	Zugänglichkeit und Reaktivität der Cellulose OH-Gruppen . . . . .	19
4.3.1	Simons' stain . . . . .	21
4.3.2	Phosphorylierung und <sup>31</sup> P-NMR Spektroskopie . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Reaktivfärbung von Cellulose in der Textilindustrie</b>	<b>24</b>
5.1	Analogie zur Reaktivleimung von Cellulose . . . . .	24
5.2	Erkenntnisse zu Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulose . . . . .	25
5.3	Reaktivfarbstoffe im Vergleich zu Reaktivleimungsmitteln . . . . .	26
<b>6</b>	<b>Fazit</b>	<b>29</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>32</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>33</b>
	<b>Literatur</b>	<b>34</b>

# 1 Einleitung

Leimungsmittel wurden bereits vor der Erfindung der Papiermaschine 1798 für die gezielte Hydrophobierung von Papieren eingesetzt [1]. Die in der Mitte des letzten Jahrhunderts beginnende Nutzung von Reaktivleimungsmitteln für diesen Zweck basiert auf der Idee, ein hydrophobes Molekül mit Hilfe einer reaktiven Gruppe kovalent an die Cellulosefasern im Papier zu binden. Bei den hierfür verwendeten Chemikalien handelt es sich hauptsächlich um Alkylketendimer (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) [2].

Nachdem zu Beginn des Einsatzes der Reaktivleimungsmittel in der Mitte des letzten Jahrhunderts noch von einer überwiegenden Reaktion von deren reaktiven Gruppen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Ausbildung einer Esterbindung ausgegangen wurde [3, 4], gibt es mittlerweile widersprüchliche Theorien in Bezug auf den Leimungsmechanismus. Ausgangspunkt hierfür ist vor allem die Tatsache, dass sowohl ASA als auch AKD mit dem bei der Papierherstellung jederzeit vorhandenen Wasser reagieren können (Hydrolyse). In den letzten Jahrzehnten wurden deswegen zahlreiche Untersuchungen zur Klärung der Leimungsmechanismen von AKD und ASA durchgeführt. Die nachfolgenden Abbildungen (Abb. 1) und (Abb. 2) zeigen eine graphische Veranschaulichung der soeben genannten und im Kontext dieser Arbeit wichtigen Reaktionsmöglichkeiten der Reaktivleimungsmittel AKD und ASA.

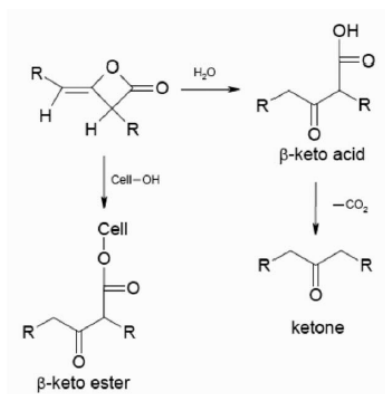


Abb. 1: Mögliche Reaktionen von AKD [5]

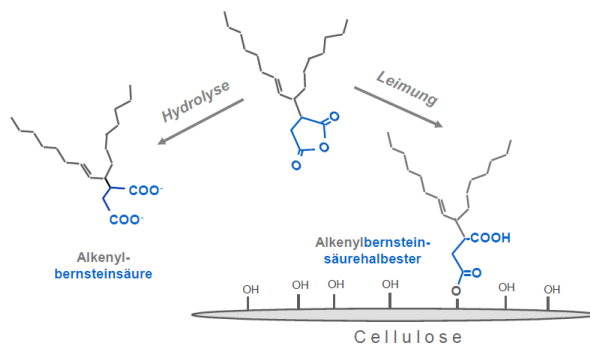


Abb. 2: Mögliche Reaktionen von ASA [6]

Wie bereits erwähnt existieren widersprüchliche Theorien zum Mechanismus der Reaktivleimung. Bei der Leimung mit AKD reichen die Ergebnisse von Extraktionen der ungebundenen Leimungsmittel und anschließenden Infrarot (IR) und Kernspinresonanz (NMR) Analysen von einer vollständigen Widerlegung der Existenz von Esterbindungen zwischen AKD und Cellulose [7] bis hin zum Nachweis ebendieser Esterbindung [5, 8, 9]. Allerdings sind die durchgeführten Experimente nicht einheitlich konzipiert und damit schwer vergleichbar [8]. Auch lässt sich mit den Analysemethoden lediglich die Existenz der Esterbindung nachweisen. Eine Aussage über das Ausmaß der Reaktion zwischen AKD und Cellulose in der Praxis lässt sich nur schwer treffen.

Nach Isogai et al. [7] lassen sich die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zur Existenz der Esterbindung zwischen AKD und Cellulose in drei verschiedene Ansätze gliedern. Diese Gliederung lässt sich prinzipiell auch auf die Untersuchungen zur Reaktion zwischen ASA und Cellulose anwenden.

- Eine vollständige Extraktion von AKD aus dem Blattverbund mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln ist nicht möglich.
- Die meisten Leimungsmerkmale bleiben nach einer Soxhlet-Extraktion mit organischen Lösungsmitteln erhalten.
- $\beta$ -ketoester können aus Reaktionsprodukten zwischen Cellobiose und AKD unter nichtwässrigen Reaktionsbedingungen und in Gegenwart einer organischen Base isoliert werden.

Bei der Leimung mit ASA zeigen verschiedene Analysen die Koexistenz von kovalent an die Cellulose gebundenem ASA (Esterbindung) und hydrolysiertem ASA [4, 10–12]. Vor allem die Untersuchungen aus dem Japanischen Raum zeigen die überwiegende Existenz von hydrolysiertem ASA im Blattverbund und auf Modellverbindungen [10, 12] und veranlassen die Autoren zu Mutmaßungen über eine mögliche andere Bedeutung der reaktiven Struktur von ASA als die der Esterbildung zusammen mit der Cellulose [12], z.B. als Agglomerations-Inhibitor [11]. Eine Untersuchung von Isogai [11] zeigt sogar, dass bei einer Zerfaserung des Blattverbundes mit anschließender Extraktion mit Polysorbat 80 kein ASA mehr an den Fasern zurückbleibt.

Nachdem bisherige Ansätze die Frage nach dem Mechanismus der Reaktivleimung nicht ausreichend klären konnten, soll diese Arbeit nun die Thematik von einem anderen Standpunkt aus beleuchten. Dies geschieht im Rahmen des Projektes „Ressourcenschonung durch Leimungsmittelreduzierung bei der Herstellung von Papier und Karton“, welches sich im Wesentlichen mit dem Mechanismus der Reaktivleimung beschäftigt.

## 2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun die Frage, in welchem Maße die Veresterungsreaktion zwischen den Reaktivleimungsmitteln AKD bzw. ASA und Cellulose vom Standpunkt der Reaktionswahrscheinlichkeit her stattfinden kann, betrachtet werden.

Wie schon Hagiopol und Johnston [8] feststellten, muss hier vor allem die Konkurrenzreaktion mit Wasser (Hydrolyse) berücksichtigt werden. Bisherige analytische Ansätze mittels IR, H-NMR Spektroskopie und Pyrolyse-Gaschromatographie zielten überwiegend auf die Klärung der Existenz einer Esterbindung zwischen Reaktivleimungsmittel und Cellulose ab. Die Fragestellung des Ausmaßes der Reaktion soll nun mit Hilfe eines alternativen Ansatzes bearbeitet werden. Zu diesem Zweck soll eine Betrachtung der Kinetik und Thermodynamik der jeweiligen Reaktionen erfolgen.

## 3 Molekulare Modellierung

Als erster Lösungsansatz wird eine rechnerische Simulation des Systems Wasser-Cellulose-Leimungsmittel mit einer geeigneten Software aus dem Bereich der molekularen Modellierung gewählt. Eine solche Simulation würde die rechnerische Abschätzung der Reaktion zwischen Leimungsmittel und Cellulose sowie der Reaktion zwischen Leimungsmittel und Wasser (Hydrolyse) und damit eine Aussage über das Ausmaß der jeweiligen Reaktionen ermöglichen.

### 3.1 Verfügbare Methoden

Auf dem Gebiet der molekularen Modellierung existieren verschiedene Techniken, die auf Theorien unterschiedlicher Komplexität basieren. Den einfachsten Ansatz stellen hier Simulationen, welche auf der sogenannten „force-field“-Theorie basieren dar. Bei dieser Art von Simulation wird die potentielle Energie eines komplexen Systems von Partikeln (z.B. Atome oder Moleküle) mit Hilfe von mathematischen Funktionen beschrieben. Diese werden aus einer Kombination von experimentellen Daten und quantenmechanischen Berechnungen ermittelt. [13]

Mit diesem Ansatz würden sich unter mehrmonatigem Aufwand aller Voraussicht nach die Trefferwahrscheinlichkeiten der einzelnen Moleküle des Systems Wasser-Cellulose-Leimungsmittel berechnen lassen. Zweckdienliche Aussagen über die ablaufenden Reaktionen lassen sich hiermit jedoch nicht treffen, denn die Stoßtheorie lässt sich sinnvoll nur auf Reaktionen sehr einfacher Moleküle in der Gasphase anwenden und versagt bereits bei Reaktanten, die komplexer als Atome sind. [13, 14]

Mit Hilfe von semi-empirischen Methoden kann die Qualität der Simulationen verbessert werden. Hierfür werden Funktionen mit empirisch ermittelten Parametern eingeführt und somit die Aussagekraft der Berechnungen verbessert. So lassen sich zwar schon Physisorptionsvorgänge betrachten, eine Aussage über mögliche Reaktionen im System Wasser-Cellulose-Leimungsmittel lässt sich hiermit jedoch ebenfalls nicht treffen. [13]

Das Gebiet der Quantenchemie, eine Übertragung der Quantenmechanik auf chemische Problemstellungen, eignet sich für eine Simulation der möglichen Reaktionen im System Wasser-Cellulose-Leimungsmittel deutlich besser. Allerdings ist der Zeit- und Rechenaufwand für solche Simulationen erheblich größer als rein Force-Field basierte Simulationen. Hier sind vor allem die Born-Oppenheimer-Näherung oder die Dichtefunktionaltheorie, für deren Entwicklung 1998 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde, von Bedeutung. Die Dichtefunktionaltheorie eignet sich beispielsweise bereits für die Berechnung von Atombewegungen bei chemischen Reaktionen. Diese Simulationen sind allerdings wegen des hohen Aufwands an Computerleistung auf sehr kurze Zeiträume im Bereich von Picosekunden beschränkt. [13]

## 3.2 Die Hydrolyse von Bernsteinsäureanhydrid

Die Veröffentlichung von West, Brennan et al. [15] umfasst die computergestützte Modellierung der Ringöffnungsreaktionen verschiedener zyklischer Anhydride. In diesem Rahmen wurde auch das Bernsteinsäureanhydrid (der reaktive Baustein von ASA) untersucht. Unter Verwendung einer semi-empirischen Methode zur computergestützten Berechnung von molekularen Elektronenstrukturen [13], der Austin Methode 1, wurden Berechnungen zur Molekülstruktur, der Standardbildungsenthalpie, der Energie des Übergangszustandes und der IR Spektren durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurden die berechneten Geometrien noch mit Hilfe der Hartree-Fock-Methode optimiert. Der Mechanismus einer Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit einem Wassermolekül inklusive der rechnerisch optimierten Molekülstruktur der einzelnen Teilschritte ist in (Abb. 3) illustriert.

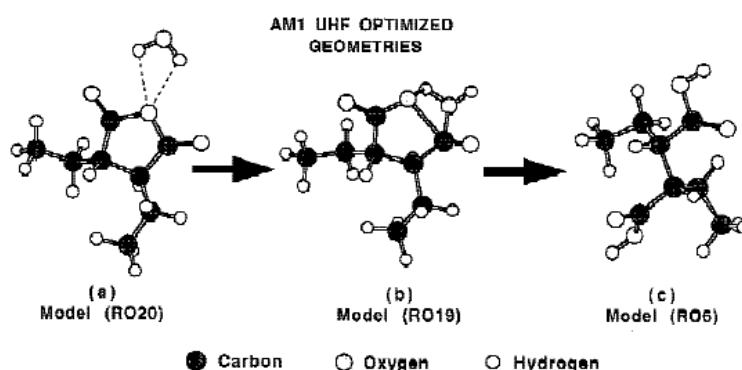


Abb. 3: Mechanismus der Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Wasser [15]

Teilabbildung (a) zeigt das Bernsteinsäureanhydrid sowie ein sich annäherndes Wassermolekül. Entsprechende Anziehungskräfte sind hier durch die unterbrochenen Linien angedeutet. Teilabbildung (b) zeigt den Zwischenschritt der Reaktion bei dem sich das Wassermolekül bereits angelagert hat, bevor sich in Teilabbildung (c) der Anhydridring geöffnet hat und eine Dicarbonsäure als Reaktionsprodukt entstanden ist.

Wie bereits erwähnt wurden von West, Brennan et al. [15] zahlreiche Berechnung zum Mechanismus der Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Wasser unter Berücksichtigung der einzelnen Elementarreaktionen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der nachfolgenden (Tabelle 1) dargestellt und in der darauf folgenden (Abb. 4) grafisch veranschaulicht.

Aus den Berechnungen von West, Brennan et al. [15] geht hervor, dass zur Ringöffnung des Anhydridrings bei der Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Wasser eine Aktivierungsenergie von  $47,7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$  ( $199,71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ) benötigt wird. Es existieren jedoch keine vergleichbaren Veröffentlichungen zu einer Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit einem Alkohol oder gar mit Cellulose.



Succinic (SA) Anhydride Ring Opening				$\text{\AA}$		
Description (See Fig. 7)	Model	AM1		Active C-O Distance	Active C-C Distance	% Expansion
		UHF	Hf			
SA Ring	(RO5)	-141.9	—	1.396	2.280	0.0
SA Ring & water	—	-201.0	0.0	1.396	2.280	0.0
SA Ring, ...water	(RO20)	-205.5	-4.5	1.399	2.284	0.2
Saddle No. 1	*(RO19)	-153.3	47.7	2.159	2.711	18.9
Saddle No. 2	*(RO15)	-202.8	-1.8	2.652	3.005	31.8
Saddle No. 3	*(RO16)	-203.7	-2.7	2.702	3.032	33.0
Saddle No. 4	*(RO11)	-199.4	1.6	2.988	3.125	37.1
SA Acid	(RO6)	-216.2	-15.2	4.281	3.746	64.3

\*Only one negative (imaginary) eigen value; ... = hydrogen bonded; & = no interaction; H in kcal/mol

Tabelle 1: Ergebnisse zur Berechnung der Ringöffnung von Bernsteinsäureanhydrid [15]

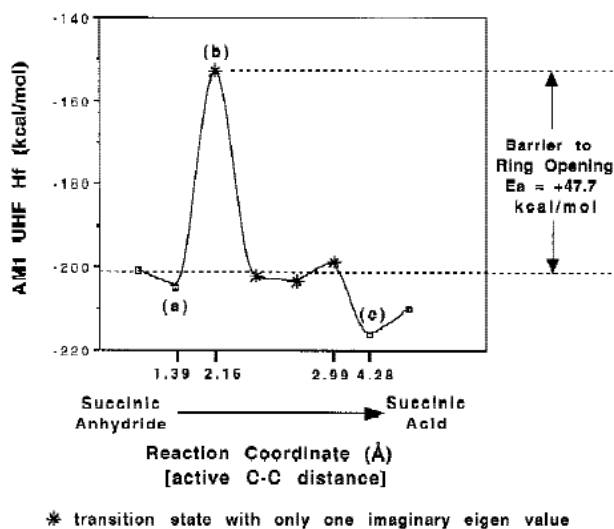


Abb. 4: Reaktionspfad der Bernsteinsäure-Hydrolyse [15]

Eine Beantwortung der Kernfrage dieser Arbeit - in welchem Verhältnis zueinander Hydrolyse und Veresterung von ASA bei der Papierherstellung ablaufen - ist folglich mit den vorliegenden Informationen nicht möglich.

## 4 Thermodynamische und kinetische Betrachtungen

Zur Vereinfachung der komplexen Thematik wird in einem zweiten Lösungsansatz die Frage nach dem Ausmaß der möglichen Reaktionen von AKD und ASA in einzelne Teilbereiche gegliedert. Hier soll jedoch nicht vergessen werden, dass streng genommen keiner der Teilbereiche isoliert von den anderen betrachtet werden kann.

Eine chemische Reaktion kann aus verschiedenen Blickwinkeln betrachtet werden, welche sich wiederum zu einem Gesamtbild zusammensetzen lassen. Ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung einer chemischen Reaktion ist die Betrachtung des Gleichgewichts und damit der chemischen Thermodynamik. Ebenfalls von Bedeutung ist die Struktur der Atome und Moleküle und die daraus resultierenden Eigenschaften der Reaktionspartner. Der Teilbereich der chemischen Kinetik befasst sich wiederum im Wesentlichen mit dem Verlauf von Reaktionen, also mit der Geschwindigkeit und dem Mechanismus einer Reaktion. Der Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Kinetik einer chemischen Reaktion wird von Atkins [14] wie folgt zusammengefasst:

*„Die Thermodynamik sagt uns, in welcher Richtung eine Reaktion freiwillig abläuft und wie das Reaktionsgemisch im Gleichgewicht zusammengesetzt ist; die Kinetik jedoch entscheidet, ob es einen Weg gibt, auf dem dieses Gleichgewicht in endlicher Zeit erreicht werden kann.“ [14]*

Ein Betrachtung der chemischen Thermodynamik kann folglich Aufschluss über die Lage des chemischen Gleichgewichtes geben. Im konkreten Fall dieser Arbeit in welchem Ausmaß das Reaktivleimungsmittel mit der Cellulose bzw. dem Wasser reagiert. Die Frage, ob dieses Gleichgewicht unter den vorherrschenden Bedingungen innerhalb eines relevanten Zeitrahmens auch erreicht wird, kann wiederum durch eine Betrachtung der Kinetik beantwortet werden. Aus diesem Grund werden die chemische Thermodynamik und Kinetik in den nachfolgenden Abschnitten 4.1 und 4.2 näher betrachtet.

Nebenbei darf nicht vergessen werden, dass die Cellulose alles andere als simple makromolekulare Strukturen ausbildet und in der Praxis als komplexe Faser vorliegt. Aus diesem Grund soll die Frage der effektiv für eine Reaktion zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen der Cellulose durch eine gesonderte Betrachtung der allgemeinen Zugänglichkeit der Cellulose in (Abschnitt 4.3) behandelt werden.

### 4.1 Thermodynamische Aspekte der Reaktionen von AKD und ASA

Bekanntermaßen strebt jede chemische Reaktion ihrem dynamischen Gleichgewicht zu. Dieses kann durch den in (Abb. 5) dargestellten Graphen veranschaulicht werden. Hier ist exemplarisch der Verlauf der freien Enthalpie während der einfachsten chemischen Gleichgewichtsreaktion  $A \rightleftharpoons B$  dargestellt. Zur Beschreibung des Ablaufs einer Reaktion wird häufig die so genannte Reaktionslaufzahl  $\xi$  verwendet. Diese reicht in dem

vorliegenden Beispiel von  $\xi = 0$  für das reine Edukt A, bis hin zu  $\xi = 1$  für das alleinige Vorliegen des Produktes B. Bei konstanten Werten für Druck und Temperatur laufen alle chemischen Reaktionen stets in Richtung der minimalen freien Enthalpie ab. Für das gewählte Beispiel ist das Gleichgewicht folglich am Tiefpunkt der in (Abb. 5) dargestellten Kurve erreicht. [14]

Für die Lage des Gleichgewichtes bei einer chemischen Reaktion gibt es prinzipiell die in (Abb. 6) gezeigten Möglichkeiten: Es kann z.B. nahe der Seite der/des Edukte(s) liegen (c). In diesem Fall findet die Reaktion quasi nicht statt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Edukt(e) und Produkt(e) im Gleichgewichtszustand zu gleichen Teilen vorliegen (b). Die dritte prinzipielle Möglichkeit ist die Lage des Gleichgewichtes nahe der Seite der/des Produkte(s) (a) - die Reaktion läuft quasi vollständig ab. [14]

Die wesentliche Frage ist nun, wo genau das Gleichgewicht bei einer Reaktion zwischen Reaktivleimungsmittel und Cellulose bzw. zwischen Reaktivleimungsmittel und Wasser liegt. Da die Lage des Gleichgewichts durch Temperatur und Druck beeinflusst wird, interessiert vor allem die Lage des Gleichgewichts unter praktisch relevanten Temperatur- und Druckverhältnissen. Hierzu gibt es einige Untersuchungen, die auf die Lage des Gleichgewichts schließen lassen.

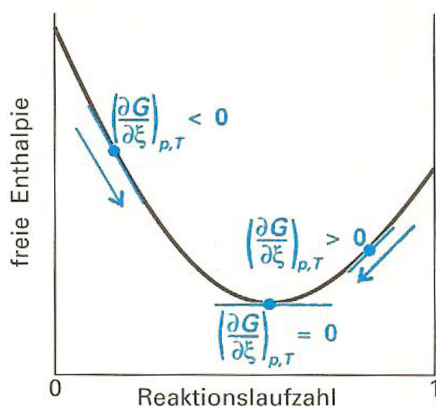


Abb. 5: Freie Enthalpie  $G$  bei fortschreitender Reaktion [14]

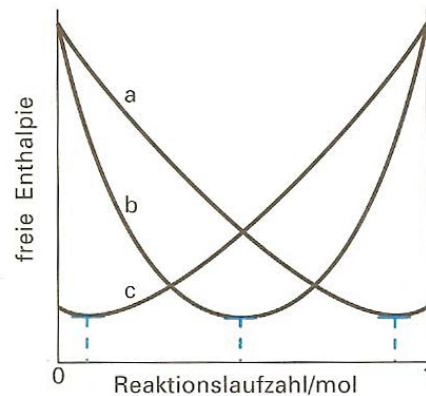


Abb. 6: Mögliche Verläufe der freien Enthalpie  $G$  bei einer chem. Reaktion [14]

#### 4.1.1 Das Gleichgewicht der AKD-Hydrolyse

Lindström und Larsson [5] beschreiben AKD bei einer Lagerung als Emulsion bei Raumtemperatur und saurem pH-Werten als stabil gegenüber einer möglichen Hydrolyse, was auf die Lage des Gleichgewichtes auf Seite der Edukte schließen lässt. Der praktische Einsatz von AKD erfolgt jedoch bei Prozesstemperaturen um die  $45^{\circ}\text{C}$  und eher neutralen pH-Werten. Eine von Lindström und Glad-Nordmark [16] durchgeführte Studie zum Thema Reaktionsmechanismen der AKD-Hydrolyse gibt Hinweise auf die Lage des

Gleichgewichtes bei der Reaktion zwischen AKD und Wasser. Die nachfolgende (Abb. 7) stammt aus dieser Studie und zeigt den Verlauf der AKD-Hydrolyse mit und ohne Katalysator. Die wichtige Information aus dieser Grafik im Bezug auf die chemische Thermodynamik ist die Lage des sich einstellenden Gleichgewichts der katalysierten Reaktion bei 60-80% hydrolysiertem AKD. Der Abschnitt der Zeitachse ist allerdings zu kurz gewählt, um die Lage des Gleichgewichts der unkatalysierten Hydrolyse zu bestimmen.

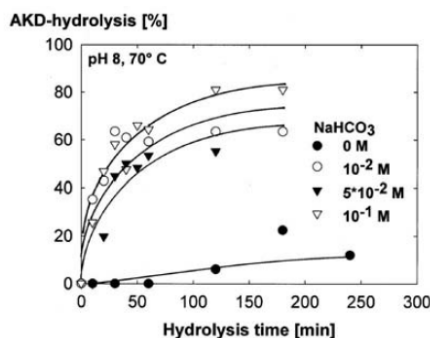


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der AKD Hydrolyse [16]

Eine weitere Darstellung des zeitlichen Verlaufs der AKD-Hydrolyse ist in den Untersuchungsergebnissen von Roberts und Garner [17] zu finden. In ihren Untersuchungen zur Reaktion von AKD mit Cellulose-Modellsubstanzen zeigen die Autoren auch den zeitlichen Verlauf einer Reaktion zwischen Diketen und Wasser. Diese wurde jedoch in wässrigem 1,4-Dioxan bei 50°C untersucht. Der aufgezeichnete Verlauf der Untersuchungen mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie zeigt nach zwei Stunden den Beginn eines sich einstellenden Gleichgewichts bei etwa 78% hydrolysiertem Diketen.

#### 4.1.2 Das Gleichgewicht der AKD-Cellulose Reaktion

Die direkte Untersuchung der Esterbinung zwischen AKD und Cellulose unter praktisch relevanten Bedingungen gestaltet sich schwierig. Typische Dosiermengen von AKD liegen zwischen 0,04% und 0,2% bezogen auf otro Faserstoff [8]. Diese Mengen sind nach Nahm [18] jedoch zu gering, um mittels spektroskopischer Methoden die Esterbindung zwischen AKD und der Cellulose direkt zu untersuchen.

Roberts und Garner [17] zeigen im Zusammenhang ihrer Untersuchungen zur Reaktion von Ketendimer Leimungsmitteln mit verschiedenen Modellsubstanzen auch den in (Abb. 8) dargestellten Reaktionsverlauf. Hier werden die mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie erfassten Verläufe unter anderem von Reaktionen zwischen Diketen und einem primären sowie einem sekundären Alkohol dargestellt.

Aus diesem Reaktionsverlauf sind Rückschlüsse auf die chemische Thermodynamik möglich. Die zugehörigen Reaktionen wurden im Wasserbad bei 50°C in 1,4-Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt. Das molare Verhältnis der Reaktanten wurde für diese

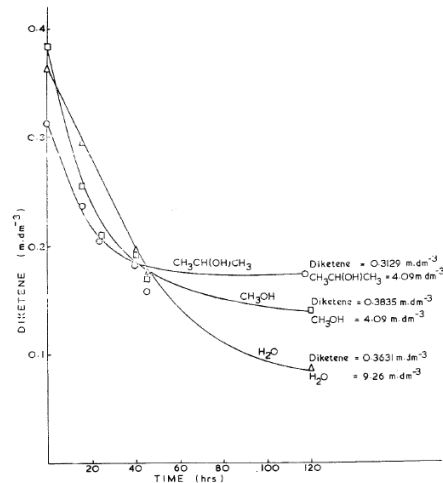


Abb. 8: Reaktion von Diketen mit Wasser und Alkoholen [17]

Reaktion optimiert und steht im deutlichen Kontrast zu den in der Papierherstellung üblichen Dosiermengen (s.o.). Bei der Reaktion von Diketen mit 2-Propanol zeigt sich die Einstellung des Gleichgewichtes bei etwa 45%. Bei Methanol stellt sich das Gleichgewicht wiederum bei etwa 63% ein. Die Untersuchungen von Roberts und Garner [17] umfassen auch die Reaktion von Ketendimer und Methyl- $\beta$ -D-Cellobiose als Modellschubstanz für Cellulose. Die Ergebnisse der alleinig durchgeführten H-NMR Spektroskopie zeigen jedoch keinen Reaktionsverlauf und lassen auch keine Rückschlüsse auf die Menge an kovalent gebundenem AKD zu.

Ein Untersuchung der AKD-Cellulose Reaktion unter deutlich praxisrelevanteren Bedingungen wurde von Lindström und O'Brian [19] durchgeführt. Die Autoren verwenden hierfür im Labormaßstab hergestellte und geleimte Papiere zur Nachstellung der industriellen Papierleimung. Aufgrund der bereits von Nahm [18] beschriebenen Problematik der zu geringen Empfindlichkeit üblicher Messmethoden gegenüber den in der Praxis relevanten AKD-Dosiermengen (s.o.) behelfen sich Lindström und O'Brian [19] mit der Verwendung von radioaktiv markiertem AKD - in diesem Fall ein AKD, das in seinem Alkylrest das Kohlenstoffisotop  $^{14}\text{C}$  enthält.

Für die Untersuchung werden Laborblätter mit  $80 \text{ g/m}^2$ , hergestellt aus gebleichtem Nadelholz-Sulfatzellstoff mit  $25^\circ\text{SR}$ , verwendet. Die AKD-Dosierung erfolgt in die Faserstoffsuspension mit einer Kontaktzeit von 30 Sekunden. Die nachfolgenden Abbildungen (Abb. 9) und (Abb. 10) zeigen die Abhängigkeit der Menge an reagiertem AKD von der Trocknungszeit für Laborblätter, welche zuvor einer fünfständigen Lufttrocknung ausgesetzt wurden.

Die in (Abb. 9) dargestellten Ergebnisse zeigen die beschriebene Abhängigkeit für Laborblätter, welche bei pH 6 hergestellt wurden und verschiedene Trocknungstemperaturen von  $45^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$  ausgesetzt waren. Die AKD Dosiermenge bezogen auf otro Faser-

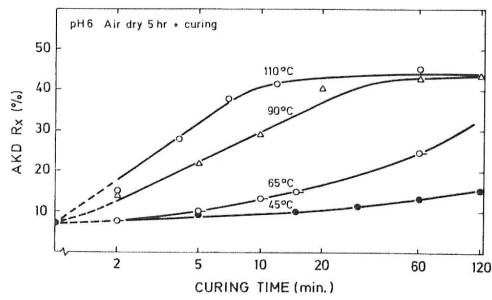


Abb. 9: AKD-Cellulose Reaktion bei pH 6 [19]

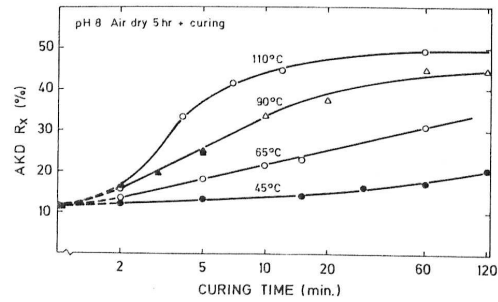


Abb. 10: AKD-Cellulose Reaktion bei pH 8 [19]

stoff beträgt hier 0,1%. Das Gleichgewicht der AKD-Cellulose Reaktion stellt sich bei 110°C und 90°C bei etwas unter 45% reagiertem AKD ein. Für eine Aussage über die Lage des Gleichgewichtes bei 60°C und 45°C ist der dargestellte Zeitabschnitt zu kurz gewählt. Die Ergebnisse eines bis auf einen pH-Wert von 8 identischen Versuches sind zum Vergleich in (Abb. 10) dargestellt. Hier zeigt sich ein Einstellen des Gleichgewichtes der Menge an mit der Cellulose reagiertem AKD für eine Trocknungstemperatur von 110°C bei 50%. Bei 90°C stellt sich das Gleichgewicht bei etwa 45% ein. Eine Aussage für 60°C und 45°C ist auch hier aufgrund eines zu kurz gewählten Zeitabschnittes nicht möglich.

#### 4.1.3 Das Gleichgewicht der ASA-Hydrolyse

Im Gegensatz zu anderen Leimungsmitteln wird ASA nicht in voremulgierter Form, sondern als konzentrierte Substanz ausgeliefert. Grund hierfür ist die stark begrenzte Haltbarkeit des emulgierten ASA aufgrund von Hydrolysereaktionen [8, 20]. Von Seiten der chemischen Thermodynamik betrachtet spricht diese Tatsache dafür, dass die Lage des Gleichgewichtes der Hydrolysereaktion von ASA deutlich auf der Seite des Reaktionsproduktes liegen muss.

Die in (Abb. 11) dargestellten Ergebnisse zur Hydrolyse von ASA bei verschiedenen Temperaturen stammen aus einer Untersuchung von Martorana [21]. Der Autor hat hierfür die bei der Hydrolyse entstehende Säure mit Natronlauge titriert. Die dargestellten Ergebnisse erwecken den Eindruck, dass sich bei etwa 60% hydrolysiertem ASA unter den vorherrschenden Bedingungen ein Gleichgewicht einstellt. Martorana kommentiert die in (Abb. 11) gezeigte Grafik allerdings mit dem Hinweis, dass bei der Probenvorbereitung (Emulgierung und Erhitzung auf 70°C) bereits ein großer Teil des ASA hydrolysiert und deswegen der Anteil an hydrolysiertem ASA in Wirklichkeit viel höher ist.

Eine Untersuchung von Lackinger [22] zeigt, dass unter leicht veränderten Bedingungen ASA zu nahezu 100% hydrolysiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in (Abb. 12) graphisch dargestellt. Im Vergleich zu den Untersuchungen von Martorana wurde hier

jedoch ohne Stärke emulgiert. Die Temperatur ist mit 70°C mit der höchsten Temperatur aus (Abb. 11) identisch. Das Verhältnis von ASA zu Wasser (w/w) lag bei 1:5. Im Unterschied zu den Untersuchungen von Martorana [21], welche mittels Titration durchgeführt wurden und wie vom Autor selbst beschrieben eine verfahrensbedingte Ungenauigkeit aufweisen, sind die Messungen von Lackinger [22] mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt wurden. Der entscheidende Vorteil dieses Messverfahrens ist, dass hier die absoluten Mengen für ASA und die entsprechende Alkenylbernsteinsäure gemessen werden können. Folglich liegt das Gleichgewicht der ASA-Hydrolyse praktisch komplett auf der Seite des Produktes - der Alkenylbernsteinsäure.

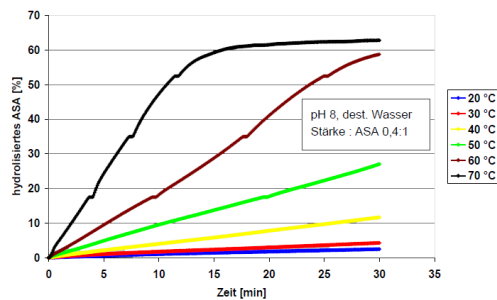


Abb. 11: ASA-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen [21]

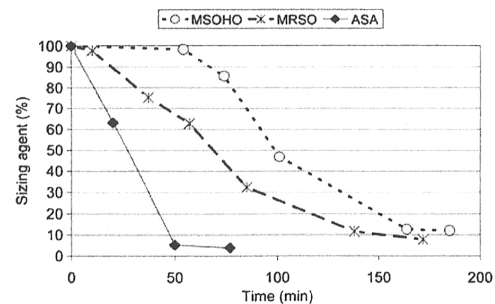


Abb. 12: Hydrolyse verschiedener Reaktivleimungsmittel bei 70°C [22]

Auch die Untersuchungen von Roberts et al. [23] belegen die schlechte Hydrolysestabilität von ASA. Das Gleichgewicht liegt bei den hierfür gewählten Bedingungen vollständig auf Seiten des Hydrolyseproduktes: der entsprechenden Dicarbonsäure (Alkenylbernsteinsäure). Es konnte allerdings auch der reduzierende Einfluss von organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Toluol) oder Papiermacher-Alaun auf die Hydrolysegeschwindigkeit nachgewiesen werden.

Die Hydrolyse von ASA wurde unter anderem auch noch von Bähr [20] untersucht. Die publizierten Untersuchungsergebnisse eignen sich allerdings nicht für eine Aussage über die Lage des Gleichgewichtes der Hydrolysereaktion, da eine zu kurze Zeitspanne betrachtet wurde.

#### 4.1.4 Das Gleichgewicht der ASA-Cellulose Reaktion

Ähnlich wie bei AKD ist auch die direkte Untersuchung der ASA-Cellulose Reaktion problematisch. Die bei der Papierherstellung üblichen ASA-Dosiermengen liegen mit 0,04% bis 0,2% bezogen auf otro Faserstoff [24] mengenmäßig in einem vergleichbaren Bereich wie typische AKD-Dosierungen (siehe Abschnitt 4.1.2). Diese geringen Mengen sind laut

Nishiyama et al. [12] jedoch nicht ausreichend für eine Untersuchung mit üblichen Messmethoden.

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, befassen sich die verschiedenen Untersuchungen zur Reaktion zwischen ASA und Cellulose hauptsächlich mit der Frage nach der Existenz einer kovalenten Bindung unter den Bedingungen der industriellen Papierherstellung. Die Lage des Gleichgewichtes der ASA-Cellulose Reaktion ist jedoch nicht Bestandteil dieser Untersuchungen. [4, 12, 25]

Allerdings können die kinetischen Untersuchungen einer ähnlichen Reaktion, der Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol von Bart et al. [26], einen Hinweis auf die Lage des Gleichgewichtes der ASA-Cellulose Reaktion liefern. Der eigentliche Zweck der betreffenden Untersuchung ist die Aufstellung einer allgemeinen kinetischen Gleichung der vollständigen Veresterungsreaktion von Bernsteinsäureanhydrid zur Herstellung von Dimethylsuccinat, welches eine technische Bedeutung als Additiv sowie als Zwischenprodukt für organische Synthesen hat. Wie in (Abb. 13) gezeigt läuft diese Reaktion in zwei Schritten ab. Für den Kontext dieser Arbeit interessant ist lediglich der erste Schritt dieser Reaktion. Grund hierfür ist der Umstand, dass es nach einer Reaktion zwischen ASA und Cellulose zu einer Abschirmung der für eine weiter Reaktion theoretisch zur Verfügung stehenden Carboxylgruppe durch sterische Hinderung kommt.

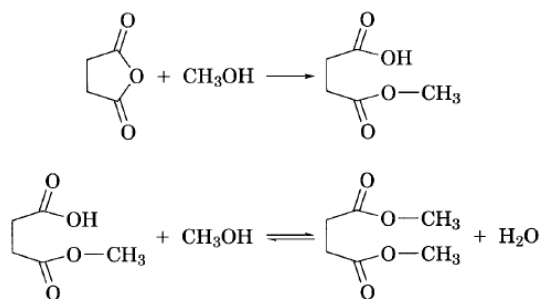


Abb. 13: Zweistufige Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid und Methanol [26]

Bart et al. [26] betrachten in ihrer Untersuchung eine homogene Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Methanol in flüssiger Phase bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure in der Funktion eines Katalysators. Der für diese Arbeit relevante erste Schritt der Reaktion wird als exotherm beschrieben und läuft unter den betrachteten Reaktionsbedingungen bis zur vollständigen Umwandlung des Bernsteinsäureanhydrids in Monomethyl-Essigsäure.



## 4.2 Betrachtung der Reaktionskinetik von AKD und ASA

In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, ob sich das zuvor betrachtete chemische Gleichgewicht innerhalb eines relevanten Zeitrahmens einstellen kann. Relevant in diesem Kontext sind Reaktionszeiten, wie sie bei der industriellen Papiererzeugung auftreten. Diese können wenige Minuten (first pass retention) bis hin zu einigen Stunden (Ausreifung von AKD) umfassen. Zum Zweck der in diesem Kapitel beabsichtigten Vereinfachung der komplexen Zusammenhänge erfolgt eine Betrachtung der verschiedenen Reaktionen zwischen den Reaktivleimungsmitteln AKD und ASA mit Wasser bzw. Cellulose jeweils getrennt voneinander.

### 4.2.1 Die Kinetik der AKD-Hydrolyse

Eine Untersuchung zu diesem Thema wurde bereits von Lindström und Glad-Nordmark [16] durchgeführt. Gegenstand dieser Untersuchung ist vor allem der Einfluss von praktisch relevanten Parametern wie dem pH-Wert oder der Anwesenheit verschiedener Ionen auf die Hydrolyse. Die Kinetik der einfachen AKD-Hydrolyse kann wie folgt mathematisch beschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = K_h[AKD] = K_h(a - x) \quad (1)$$

- $x$  : Menge an hydrolysiertem AKD
- $a$  : Ausgangsmenge an AKD
- $K_h$  : Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse

Da bei der Papierleimung mittels AKD Wasser stets im Überfluss vorhanden ist, kann dessen Konzentration als konstant betrachtet werden. Aus diesem Grund muss es sich bei der AKD-Hydrolyse um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handeln. Eine Integration der oben gegebenen Gleichung zur Kinetik der AKD-Hydrolyse in den Grenzen von  $t = 0$  bis  $t$  führt zu folgender Lösung:

$$K_h t = \ln \frac{a}{a - x} \quad (2)$$

Die Untersuchung von Lindström und Glad-Nordmark [16] beschäftigt sich, wie bereits erwähnt, hauptsächlich mit dem Einfluss verschiedener praktisch relevanter Parameter auf die AKD-Hydrolyse. Die Ergebnisse zeigen beispielsweise eine Beschleunigung der Hydrolyse mit steigendem pH-Wert. Der katalytische Effekt verschiedener Ionen auf die AKD-Hydrolyse, darunter  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , wird durch die nachfolgenden Abbildungen veranschaulicht.

In (Abb. 14) ist die Hydrolysegeschwindigkeit für verschiedene  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen

dargestellt. Hier zeigt sich eine Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit für steigende Konzentrationen. Der Einfluss weiterer Ionen auf die AKD-Hydrolyse ist in (Abb. 15) zusammengefasst. Hier zeigt lediglich  $Mg^{2+}$  eine katalytische Wirkung auf die AKD-Hydrolyse. Ebenfalls aus (Abb. 15) ersichtlich ist die katalytische Wirkung des Füllstoffes PCC.

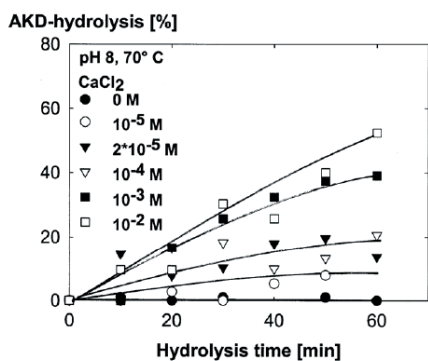


Abb. 14: Effekt von  $Ca^{2+}$  auf die AKD-Hydrolyse [16]

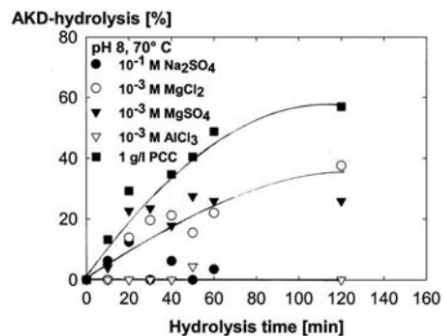


Abb. 15: Effekt verschiedener Ionen auf die AKD-Hydrolyse [16]

Basierend auf den Ergebnissen ihrer Untersuchung entwickeln Lindström und Glad-Nordmark [16] einen entsprechenden Reaktionsmechanismus für die AKD-Hydrolyse (Abb. 16). Dieser basiert auf der Beobachtung, dass von allen getesteten Ionen lediglich divalente Metallionen einen signifikanten Einfluss auf die AKD-Hydrolyse zeigen.

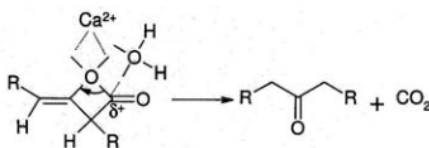


Abb. 16: Vorgeschlagener Mechanismus der AKD-Hydrolyse [16]

Die katalytische Wirkung von divalenten Metallionen wird von Lindström und Glad-Nordmark [16] als eine elektrophile oder auch Lewis-Säure Katalyse verstanden. Hier tritt ein divalentes Metallion in der Funktion einer Lewis-Säure mit den freien Elektronen des Sauerstoffs der Acylgruppe in Wechselwirkung und ermöglicht somit den nucleophilen Angriff durch ein Wassermolekül.

#### 4.2.2 Die Kinetik der AKD-Cellulose Reaktion

Die umfassendsten Daten zur Kinetik der Reaktion zwischen AKD und Cellulose stammen aus einer Veröffentlichung von Lindström und O'Brian [19]. Die Autoren identifizieren die Reaktion aufgrund ihrer experimentellen Daten als eine chemische Reaktion erster Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit verhält sich direkt proportional zum

AKD-Gehalt im Blattverbund. Die Diskrepanz zu dem bei einer bimolekularen Reaktion erwarteten Verhalten zweiter Ordnung begründen die Autoren mit dem Überschuss an Hydroxylgruppen bei der Papierherstellung, welcher die Anzahl an verfügbaren Reaktionspartnern für das AKD praktisch konstant hält. Folglich muss es sich um eine Reaktion pseudo-erster Ordnung handeln. Mathematisch beschreiben die Autoren die Kinetik der AKD-Cellulose Reaktion wie folgt:

$$\frac{dx}{dt} = K_1[AKD]_{av} = K_1(a - x) \quad (3)$$

- $K_1$  : Geschwindigkeitskonstante
- $a$  : Menge an retendiertem AKD
- $x$  : Menge an AKD, welches mit der Cellulose reagiert hat

Eine Integration der Gleichung in den Grenzen von  $t = 0$  bis  $t$  führt zu:

$$K_1 t = \ln \frac{a}{a - x} \quad (4)$$

Das Konzept des „verfügbaren“ AKD wird hier eingeführt, da nicht alles AKD vollständig mit der Cellulose reagiert (vgl. Abschnitt 4.1.2). Lindström und O’Brian [19] folgern aus ihren experimentellen Daten, dass die maximale Menge an reagiertem AKD innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig ist vom pH-Wert (pH 6-10), von der Trocknungstemperatur (68°C - 110°C) sowie von der Aushärtungsmethode (trockene oder nasse Aushärtung). Die oben gegebene Gleichung gilt ebenfalls nur innerhalb dieser Grenzen.

Ein Auftragen von  $\ln \frac{a}{a-x}$  gegen die Reaktionszeit offenbart, dass die Reaktion erst ab einer Zeit von 2 min nach Beginn der Trocknung stattfindet (vgl. Abb. 17). Zu diesem Zeitpunkt weist das Blattgefüge bereits einen Trockengehalt von 80% auf. [19]

Insgesamt zeigen die Untersuchungen von Lindström und O’Brian [19], dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Leimung mit AKD die Reaktion zwischen dem AKD und der Cellulose und nicht etwa die Ausbreitung des AKD in Abwesenheit von Wasser während der Trocknung ist. Die Aktivierungsenergie der Reaktion ist pH-abhängig und fällt von  $72 \frac{kJ}{mol}$  bei pH 4 linear auf  $54 \frac{kJ}{mol}$  bei pH 10 ab.

### 4.2.3 Die Kinetik der ASA-Hydrolyse

In Abschnitt 4.1 wurde bereits gezeigt, dass sich das Gleichgewicht der Hydrolysereaktion vollständig auf Seiten des Produktes, der Alkenylbernsteinsäure, einstellt. Basierend auf ihren Untersuchungsergebnissen beschreibt Lackinger [22] die Hydrolyse von ASA bis zur einer Menge von 30% verbleibendem ASA als eine Reaktion nullter Ordnung. Folglich verläuft die Hydrolyse bis zu diesem Punkt unabhängig von der Konzentration

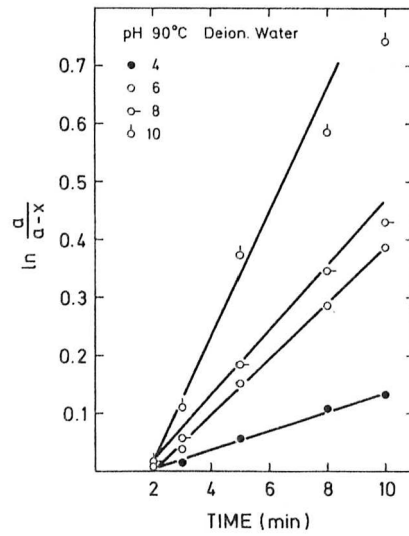


Abb. 17: Graphische Darstellung der Reaktionskinetik erster Ordnung [19]

beider Reaktionspartner. Erklärt wird dieses Phänomen dadurch, dass eine Hydrolyse-reaktion immer nur an der Grenzfläche eines ASA-Tröpfchens zum Wasser stattfinden kann. Diese Erklärung kann durch die Untersuchungen von Martorana [21] bestätigt werden, der die Partikelgröße der emulgierten ASA Partikel als signifikanten Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit identifiziert hat. Des Weiteren haben ein steigender pH-Wert sowie eine steigende Temperatur einen beschleunigenden Effekt auf die ASA-Hydrolysegeschwindigkeit. In (Abb. 18) bzw. (Abb. 19) ist dieser Einfluss graphisch veranschaulicht.

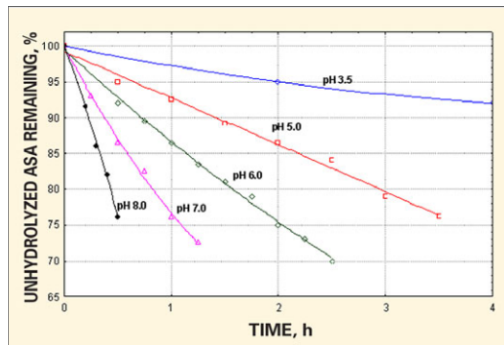


Abb. 18: Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA [27]

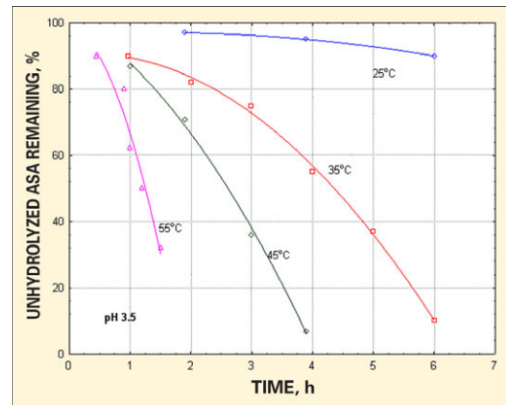


Abb. 19: Temperatureinfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA [27]

Eine weitere Untersuchung zur Hydrolyse von ASA wurde von Roberts et al. [23] durchgeführt. Diese Untersuchung zeigt die ASA-Hydrolyse als autokatalytische Reaktion, deren Geschwindigkeit sich mit steigender Alkenylbernsteinsäure-Konzentration weiter erhöht. In homogener Lösung würde die Reaktion einen Verlauf erster Ordnung zeigen. Allerdings findet die ASA-Hydrolyse wie bereits beschrieben nur an der Grenzfläche eines ASA-Tröpfchens statt und damit nicht in homogener Lösung.

Roberts et al. [23] entwickeln im Zuge ihrer Arbeit auch die folgende Gleichung zur Beschreibung der Kinetik der ASA-Hydrolyse:

$$kt = \frac{1}{A_0 + P_0} \ln \frac{A_0(P_0 + x)}{(A_0 - x)P_0} \quad (5)$$

- $k$  : Geschwindigkeitskonstante
- $t$  : Zeit
- $A_0$  : Anfangskonzentration von ASA
- $P_0$  : Anfangskonzentration der Bernsteinsäure
- $x$  : Menge an Reaktionsprodukt (Bernsteinsäure)

Der Mechanismus der ASA-Hydrolyse wird von Roberts et al. [23] wie folgt erklärt: In heterogenen Mischungen (hydrophobe ASA-Tröpfchen in Wasser) wird die Hydrolyse maßgeblich von der Oberflächenchemie der Emulsionspartikel beeinflusst. Hydrolysiertes ASA an der Grenzfläche zwischen ASA-Partikel und Wasser werden aufgrund ihres Alkylrestes nicht einfach in Wasser gelöst und reichern sich an der Grenzfläche an. Damit wird der Transport von Wasser über die Oberfläche unterstützt, was schließlich eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. [23]

Eine umfangreiche Beschreibung des Mechanismus der eigentlichen Hydrolysereaktion wurde am Beispiel der Hydrolyse von Bernsteinsäureanhydrid bereits in Abschnitt 3.2 dieser Arbeit beschrieben und wird aus diesem Grund hier nicht weiter behandelt.

#### 4.2.4 Die Kinetik der ASA-Cellulose Reaktion

Zur Kinetik der ASA-Cellulose Reaktion sind nur spärliche Informationen verfügbar. Wie in Abschnitt 4.1.4 bereits erwähnt, beschäftigen sich die meisten Untersuchungen zur ASA-Cellulose Reaktion mit der Frage der Existenz einer kovalenten Bindung unter praxisrelevanten Bedingungen. Allerdings existieren Untersuchungen zur Kinetik ähnlicher Reaktionen, z.B. der von Bernsteinsäureanhydrid mit einem Alkohol [26, 28, 29]. Die reaktiven Gruppen sind in diesem Fall identisch mit denen von ASA und Cellulose. Lediglich die Molekülreste, welche jedoch unter anderem einen Einfluss auf die Sterik ausüben, sind unterschiedlich.

Die Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und einem Alkohol verläuft in zwei Stufen (siehe Abb. 13). Hinsichtlich der Reaktion zwischen ASA und Cellulose interessiert

im Kontext dieser Arbeit lediglich der erste Schritt dieser zweistufigen Reaktion, welcher als irreversibel [26, 29] und sehr schnell [26, 28, 29] beschrieben wird. Die zweite Stufe der Reaktion wird durch die Molekülreste von ASA oder Cellulose sterisch gehindert (vgl. Abschnitt 4.1.4). Bei den Untersuchungen zur Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid mit einem Alkohol ist jedoch meist der zweite Schritt der Reaktion von Bedeutung, da dieser geschwindigkeitsbestimmend ist [28]. Aufgrund der relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit wird meistens ein Katalysator verwendet [29].

Eine entsprechende Untersuchung der Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol wurde von Bart et al. [26] durchgeführt. In diesem Fall wurde Schwefelsäure als Katalysator verwendet. Das Ziel der Untersuchung war die Aufstellung einer generellen kinetischen Gleichung der zweistufigen Reaktion zur Dimethyl-Bernsteinsäure (siehe Abb. 13). Basierend auf ihren Untersuchungsergebnissen stellen Bart et al. [26] folgende kinetische Gleichung auf:

$$\frac{dc_{MeOH}}{dt} = c_{H_2SO_4} \left[ -4.34 \times 10^8 e^{-\frac{65239}{RT}} c_{BSA} c_{MeOH} - 2.457 \times 10^6 e^{-\frac{57732}{RT}} c_{BSMME} c_{MeOH} + 229 e^{-\frac{34461}{RT}} c_{BSDME} c_{H_2O} \right] \quad (6)$$

- $c$  : Konzentration
- $t$  : Zeit
- $T$  : Temperatur in Kelvin
- $R$  : universelle Gaskonstante

Wie aus (Gleichung 6) ersichtlich ist beträgt die Aktivierungsenergie für die erste Stufe der schwefelsäurekatalysierten Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Methanol 65,2 kJ/mol.

Ähnliche Untersuchungen zur Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol wurden von Induri et al. [28] durchgeführt. Jedoch wurde in diesem Fall H-Y Zeolith als Katalysator verwendet. Die Aktivierungsenergie wird in dieser Untersuchung mit 44,65 kJ/mol beziffert. Unklar ist hier jedoch, ob sich dieser berechnete Wert auf die Gesamtreaktion oder eine einzelne Stufe bezieht.

Bei der Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol handelt es sich Bart et al. [26] zufolge um eine Reaktion erster Ordnung. Kulawska et al. [29], die eine Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit verschiedenen Alkoholen unter dem katalytischen Einfluss eines sauren Ionenaustauschharzes (Dowex) untersucht haben, berichten von einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der Säure und von einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Alkohols.

### 4.3 Zugänglichkeit und Reaktivität der Cellulose OH-Gruppen

Die nachfolgende (Abb. 20) zeigt die chemische Strukturformel eines Cellulosemoleküls in Konformationschreibweise (Sesselkonformation). Die roten Zahlen identifizieren hier jeweils die sechs Kohlenstoffatome eines jeden  $\beta$ -D-Glucose-Bausteins aus denen ein Cellulosemolekül aufgebaut ist. Jeder Monomerbaustein weist demzufolge Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2, 3 und 6 auf. Die primäre Hydroxylgruppe an C-6 ist hierbei generell die am besten zugängliche, da sie die geringste sterische Hinderung aufweist. Die Reaktivität der drei Hydroxylgruppen variiert jedoch in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium. Varshney und Naithani [30] beschreiben die Reaktivität der Hydroxylgruppe an C-2 für eine Veretherung im alkalischen Medium am höchsten, gefolgt von C-6 und C-3. Bei einer Veresterung hingegen ist die primäre Hydroxylgruppe an C-6 die reaktivste.

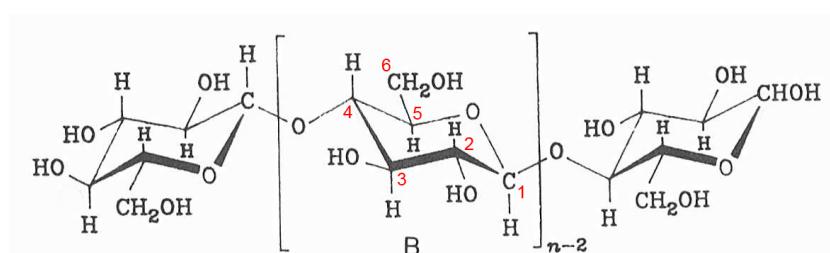


Abb. 20: Cellulose in Konformationsdarstellung [31]

Aufgrund der Makrostruktur von Cellulosefasern lassen sich laut Klemm, Heublein et al. [32] Erkenntnisse über typische Reaktionen der organischen Chemie nicht einfach auf Cellulose übertragen. Im Fall von heterogenen Reaktionen ist die Zugänglichkeit und Reaktivität der Hydroxylgruppen durch Aktivierungsschritte bestimmt, welche zum Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen führen sowie durch die Interaktion mit dem Reaktionsmedium wozu auch die Quellung in Wasser zählt.

Bedingt durch den Aufbau von Cellulosefasern aus kristallinen und amorphen Bereichen zeigt die Zugänglichkeit der Faser für Reaktionen eine starke lokale Abhängigkeit [31]. Die Hydroxylgruppen der amorphen Bereiche sind generell besser zugänglich, als die der kristallinen Bereiche [30]. Grund hierfür ist die hohe Ordnung der kristallinen Bereiche, welche eine hohe Anzahl an intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Cellulosemolekülen ermöglicht. Die Summe dieser Wechselwirkungen bindet die Cellulosemoleküle so stark aneinander, dass selbst hydrophile Medien die kristallinen Bereiche nicht penetrieren können [33]. Aus diesem Grund sind in den kristallinen Bereichen der Cellulosefasern lediglich die Hydroxylgruppen der äußeren Cellulosemoleküle einer Elementarfibrille für Reaktionsmittel zugänglich [31]. Die nachfolgende (Abb. 21) zeigt zur Veranschaulichung eine Skizze der amorphen und kristallinen Bereiche einer Cellulosefaser aus der Arbeit von Krässig.

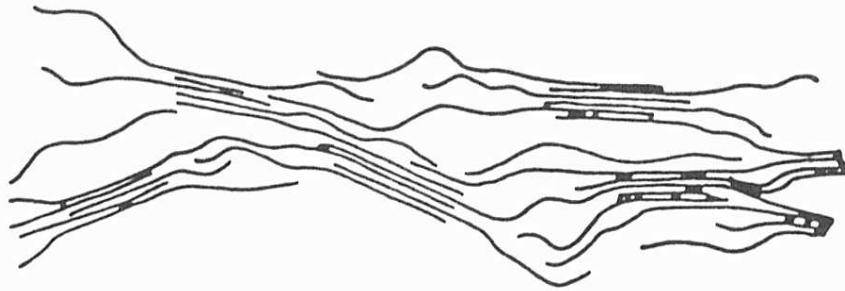


Abb. 21: Skizze der amorphen und kristallinen Bereiche einer Cellulosefaser [31]

Als logische Schlussfolgerung der oben beschriebenen Strukturunterschiede wurde anfänglich das Verhältnis von amorphen zu kristallinen Bereichen als Haupteinflussfaktor auf die Zugänglichkeit der Cellulose angesehen. Folglich wurde in ersten Studien zu diesem Thema stets versucht, die Ergebnisse von physikalischen Messmethoden wie der Röntgenstrahlenbeugung, der Absorption von IR-Strahlung oder von Dichtemessungen mit der Feuchtigkeitsaufnahme oder dem Substitutionsgrad bei Veretherungs- oder Veresterungsreaktionen der Cellulose zu korrelieren. Generell lässt sich hier auch ein Zusammenhang feststellen. Jedoch bilden die Ergebnisse der oben beschriebenen Messmethoden die Wirklichkeit nur unzureichend ab. Hierfür gibt es verschiedene von Krässig [31] zusammengefasste Gründe:

- Die physikalischen Messmethoden lassen keine Rückschlüsse auf die Ausdehnung oder die Verteilung der kristallinen Bereiche zu. Wie zuvor bereits beschrieben sind jedoch die äußeren Bereiche der kristallinen Regionen zugänglich für Reaktionsmittel. Die Größe und Verteilung der kristallinen Bereiche beeinflusst folglich ebenfalls die Zugänglichkeit der Cellulose für Reaktionsmittel.
- Kristalline Bereiche der Cellulosefaser sind wiederum aus Strängen von Elementarkristalliten verschiedener Länge aufgebaut, welche durch Molekülsegmente geringerer Ordnung verbunden sind. Diese Bereiche sind im Gegensatz zu den Elementarkristalliten für kleinere Moleküle zugänglich.
- Auch die makroskopische Beschaffenheit des Cellulosesubstrates (Dichte des Netzwerks, Dimensionen der Zwischenräume) in Kombination mit Eigenschaften der Flüssigkeit (molares Volumen, Vermögen mit Hydroxylgruppen zu interagieren) beeinflusst das Ausmaß der Adsorption von Reaktionsmittel.

Viel relevanter als die Zugänglichkeit der trockenen Cellulose ist gerade für industrielle Anwendungen die Zugänglichkeit im gequollenen Zustand. Hier betont Krässig [31] die Notwendigkeit einer Unterscheidung zwischen interkristalliner und intrakristalliner Quellung. Bei der Quellung von Cellulose in wässriger Umgebung handelt es sich um interkristalline Quellung, bei der lediglich die amorphen Bereiche der Cellulose gequollen



werden. Im Falle einer intrakristallinen Quellung, welche im Kontext dieser Arbeit nicht von Bedeutung ist, dringt das Quellmittel über die Verbindungen zwischen den einzelnen Elementarkristalliten in diese ein. Generell bewirkt die Präsenz von Wasser laut Krässig [31] eine interkristalline Quellung der Cellulose, die das vermehrte Eindringen von chemischen Reaktionspartnern in Poren und Kapillaren ermöglicht.

Die modernere Evaluierung der Zugänglichkeit von Cellulose berücksichtigt im Gegensatz zu den anfänglichen Studien die von Krässig [31] beschriebenen Besonderheiten und geht somit über die simple Betrachtung des Verhältnisses von amorphen zu kristallinen Bereichen hinaus. Für eine moderne Evaluierung der Zugänglichkeit von Cellulose sind folgende Messmöglichkeiten bekannt:

- Simons' stain
- Solute exclusion
- Protein-Adsorptionsmethode (englisch: Protein adsorption technique)
- UV/VIS Spektrometrie (englisch: UV-Vis spectrometric method)
- Phosphorylierung und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie

Die Messung mittels „Protein-Adsorptionsmethode“ oder „UV/VIS Spektrometrie“ dienen der Ermittlung der Zugänglichkeit von Cellulose gegenüber Cellulase [34–36] und sind aufgrund der deutlich höheren Molekülgröße der Cellulase im Vergleich zu Reaktivleimungsmitteln für den Zweck dieser Arbeit nicht tauglich. Auch die Messung mit Hilfe der „Solute exclusion“ lassen sich nicht für den Zweck dieser Arbeit verwenden. Hier wird die Porengrößenverteilung eines Papierblattes mit Hilfe von D-Glucose und gelösten Dextranen verschiedener Molekülgröße ermittelt [34].

#### 4.3.1 Simons' stain

Bei der „Simons' stain“ Methode wird die Zugänglichkeit von Cellulose mit Hilfe einer Farbstoffmischung ermittelt. Ein wichtiges Merkmal dieser Messmethode ist, dass die Messung im nassen bzw. gequollenem Zustand der Cellulose durchgeführt wird. Dies ist insbesondere von Vorteil, da die Cellulose ihre Struktur bei der Quellung verändert. Ein entscheidender Vorteil gegenüber der „Solute exclusion“ ist laut Chandra et al. [37] der Umstand, dass nicht nur die Oberfläche innerhalb von Poren, sondern die gesamte zugängliche Celluloseoberfläche gemessen wird. [37, 38]

Die für eine Messung verwendete Farbstoffmischung besteht aus zwei Farbstoffen, einem blauen (Abb. 22) und einem orangen (Abb. 23) Direktfarbstoff. Der orange Farbstoff hat im Vergleich ein deutlich höheres Molekulargewicht und einen Durchmesser zwischen 5 und 36 nm. Er weist im Vergleich eine höhere Affinität zur Cellulose auf als der blaue Farbstoff, welcher einen Durchmesser von ca. 1 nm aufweist. [37]

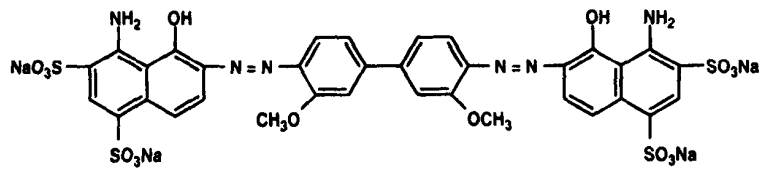


Abb. 22: Chemische Struktur von Direct Blue 1 [39]

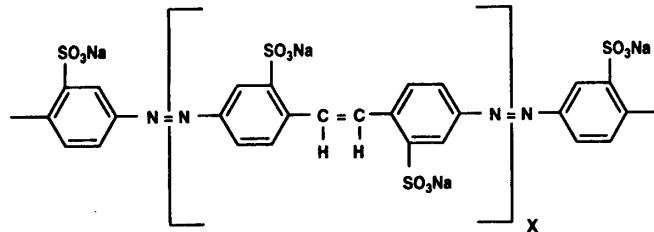


Abb. 23: Chemische Struktur von Direct Orange [39]

Das Prinzip der Messung basiert auf der Idee, dass der blaue Farbstoff mit der geringeren Molekülgröße in die feinen Kapillaren eindringen kann, während der orange Farbstoff aufgrund seiner hohen Affinität bevorzugt auf der Celluloseoberfläche adsorbiert wird. Aus dem Verbrauch an Farbstoff kann letztendlich auf die für Reaktionen (chemisch/enzymatisch) verfügbare Oberfläche der Cellulose geschlossen werden. [39]

Für die Messung mit der klassischen Simons' stain Methode wird ein Probe von 25 mg otro Cellulose in 70 ml Wasser zusammen mit jeweils 1 ml der beiden Farbstoffe mit einer Konzentration von  $10 \frac{mg}{ml}$  und 10 ml einer 10%igen NaCl-Lösung vermischt. Die Mischung wird in einem geschlossenen Gefäß bei  $200 \text{ min}^{-1}$  und  $75^\circ\text{C}$  für 48 h geschüttelt. Die gefärbte Probe wird anschließend gefiltert und mit 100 ml destilliertem Wasser gewaschen. Im zweiten Teil des Messverfahrens wird die Probe mit 20 ml einer 25%igen wässrigen Pyridinlösung vermischt und für weitere 18 h bei  $50^\circ\text{C}$  einer Strippung unterzogen. Die anschließenden Farbstoffkonzentrationen der beiden Farbstoffe werden mittels UV/VIS-Spektralphotometrie aus der verbleibenden Flüssigkeit ermittelt. [37]

Chandra, Ewanick et al. [37] haben hauptsächlich aus Gründen der Zeitersparnis eine modifizierte Simons' stain Methode entwickelt, welche anstatt  $>50$  h nur noch 6 h benötigt und weniger komplex ist. Hierfür wird eine Verdünnungsreihe aus 6 Röhrchen mit je 100 mg otro Faserstoff und verschiedenen Mengen an Farbstoff (je 0,25 ml / 0,50 ml / 0,75 ml / 1,0 ml / 1,5 ml / 2 ml) erstellt. Das Volumenverhältnis von blauem zu orangen Farbstoff liegt dabei immer bei 1:1 und die Konzentration der Farbstoffe wie bei der Originalmethode bei  $10 \frac{mg}{ml}$ . Anstatt der reinen NaCl-Lösung werden bei diesem Verfahren allerdings pro Röhrchen 15 ml einer phosphatgepufferten Kochsalzlösung verwendet. Nach dem Auffüllen der Röhrchen mit destilliertem Wasser auf 10 ml erfolgt die Inkubation bei  $70^\circ\text{C}$  für 6 h und  $200 \text{ min}^{-1}$ . Anschließend werden die Proben bei  $10.000 \text{ min}^{-1}$  für 5 min zentrifugiert. Der dadurch erhaltene Überstand wird mittels UV/VIS-Spektralphotometrie bei 624 nm und 455 nm Wellenlänge untersucht. Die

Menge an adsorbiertem Farbstoff berechnet sich aus der Konzentrationsdifferenz zwischen eingesetztem Farbstoff und dem im Überstand verbleibenden Farbstoff nach dem Zentrifugieren. [37]

Bei der Herstellung von Bioethanol wird die Messmethode beispielsweise zur Charakterisierung von vorbehandeltem Lignocellulosematerial vor der Enzymatischen Hydrolyse verwendet. Chandra, Ewanick et al. [37] haben hier die Ergebnisse der modifizierten Simons' stain Methode als Gesamt-Farbstoffadsorption mit der Ausbeute der Hydrolyse korreliert (Abb. 24) und konnten für verschiedene Faserstoffe eine sehr gute Übereinstimmung zeigen ( $R^2 = 0,95$ ). Die hierfür verwendeten Faserstoffe sind: Thermomechanical Pulp (TMP), mittels Dampf vorbehandeltes Substrat (SP), ungebleichter Kraftzellstoff (UK), vollgebleichter Kraftzellstoff (FBK) und ethanol organosolv pretreated substrate (EO).

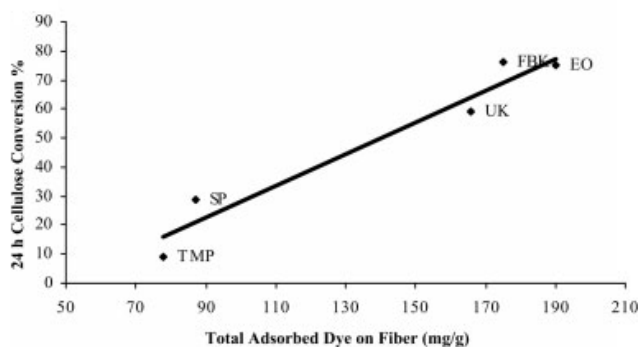


Abb. 24: Gesamtfarbstoffadsorption vs. Hydrolyseausbeute nach 24 h [37]

#### 4.3.2 Phosphorylierung und $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie

Eine weitere Methode zur Ermittlung der zugänglichen Hydroxylgruppen der Cellulose ist eine Kombination aus Phosphorylierung und  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie. Hierzu ist jedoch lediglich eine Präsentation des BioSUCCEED-Instituts der North Carolina State University bekannt - allerdings ohne Angabe des Autors. Die Messmethode soll aufgrund ihres Potentials für die Messung der Zugänglichkeit von Cellulose-Hydroxylgruppen in dieser Arbeit trotzdem zumindest erwähnt werden.

Für eine Messung wird die Cellulose zunächst mit Hilfe von 2-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan phosphoryliert. Die Anzahl an reaktiven Hydroxylgruppen kann anschließend aus dem Verbrauch der Chemikalie mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie gemessen werden. Den Autoren zufolge lässt sich die Messmethode auch für heterogene Systeme anwenden, was für die Untersuchung von Cellulose von Vorteil ist, da diese bei der Papierherstellung im feuchten Zustand verarbeitet wird und ihre Struktur und damit ihre Zugänglichkeit durch Quellung verändert. Dieser Zugänglichkeits-Unterschied durch Quellung lässt sich auch mit der beschriebenen Messmethode zeigen. Die Autoren demonstrieren weiterhin, dass sich auch der positive Einfluss der Mahlung auf die Anzahl der zugänglichen Hydroxylgruppen mit dieser Methode messen lässt. [40]

## 5 Reaktivfärbung von Cellulose in der Textilindustrie

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung des Ausmaßes der Reaktion von Reaktivleimungsmitteln mit Cellulose ist der Vergleich mit ähnlichen industriellen Prozessen. Hier bietet sich ein Exkurs in die Textilfärbung an. Dieses Gebiet umfasst viele verschiedene Faserstoffe wie z.B. neben Wolle (aus Proteinen) oder verschiedene Kunstfasern auch cellulosebasierte Faserstoffe (Baumwolle und Viskose). Eine der vielen verschiedenen Farbstoffklassen, die hier Verwendung finden, sind die Reaktivfarbstoffe. In der Textilfärbung werden folglich unter anderem Substanzen (hier Farbstoffe) mit Hilfe von reaktiven Gruppen kovalent an die Cellulose gebunden. Die Parallele zur Reaktivleimung von Cellulosefasern ist offensichtlich. Im Laufe dieses Kapitels soll geklärt werden, ob sich möglicherweise Erkenntnisse aus der Reaktivfärbung von Cellulose auf die Reaktivleimung dieser Substanz übertragen lassen.

### 5.1 Analogie zur Reaktivleimung von Cellulose

Zollinger [41] schreibt in seinem 1961 veröffentlichten Artikel über den *Chemismus der Reaktivfarbstoffe* über die überraschende „Möglichkeit, aus wässrigem Färbebad gelöste Reaktivfarbstoffe auch mit Cellulose umsetzen zu können.“ [41]. Er begründet die Überraschung über diesen Umstand mit der Annahme, dass die Hydroxylgruppen der Cellulose annähernd die gleiche Reaktivität besitzen sollten wie ein Wassermolekül. In einer Konkurrenzreaktion zur Färbung, der einfachen Reaktion mit einem Wassermolekül (Hydrolyse), würde die Hydrolyse stark bevorzugt sein, da diese in homogener Phase abläuft, während die Reaktion mit der Cellulose eher als heterogener Vorgang angesehen werden kann. Auch Krazer [42] schreibt 1960 über die zuvor herrschende Annahme, dass sehr reaktive Verbindungen bevorzugt mit dem Wasser des Färbebads reagieren und betont die Tatsache, dass diese Annahme nur bedingt zutrifft. Krazer verweist hier auf Untersuchungen von Dawson [43], welche auf eine Veresterung eines Teils der oxidierbaren Hydroxylgruppen von reaktiv gefärbter Baumwolle hindeuten.

Bei der Reaktivleimung von Cellulose zeigt sich eine ganz ähnliche Fragestellung wie bei der Reaktivfärbung. Das hierfür unter anderem verwendete ASA wurde laut Gess und Rende [27] ursprünglich als wasseradsorbierendes Additiv für Transformatorenöle entwickelt. Beim Kontakt mit Wasser durchläuft das ASA eine schnelle Hydrolyse-Reaktion in der das Wasser chemisch in der entstehenden Dicarbonsäure gebunden ist. In den 1960'er Jahren lassen sich Wurzburg und Mazzarella jedoch die Anwendung von ASA für die Hydrophobierung von Papier patentieren [44]. Die zugrunde liegende Theorie ist hier ähnlich den Reaktivfärbemitteln eine Reaktion des ASA mit der Cellulose [27]. Genau wie bei der Reaktivfärbung von Cellulose ist auch bei der Reaktivleimung die Hydrolyse der reaktiven Gruppe eine Konkurrenzreaktion, welche theoretisch stark begünstigt sein müsste, da die Reaktion während der Papierherstellung bei einem Überangebot an Wasser geschieht. Die Präsenz von Cellulosefasern ist unter diesen Bedingungen mit einer Stoffdichte um 1% vergleichsweise gering.

## 5.2 Erkenntnisse zu Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulose

Nachdem die Möglichkeit der Reaktivfärbung von Cellulose entdeckt wurde, gab es Bestrebungen, die vermutete kovalente Verbindung zwischen Cellulose und Farbstoff nachzuweisen. Hierfür wurden verschiedene Methoden der klassischen organischen Chemie verwendet: [41]

Die erste Methode beinhaltet den Abbau des Cellulose-Makromoleküls zu niedermolekularen Bruchstücken, um diese anschließend zu analysieren und mit synthetischen Produkten zu vergleichen. Im Idealfall werden hier einzelne Glucosemoleküle mit einer Verbindung zum Farbstoff generiert. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung (1961) konnte man diese Methode jedoch noch nicht erfolgreich durchführen. Zollinger [41] ging davon aus, dass bei der säurekatalysierten Hydrolyse der Farbstoff abgespalten wird, bevor die Cellulose zu Oligomeren oder gar einzelnen Glucosebausteinen abgebaut ist. Der enzymatische Abbau der gefärbten Cellulose als weniger aggressive Abbaumethoden im Vergleich zur säurekatalytischen Hydrolyse wurde erst später, unter anderem 1966 von Hagen, Reese und Stamm [45], beschrieben. [41]

Bei der zweiten Methode werden zum Nachweis einer Verbindung zwischen Faserstoff und Faser spezifische Reaktionen mit dem entsprechenden Brückenglied durchgeführt. Eine erfolgreiche Reaktion ist hier zugleich Beweis für den kovalenten Charakter der Verbindung. Bis zum Zeitpunkt der Veröffentlichung (1961) konnten allerdings nur kovalente Bindungen zwischen Sulfofluorid-Farbstoffen und Cellulose durch einen quantitativen Austausch gegen Jod nachgewiesen werden. Die Reaktion funktioniert laut Zollinger [41] allerdings nur mit den an die primären Hydroxylgruppen der Cellulose gebundenen Farbstoffmolekülen. [41]

Ungeachtet der fehlenden Beweise für eine kovalente Bindung zwischen verschiedenen Reaktivfarbstoffen und Cellulose weisen laut Zollinger [41] die mit Reaktivfarbstoffen gefärbten Faserstoffe jedoch andere Eigenschaften auf, als nach der Verwendung von Direkt-, Küpen- oder anderen Farbstoffen. Die hohe Beständigkeit gegen Seife oder organische Lösungsmittel lässt auf eine andersartige Bindung zwischen Faser- und Farbstoff schließen. Jedoch beschreibt Shore [46], dass etwa 50% der Gesamtkosten der Reaktivfärbung für die nachgeschalteten Waschstufen und die Behandlung des resultierenden Abwassers entstehen, wenn eine ausgezeichnete Nassechtheit erzielt werden soll.

Bei einer Untersuchung des Fixierungsmechanismus von Reaktivfarbstoffen für Cellulose stellt sich außerdem die Frage, ob eine Reaktion mit primären oder mit sekundären Hydroxylgruppen der Cellulose bevorzugt ist (vgl. Abschnitt 4.3). Untersuchungen von Daruwalla und Subramian [47] sowie Dawson et al. [43,48] haben gezeigt, dass bei Monochlortriazinen die Reaktion bevorzugt an der primären C-6 Hydroxylgruppe des Glucose-rings stattfindet, genauer gesagt im Verhältnis 15:1 zu einer Reaktion an den sekundären C-2 und C-3 Hydroxylgruppen. Bei Dichlortriazinen liegt dieses Verhältnis zwischen 3:1 und 7:1. Es existiert eine Übereinstimmung zwischen dem Verhältnis dieser Reaktion und dem Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis dieser Farbstoffe mit Modellalkoholen (n-

Propanol, Isopropanol). Hier stellt sich des Weiteren die Frage nach der Kinetik des Fixierungsvorgangs und damit auch des Fixierungsmechanismus.

Interessante Erkenntnisse zur Fixierungskinetik von Reaktivfarbstoffen liefern die Untersuchungen von Dawson et al. [48] sowie Sumner [49], welche die Reaktionsgeschwindigkeiten von Dichlortriazin-Farbstoffen mit Wasser, niedermolekularen Kohlenhydraten und Cellulose gemessen haben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Dichlortriazins mit Hydroxylanionen bzw. mit Cellulose-Anionen nicht so stark unterschiedlich sind wie erwartet. Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten  $\frac{k_{Cell-}}{k_{OH^-}}$  ist mit 0,1 bis 0,75 deutlich größer als erwartet. Als Reaktionsmechanismus beschreibt Zollinger [50] eine Adsorption der Reaktivfarbstoffe durch Van-der-Waals-Kräfte an die Cellulosefaser, gefolgt von einer nucleophilen Substitution.

Es ist zu erwähnen, dass die reaktive Gruppen der Farbstoffe, welche für die in diesem Abschnitt beschriebenen Erkenntnisse zur Fixierung von Reaktivfarbstoffen auf Cellulose verwendet wurden, sich von den reaktiven Gruppen der Leimungsmittel unterscheiden. Der Grund der Verwendung dieser Erkenntnisse ist das Fehlen entsprechender Untersuchungsergebnisse an Reaktivfarbstoffen mit einem Anhydrid oder einem Di-Keten als reaktive Gruppe. Allerdings handelt es sich unabhängig von der genauen Ausprägung der reaktiven Gruppe des Farbstoffes in beiden Fällen um eine zur Fixierung konkurrierende Hydrolyse-Reaktion und damit um die gleiche Problematik. In wie weit sich der oben beschriebene Quotient der Geschwindigkeitskonstanten auf den Fall der Reaktivleimungsmittel übertragen lässt ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen zu deren Ermittlung verwendeten Reaktivgruppen fraglich.

### 5.3 Reaktivfarbstoffe im Vergleich zu Reaktivleimungsmitteln

Für einen Vergleich zwischen Reaktivfärbung und Reaktivleimung von Cellulose zur eventuellen Übertragung von Erkenntnissen zwischen den Disziplinen sollten das Farbstoffmolekül, der Reaktionsmechanismus und die Reaktionsbedingungen möglichst ähnlich sein. Die Reaktivleimungsmittel AKD und ASA setzen sich mehr oder weniger aus einer reaktiven (hydrophilen) Gruppe und einem hydrophoben Rest zusammen. Der Aufbau eines Reaktivfarbstoffes ist prinzipiell vergleichbar - natürlich mit anderen Funktionalitäten. Laut Shore [46] weist ein Reaktivfarbstoff vier charakteristische Merkmale auf:

1. Chromophore Gruppen, welche für die Farbigkeit und die Substantivität zur Cellulose sorgen
2. Einen reaktiven Teil, der mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren kann.
3. Brückenbindungen, die den reaktiven Teil mit dem Chromophor verbinden

4. Eine oder mehrere Gruppen zur Erhöhung der Löslichkeit (normalerweise Sulfonsäure-Substituenten)

Da die zur Erzeugung der Farb-Funktionalität benötigten chromophoren Gruppen aufgrund ihrer konjugierten Doppelbindungssysteme stets eine andere molekulare Struktur als die hydrophoben Reste der Reaktivleimungsmittel aufweisen, soll sich die Suche nach einem vergleichbaren Reaktivfarbstoff lediglich auf die reaktive Gruppe beschränken.

Der im Hinblick auf seine reaktive Gruppe am ehesten mit ASA vergleichbare Farbstoff stammt aus den Anfängen der Reaktivfärbung von Cellulose. Fritz Günther meldete 1925 für die BASF das in (Abb. 25) dargestellte Isatosäureanhydrid zum Patent an. Diese Verbindung zählt zu den Azofarbstoffen und enthält ein Carbonsäureanhydrid als reaktive Gruppe. Diese ist somit der des ASA sehr ähnlich. Unter den modernen Reaktivfarbstoffen, welche heute zur Anwendung kommen, gibt es keine Verbindungen mehr mit einem Carbonsäureanhydrid als reaktiven Teil.

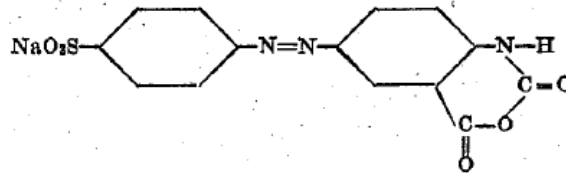


Abb. 25: Derivat eines Isatosäureanhydrids [51]

Genau wie das Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann auch das Isatosäureanhydrid unter Ausbildung eines Esters mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren. In einer Nebenreaktion hydrolysieren beide Substanzen jedoch in Gegenwart von Wasser. Bei der Reaktivfärbung geht ähnlich der Reaktivleimung immer ein Teil des Farbstoffes durch Hydrolyse verloren [52]. Das Ausmaß des Verlustes an Farbstoff durch Hydrolyse wird für jedoch nirgendwo näher spezifiziert. Die umfassendsten Erkenntnisse zur Reaktivfärbung mit Isatosäureanhydrid sind durch de la Porte [52] bekannt, welcher seine Dissertation diesem Thema widmete. Motivation hierfür war die bis dato unbefriedigende Waschechtheit und Lösemittelbeständigkeit bekannter Derivate des Isatosäureanhydrids. De la Porte verweist in seiner Arbeit auf eine Veröffentlichung von Vickerstaff [53], in der gezeigt wird, dass die Reaktion eines Farbstoffes mit Cellulose schneller von statten geht als die mit Wasser. Vickerstaff beschreibt eine zunehmende Anlagerung des Farbstoffes an die Cellulose durch Zugabe von Alkali.

Als Einflussfaktoren auf die Fixierung des Reaktivfarbstoffes gibt de la Porte [52] unter anderem die Reaktionsgeschwindigkeit an, welche durch die Erhöhung von Temperatur oder pH-Wert gesteigert werden kann. Die Reaktionskinetik wird jedoch nicht weiter vertieft. Im Rahmen seiner Arbeit stellt de la Porte verschiedene wasserlösliche und nicht wasserlösliche Reaktivfarbstoffe auf Basis eines Isatosäureanhydrids her und testet diese auf Baumwolle. Bei den Färbeversuchen stellen sich sämtliche Farbstoffvariationen allerdings als ungenügend waschecht dar.

Der Reaktivfarbstoff mit der größten Ähnlichkeit zum AKD ist ein von der Farbenfabrik Wolfen [54] entwickelter Farbstoff, welcher erst in der Faser aufgebaut wird. Hierfür lässt man ein Diketen mit der Faser reagieren und kuppelt das Carbonsäurederivat anschließend mit einem Diazoniumsalz. Der hierzu in (Abb. 26) veranschaulichte Reaktionsweg zeigt zwar eine Reaktion mit der primären Aminogruppe von Wolle, funktioniert jedoch prinzipiell auch mit Cellulose. In dem entsprechenden Patent [54] ist vermerkt, dass hierfür zunächst die Cellulose in Celluloseacetat umzuwandeln ist. Anschließend erfolgt bei Wolle sowie bei Celluloseacetat die Reaktion mit Diketen in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Benzol) unter Zugabe von Pyridin als Katalysator. Im letzten Schritt wird der Faserstoff nach einer Spülung mit Benzol, Methanol und Wasser schlussendlich in eine wässrige Lösung eines Diazoniumsalzes gegeben. Die Waschechtheit der Färbung wird als sehr gut und deren Lichtechtheit als gut beschrieben, was mit der Ausbildung kovalenter Bindungen begründet wird.

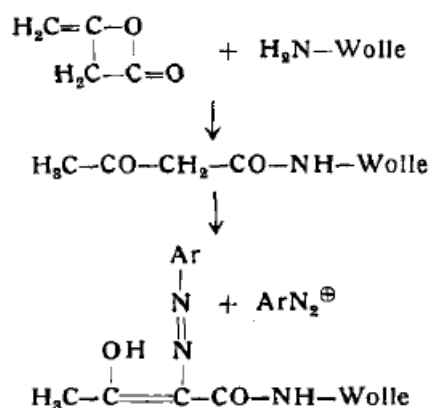


Abb. 26: Reaktion eines Diketen mit Wolle [41]

Über die Färbung von Cellulose mit Hilfe eines Diketens ist über das zuvor beschriebene hinaus nicht viel veröffentlicht. Eine Übertragbarkeit von Erkenntnissen auf die Reaktivleimung mit AKD ist nicht gegeben, da für den Färbevorgang das Celluloseacetat und nicht die Cellulose benötigt wird. Des Weiteren wird die beschriebene Reaktivfärbung in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt und nicht wie die AKD Leimung in Wasser.



## 6 Fazit

Nachfolgend sind in diesem Abschnitt noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse, welche im Rahmen dieser Arbeit gesammelt wurden, zusammengefasst und hinsichtlich ihrer Eignung zur Klärung der gestellten Forschungsfrage (vgl. Abschnitt 2) kommentiert. Nach einer abschließenden Betrachtung der erreichten Ziele erfolgt noch ein kurzer Ausblick für zukünftige Arbeiten.

### Reaktivleimung mit AKD

In Abwesenheit von Cellulose stellt sich das Gleichgewicht der AKD-Hydrolyse bei etwa 80% hydrolysiertem AKD ein (vgl. Abschnitt 4.1.1). Eine mathematische Beschreibung der Kinetik einer einfachen AKD-Hydrolyse bieten Lindström und Glad-Nordmark [16]. Weiterhin belegen die Autoren eine Beschleunigung der Hydrolyse durch einen steigenden pH-Wert, die Präsenz von divalenten Metallionen ( $CaCl_2$ ,  $Mg^{2+}$ ) sowie von PCC. Ein möglicher Mechanismus der AKD-Hydrolyse ist aus (Abb. 16) ersichtlich.

Bei der Reaktion zwischen AKD und Cellulose unter praxisrelevanten Dosierbedingungen (vgl. Abschnitt 4.1.2) und bei einer Trocknungstemperatur von  $90^\circ C$  stellt sich das Reaktionsgleichgewicht bei etwa 45% reagiertem AKD ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit verhält sich hierbei direkt proportional zum AKD-Gehalt im Blattverbund, was auf eine Reaktion erster Ordnung schließen lässt. Da bei einer bimolekularen Reaktion normalerweise eine Reaktion zweiter Ordnung zu erwarten wäre und in diesem Fall lediglich ein Überschuss an Hydroxylgruppen vorhanden ist, schließen Lindström und O'Brian [19] hieraus eine Reaktion pseudo-erster Ordnung. Eine mathematische Beschreibung der Kinetik einer Reaktion zwischen AKD und Cellulose erfolgt in (Gleichung 3). Des Weiteren zeigen Lindström und O'Brian [19], dass eine Reaktion erst ab einem Trockengehalt von etwas 80% beginnt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hierbei die Reaktion mit Cellulose und nicht etwa die Ausbreitung von AKD auf der Faser. Die Aktivierungsenergie ist pH-abhängig und fällt mit steigendem pH-Wert (vgl. Abschnitt 4.2.2). Das Ausmaß der Reaktion zwischen AKD und Cellulose unter praxisrelevanten Bedingungen ist somit recht gut beschrieben.

### Reaktivleimung mit ASA

Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass das Gleichgewicht der ASA-Hydrolyse nahezu vollständig auf Seiten des Hydrolyseproduktes, der Alkenylbernsteinsäure, liegt (vgl. Abschnitt 4.1.3). Da die Hydrolyse immer nur an der Grenzfläche eines ASA-Tröpfchens zum Wasser stattfinden kann (vgl. Abschnitt 4.2.3) verläuft die Hydrolyse zu einem großen Anteil unabhängig von der Konzentration beider Reaktionspartner [22]. Aus diesem Grund hat auch die Partikelgröße der emulgierten ASA-Partikel einen signifikanten Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit [21]. Weiterhin wird die Hydrolyse mit steigendem pH-Wert sowie steigender Temperatur beschleunigt [21, 23]. Tiefere Erkenntnisse zum Mechanismus der ASA-Hydrolyse konnten aus den Ergebnissen einer computergestützten Modellierung der Hydrolyse von Bernsteinsäureanhydrid (vgl. Abschnitt 3.2) gewonnen werden.

Hinsichtlich einer Reaktion zwischen ASA und Cellulose sind keine Informationen im Bezug auf die Thermodynamik oder die Reaktionskinetik bekannt. Eine alternative Informationsquelle ist die Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit verschiedenen Alkoholen. Die Betrachtung einer Reaktion zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Methanol zeigt ein vollständiges Ablaufen der ersten Reaktionsstufe. Aufgrund der sterischen Hinderung durch die Cellulose sowie den Alkylrest von ASA ist die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf die Fragestellung dieser Arbeit allerdings fraglich. Außerdem wurde die betrachtete Reaktion und Einfluss eines Katalysators durchgeführt.

Für die vollständige Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid mit Methanol ist eine mathematische Beschreibung der Kinetik verfügbar (siehe Gleichung 6). Allerdings ist die Veresterung der in der ersten Stufe gebildeten Carboxylgruppe aufgrund der sterischen Hinderung durch die Cellulose unwahrscheinlich. Folglich lässt sich diese Gleichung nicht im Rahmen der Aufgabenstellung dieser Arbeit verwenden. Eine Aussage über das Ausmaß der Reaktion zwischen ASA und Cellulose ist somit nicht möglich.

### **Zugänglichkeit der Cellulosefaser**

Da es sich bei den Cellulosefasern in die Papierherstellung um komplexe Makromoleküle handelt, ist im Kontext dieser Arbeit auch eine Betrachtung der Zugänglichkeit dieser Makromoleküle für die betrachteten Reaktivleimungsmittel (AKD und ASA) von Bedeutung. Die C-6 Hydroxylgruppe (vgl. Abb. 20) ist aufgrund ihrer geringsten sterischen Hinderung generell am besten zugänglich. In Abhängigkeit des Reaktionsmediums kann die Reaktivität der Hydroxylgruppen jedoch variieren. Bei einer Veresterung der Cellulose weist allerdings die Hydroxylgruppe an C-6 die höchste Reaktivität auf. Bei heterogenen Reaktionen sind Zugänglichkeit und Reaktivität der Hydroxylgruppen zusätzlich durch Aktivierungsschritte bestimmt. Zu diesen zählen das Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen sowie die Interaktion mit dem Reaktionsmedium (z.B. die Quellung von Cellulose in Wasser). Hinzu kommt eine starke lokale Abhängigkeit der Zugänglichkeit aufgrund des Aufbaus der Fasern aus amorphen und kristallinen Bereichen. Während erstere eine vergleichsweise gute Zugänglichkeit aufweisen, sind die kristallinen Bereiche nur an ihrer Oberfläche zugänglich.

Für eine Untersuchung der Zugänglichkeit stehen verschiedene Messmethoden zur Verfügung. Hiervon haben allerdings nur zwei das Potential zur Beurteilung der Zugänglichkeit von Cellulose im Kontext der Reaktivleimung. Grund hierfür ist vor allem die Größe der bei den anderen Messmethoden verwendeten Modellsubstanzen, welche deutlich größer sind als die in dieser Arbeit betrachteten Reaktivleimungsmittel.

Bei der Simons' stain Methode wird die Zugänglichkeit der Cellulose mit Hilfe einer Mischung aus zwei Farbstoffen gemessen. Die Farbstoffe mit unterschiedlicher Molekülgröße können in unterschiedliche Bereiche der Cellulose penetrieren und diese einfärben. Aus dem Verbrauch an Farbstoff kann schließlich auf die zugängliche Celluloseoberfläche geschlossen werden. Die Ergebnisse einer (aus Gründen der Zeitersparnis) modifizierten Simons' stain Methode korrelieren gut ( $R^2 = 0,95$ ) mit der Ausbeute der enzymatischen Hydrolyse von Lignocellulosematerial zur Herstellung von Bioethanol.

Die Bestimmung der Zugänglichkeit mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie erfolgt durch Phos-

phorylierung der Cellulose und einer anschließenden Bestimmung des Verbrauchs der verwendeten Chemikalie. Mit dieser Messmethode lässt sich z.B. die Veränderung der Zugänglichkeit durch Quellung zeigen. Auch der positive Einfluss der Mahlung auf die Anzahl an zugänglichen Hydroxylgruppen lässt sich mit dieser Methode messen.

### **Erkenntnisse aus der Reaktivfärbung von Cellulose**

Ein Exkurs in die Reaktivfärbung von Cellulose in der Textilindustrie zeigt einige Parallelen zur Reaktivleimung von Cellulose. Die Anwendung zum Färben von Cellulose in der Textilindustrie ist jedoch deutlich älter. Bereits 1925 meldet Fritz Günther (BASF) [51] einen Reaktivfarbstoff mit einem Anhydrid als reaktive Gruppe zum Patent an. Die erste Veröffentlichung zur Verwendung eines entsprechenden Reaktivleimungsmittels mit einem Anhydrid als reaktive Gruppe (ASA) erfolgt hingegen 36 Jahre später mit der Patentanmeldung von Wurzburg und Mazzarella [44] am 8. September 1961.

Die Verwendung von Anhydrid-Farbstoffen zur Reaktivfärbung von Cellulose wird jedoch nach ein paar Veröffentlichungen gegen Anfang der 1960er nicht weiter verfolgt. Die entsprechenden Farbstoffe zeigen zwar eine gute Beständigkeit gegen Seife oder organische Lösungsmittel [41], jedoch muss zuvor der nicht an die Faser gebundene Farbstoffanteil erst unter erheblichem Aufwand ausgewaschen werden. Die entsprechenden Waschstufen inklusive Abwasserreinigung machen etwa 50% der Gesamtkosten der Reaktivfärbung aus [46]. Auch de la Porte [52] berichtet von der ungenügenden Waschechtheit verschiedener Reaktivfarbstoffe auf Basis eines Isatosäureanhydrids, welche er im Rahmen seiner Dissertation untersucht hat.

Die Tatsache, dass nach den Waschprozessen eine waschechte Färbung der Cellulose erreicht werden kann lässt jedoch auf die Existenz einer kovalenten Bindung schließen. Hier existiert eine klare Analogie zur Erhaltung von Leimungseigenschaften nach Extraktion mit organischen Lösungsmitteln [7]. Ähnlich der Reaktivleimung von Papier werden auch in der Reaktivfärbung von Cellulose der Fixierungsmechanismus sowie die Existenz einer kovalenten Bindung viel diskutiert - auch hier ohne eindeutiges Ergebnis [41,42]. Zudem wird der an die Cellulosefaser gebundene Farbstoffanteil nicht näher quantifiziert. Damit lassen sich im Kontext dieser Arbeit keine neuen Erkenntnisse von der Färbung auf die Leimung von Cellulose übertragen.

### **Abschließende Betrachtung**

Die Recherche im Rahmen dieser Arbeit hat gezeigt, dass für eine Aussage zum Ausmaß der Reaktion zwischen AKD und Cellulose bereits ausreichend Informationen veröffentlicht wurden. Hinsichtlich der Reaktion zwischen ASA und Cellulose existieren bisher jedoch zu wenig Informationen bezüglich der Reaktionskinetik für eine Beurteilung des Ausmaßes dieser Reaktion. Eine Übertragung von Erkenntnissen zur Kinetik ähnlicher Reaktionen (z.B. der Veresterung von Bernsteinsäureanhydrid oder der Reaktivfärbung von Cellulose) ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich.

Zukünftige Arbeiten könnten hier angreifen und nach dem Vorbild der bereits zur Reaktion zwischen AKD und Cellulose durchgeführten Versuche (insbesondere der von Lindström und O'Brian [19]) vergleichbare Untersuchungen zur Reaktion zwischen ASA und Cellulose realisieren.

## Abkürzungsverzeichnis

AKD	Alkylketendimer
ASA	Alkenylbernsteinsäureanhydrid
BASF	ehemals: Badische Anilin- und Soda-Fabrik
BSA	Bernsteinsäureanhydrid
BSDME	Bernsteinsäure-dimethylester
BSMME	Bernsteinsäure-monomethylester
EO	ethanol organosolv pretreated substrate
FBK	vollgebleichter Kraftzellstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IR	Infrarot
MeOH	Methanol
NMR	Kernspinresonanz
otro	ofentrocken
PCC	gefälltes Calciumcarbonat (englisch: <i>precipitated calcium carbonat</i> )
SP	mittels Dampf vorbehandeltes Substrat
TMP	Thermomechanical Pulp
UK	ungebleichter Kraftzellstoff
UV/VIS	ultraviolett/sichtbar (englisch <i>visible</i> )

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Mögliche Reaktionen von AKD [5] . . . . .	1
Abb. 2:	Mögliche Reaktionen von ASA [6] . . . . .	1
Abb. 3:	Mechanismus der Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit Wasser [15]	4
Abb. 4:	Reaktionspfad der Bernsteinsäure-Hydrolyse [15] . . . . .	5
Abb. 5:	Freie Enthalpie G bei fortschreitender Reaktion [14] . . . . .	7
Abb. 6:	Mögliche Verläufe der freien Enthalpie G bei einer chem. Reaktion [14]	7
Abb. 7:	Zeitlicher Verlauf der AKD Hydrolyse [16] . . . . .	8
Abb. 8:	Reaktion von Diketen mit Wasser und Alkoholen [17] . . . . .	9
Abb. 9:	AKD-Cellulose Reaktion bei pH 6 [19] . . . . .	10
Abb. 10:	AKD-Cellulose Reaktion bei pH 8 [19] . . . . .	10
Abb. 11:	ASA-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen [21] . . . . .	11
Abb. 12:	Hydrolyse verschiedener Reaktivleimungsmittel bei 70°C [22] . . . . .	11
Abb. 13:	Zweistufige Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid und Methanol [26] .	12
Abb. 14:	Effekt von Ca <sup>2+</sup> auf die AKD-Hydrolyse [16] . . . . .	14
Abb. 15:	Effekt verschiedener Ionen auf die AKD-Hydrolyse [16] . . . . .	14
Abb. 16:	Vorgeschlagener Mechanismus der AKD-Hydrolyse [16] . . . . .	14
Abb. 17:	Graphische Darstellung der Reaktionskinetik erster Ordnung [19] . . .	16
Abb. 18:	Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA [27]	16
Abb. 19:	Temperatureinfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit von ASA [27] . .	16
Abb. 20:	Cellulose in Konformationsdarstellung [31] . . . . .	19
Abb. 21:	Skizze der amorphen und kristallinen Bereiche einer Cellulosefaser [31]	20
Abb. 22:	Chemische Struktur von Direct Blue 1 [39] . . . . .	22
Abb. 23:	Chemische Struktur von Direct Orange [39] . . . . .	22
Abb. 24:	Gesamtfarbstoffadsorption vs. Hydrolyseausbeute nach 24 h [37] . . . .	23
Abb. 25:	Derivat eines Isatosäureanhydrids [51] . . . . .	27
Abb. 26:	Reaktion eines Diketen mit Wolle [41] . . . . .	28

## Literatur

- [1] GESS, Jerome M.: A Short History into the Sizing of Paper. In: GESS, Jerome M. (Hrsg.) ; RODRIQUEZ, Jose M. (Hrsg.): *The Sizing of Paper*. TAPPI PRESS, 2005
- [2] PRINZ, M. ; SCHULTZ, W.-S.: Leimungsmittel für Masse-und Oberflächenapplikation. In: *Wochenblatt für Papierfabrikation* 134 (2006), Nr. 22, S. 1329–1335
- [3] DAVISON, W.: The sizing of paper. In: *TAPPI Journal* 58 (1975), Nr. 3, S. 48–57
- [4] MCCARTHY, William R. ; STRATTON, Robert A.: Effects of drying on ASA esterification and sizing. In: *TAPPI Journal*
- [5] LINDSTROM, Tom ; LARSSON, Per T.: Alkyl Ketene Dimer (AKD) sizing - a review. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 23 (2008), Nr. 2, S. 202
- [6] HOFFMANN, Jochen: Reaktivleimungssysteme - Teil 2: ASA - Alkenylbernsteinsäureanhydrid. In: KLEEMANN, Stephan (Hrsg.): *Münchener Papierseminar Leimung - ASA*. 2005
- [7] ISOGAI, A. ; TANIGUCHI, R. ; ONABE, F. ; USUDA, M.: Sizing mechanism of alkylketene dimers, 1: Possibility for AKD to form beta-ketoesters in papersheets. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* (1992)
- [8] HAGIOPOL, Cornel ; JOHNSTON, James W.: *Chemistry of Modern Papermaking*. CRC Press, 2012
- [9] BOTTORFF, Kyle J.: AKD sizing mechanism: a more definitive description. In: *TAPPI Journal* 77 (1994)
- [10] SATO, Tadashi ; ISOGAI, Akira: Pyrolysis-GC-MS analysis of ASA-sized papers by on-line butylation with tetrabutylammonium hydroxide. In: *Appita journal* 56 (2003), Nr. 3, S. 206–212
- [11] ISOGAI, Akira: The reason why the reactive chemical structure of alkenyl succinic anhydride is necessary for efficient paper sizing. In: *Sen'i Gakkaishi* 56 (2000), Nr. 7, S. 334–339
- [12] NISHIYAMA, Masaki ; ISOGAI, Akira ; ONABE, Fumihiko: Structures of alkenyl anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet. In: *Sen'i Gakkaishi* 52 (1996), Nr. 4, S. 180–188
- [13] RAMACHANDRAN, K.I. ; DEEPA, G. ; NAMBOORI, K.: *Computational Chemistry and Molecular Modelling*. 2008
- [14] ATKINS, Peter W. (Hrsg.): *Physikalische Chemie*. 3. Weinheim : Wiley-VCH, 2001

- [15] WEST, J.K. ; BRENNAN, A.B. ; CLARK, A.E. ; ZAMORA, M. ; HENCH, L.L.: Cyclic anhydride ring opening reactions: Theory and application. In: *Journal of biomedical materials research* 41 (1998), Nr. 1, S. 8–17
- [16] LINDSTRÖM, Tom ; GLAD-NORDMARK, Gunborg: A study of AKD-size retention, reaction and sizing efficiency. Part 4: The effects of pH, bicarbonate and metal ions on AKD-hydrolysis. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 22 (2007), Nr. 2, S. 167–171
- [17] ROBERTS, J.C. ; GARNER, D.N.: The reaction of ketene dimer sizes with cellulose model substrates. In: *Cellulose chemistry and technology* 18 (1984), Nr. 3, S. 275–282
- [18] NAHM, Steven H.: Direct evidence for covalent bonding between ketene dimer sizing agents and cellulose. In: *Journal of wood chemistry and technology* 6 (1986), Nr. 1, S. 89–112
- [19] LINDSTRÖM, Tom ; O'BRIAN, Hugh: On the mechanism of sizing with alkylketene dimers. Part 2: The kinetics of reaction between alkylketene dimers and cellulose. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 1 (1986)
- [20] BÄHR, Erwin: Leimung mit System - ASA. In: *Wochenblatt für Papierfabrikation* (2001)
- [21] MARTORANA, Emanuele: *Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)*, Technische Universität Dresden, Diss., 2010
- [22] LACKINGER, Elisabeth ; SCHMID, Leo ; SARTORI, Jürgen ; POTTHAST, Antje ; ROSENANU, Thomas: Novel paper sizing agents based on renewables. Part 4: Application properties in comparison to conventional ASA sizes. In: *Holzforschung* 65 (2011), Nr. 2, S. 171–176
- [23] ROBERTS, J.C. ; JAYCOCK, M.J. ; MEREDREW, C.J.: Factors affecting the hydrolytic stability of alkenyl succinic anhydride (ASA) sizes. In: *EUCEPA Symposium 1998*
- [24] ISOGAI, Akira: Retention behavior of alkenyl succinic anhydride size on handsheets. In: *Sen'i Gakkaishi* 56 (2000), Nr. 7, S. 328–333
- [25] ROBERTS, J.C. ; WAN DAUD, W.R.: In: SCHUERCH, Conrad (Hrsg.) ; SARCO, Anatole (Hrsg.): *Proceedings of the Tenth Cellulose Conference*. Wiley, 1989
- [26] BART, H.J. ; REIDETSCHLÄGER, J. ; SCHATKA, K. ; LEHMANN, A.: Kinetics of esterification of succinic anhydride with methanol by homogeneous catalysis. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 26 (1994), Nr. 10, S. 1013–1021
- [27] GESS, Jerome M. ; RENDE, Dominic S.: Alkenyl succinic anhydride (ASA). In: *TAPPI Journal* 4 (2005), Nr. 9, S. 25–30

- [28] INDURI, Shivareddy ; SENGUPTA, Sonali ; BASU, Jayanta K.: A kinetic approach to the esterification of maleic anhydride with methanol on HY zeolite. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010), Nr. 3, S. 467–473
- [29] KULAWSKA, Maria ; SADŁOWSKI, Jan Z. ; SKRZYPEK, Jerzy: Kinetics of the esterification of maleic anhydride with octyl, decyl or dodecyl alcohol over dowex catalyst. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 85 (2005), Nr. 1, S. 51–56
- [30] VARSHNEY, V.K. ; NAITHANI, Sanjay: Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. In: KALIA, S. (Hrsg.) ; KAITH, B.S. (Hrsg.) ; KAUR, I. (Hrsg.): *Cellulose Fibers: Bio-and Nano-Polymer Composites*. Springer, 2011, S. 43–60
- [31] KRÄSSIG, Hans A.: *Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity*. Gordon and Breach Science Publishers, 1993
- [32] KLEMM, Dieter ; HEUBLEIN, Brigitte ; FINK, Hans-Peter ; BOHN, Andreas: Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. In: *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005), Nr. 22, S. 3358–3393
- [33] NEVELL, T.P.: Cellulose: structure, properties and behaviour in the dyeing process. In: SHORE, John (Hrsg.): *Cellulosic Dyeing*. Society of Dyers and Colourists, 1995, S. 1–80
- [34] WANG, Q.Q. ; HE, Z. ; ZHU, Z. ; ZHANG, Y.-H.P. ; NI, Y. ; LUO, X.L. ; ZHU, J.Y.: Evaluations of cellulose accessibilities of lignocelluloses by solute exclusion and protein adsorption techniques. In: *Biotechnology and Bioengineering* 109 (2012), Nr. 2, S. 381–389
- [35] ROLLIN, Joseph A. ; ZHU, Zhiguang ; SATHITSUKSANO, Noppadon ; ZHANG, Y.-H. P.: Increasing cellulose accessibility is more important than removing lignin: A comparison of cellulose solvent-based lignocellulose fractionation and soaking in aqueous ammonia. In: *Biotechnology and Bioengineering* 108 (2011), Nr. 1, S. 22–30
- [36] LIU, Hao ; ZHU, J.Y. ; CHAI, X.S.: In Situ, Rapid, and Temporally Resolved Measurements of Cellulase Adsorption onto Lignocellulosic Substrates by UV-vis Spectrophotometry. In: *Langmuir* 27 (2010), Nr. 1, S. 272–278
- [37] CHANDRA, Richard ; EWANICK, Shannon ; HSIEH, Carmen ; SADDLER, Jack N.: The characterization of pretreated lignocellulosic substrates prior to enzymatic hydrolysis, part 1: a modified Simons' staining technique. In: *Biotechnology progress* 24 (2008), Nr. 5, S. 1178–1185
- [38] ARANTES, Valdeir ; SADDLER, Jack N.: Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates. In: *Biotechnology for biofuels* 4 (2011), Nr. 1, S. 1–17
- [39] YU, Xiaochun ; MINOR, James L. ; ATALLA, Rajai H.: Mechanism of action of Simons' stain. In: *Tappi Journal* 78 (1995), S. 175–175



- [40] North Carolina State University: *Determination of the Accessible Hydroxyl Groups in Cellulose bei Using Phosphitylation and <sup>31</sup>P NMR Spectroscopy*. [www.ncsu.edu/biosucceed/courses/documents/31PNMR.pptx](http://www.ncsu.edu/biosucceed/courses/documents/31PNMR.pptx). – [21. August 2013]
- [41] ZOLLINGER, Heinrich: Chemismus der Reaktivfarbstoffe. In: *Angewandte Chemie* 73 (1961), Nr. 4, S. 125–136
- [42] KRAZER, B. ; ZOLLINGER, H.: Über die Art der Bindung zwischen Reaktivfarbstoff und Cellulose. 5. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen. In: *Helvetica Chimica Acta* 43 (1960), Nr. 6, S. 1513–1522
- [43] DAWSON, Timothy L.: Unbekannter Titel. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 74 (1958), S. 584
- [44] WURZBURG, Otto B. ; MAZZARELLA, Emil D.: *Novel Papier Sizing Process*. August 27 1963. – US Patent 3,102,064
- [45] HAGEN, P. ; REESE, E.T. ; STAMM, O.A.: Zur Reaktion von Reaktivfarbstoffen mit Cellulose IV. Enzymatische Hydrolyse reaktiv gefärbter Cellulose [1]: 13. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [2]. In: *Helvetica Chimica Acta* 49 (1966), Nr. 7, S. 2278–2287
- [46] SHORE, John: *Cellulosics dyeing*. Society of Dyers and Colourists, 1995
- [47] DARUWALLA, E.H. ; SUBRAMANIAM, P.: Adsorption of a reactive dye by modified celluloses. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 74 (1958), Nr. 4, S. 296–299
- [48] DAWSON, Timothy L. ; FERN, A.S. ; PRESTON, C.: The Reactions of Cold-dyeing Procion Dyes with Cellulose. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 76 (1960), Nr. 4, S. 210–217
- [49] SUMNER, H.H.: The Mechanism of Dyeing with Procion Dyes I — The Mechanism of Alkali Adsorption by Cellulose. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 76 (1960), Nr. 12, S. 672–678
- [50] ZOLLINGER, Heinrich: *Die Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser Verlag, 1958
- [51] GUNTHER, Fritz: *Valuable compound for dyeing*. Dezember 29 1925. – US Patent 1,567,731
- [52] LA PORTE, Wicher A.: *Über das Isatosäureanhydrid als Komponente für reaktive Azo-Farbstoffe, Kondensationsversuche von Vinylaminen mit Aminoanthrachinonen*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich., Diss., 1961
- [53] VICKERSTAFF, T.: Unbekannter Titel. In: *Textil Rundschau* 13 (1959), S. 267
- [54] SEIDEL, Felix ; TRENTSCH, Günther: *Verfahren zum Färben von Faserstoffen mit Carbonamid- oder Celluloseacetatgruppierungen*. Januar 24 1959. – Deutsches Bundespatent 1 075 089