

Einflüsse auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen

Martorana, E., Fischer, S. und Kleemann, S.: Hochschule München - Papiertechnik und Technische Universität Dresden - Institut für Holz- und Pflanzenchemie

Veröffentlicht in: Wochenblatt für Papierfabrikation 136, Nr. 8, S. 392-401 (2008)

Zusammenfassung

Diese Arbeit hat gezeigt, dass eine reproduzierbare Emulgierung von ASA mit optimaler Partikelgröße im Labor gut möglich und kontrollierbar ist. Die wichtigsten Faktoren für die Einstellung der Partikelgröße sind Emulgierzeit, Scherkräfte, ASA-Konzentration und Temperatur. Auch die Wahl des Schutzkolloides und des Emulgators hat einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbare Partikelgröße. Bei jeder Emulgierung scheint es ein Optimum bezüglich der Partikelgröße zu geben, welches vor allem vom Stärke bzw. Polymer zu ASA Verhältnis abhängig ist.

Die Stabilität und Hydrolyse der ASA-Emulsionen ist vor allem abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Wasserhärte (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Die Neigung zur Bildung von Agglomeraten und Ablagerungen wird allerdings lediglich durch Calciumionen hervorgerufen, da diese im Vergleich zu den ASA-Salzen des Magnesiums deutlich schwerlöslicher sind. Agglomeration und Hydrolyse können beispielsweise durch höhere Zusätze an Stärke bzw. den Einsatz von langkettigen Polymeren (PAM) vermindert werden. Die kationische Ladung des verwendeten Schutzkolloids zeigt erstaunlicherweise keinen bzw. zum Teil sogar einen negativen Einfluss auf die Emulsions- und Hydrolysestabilität des ASA. Zudem spielt die Partikelgröße bei der Bewertung der Hydrolysestabilität und Ablagerungsneigung von ASA-Emulsionen eine entscheidende Rolle. Daher ist es sehr wichtig, beim Vergleich unterschiedlicher Schutzkolloide, nur Emulsionen mit annähernd gleicher Partikelgröße zu vergleichen. Insbesondere Flüssigstärken oder die neuen partikelstabilisierten ASA (Bentonit oder Kieselsäure) stellen bei der Emulgierung von ASA eine sehr gute Alternative zu den standardmäßig verwendeten Kochstärken dar.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Leimung ist bei der Papierherstellung eine entscheidende Prozessgröße für die Weiterverarbeitung und Produkteigenschaften, wie z.B. die Beschreibbarkeit. Die eingesetzten synthetischen Leimungsmittel, insbesondere AKD (Alkylketendimer) und ASA (Alkenylbernsteinsäureanhydrid) sind vergleichsweise teuer und müssen exakt dosiert werden, um Prozessstörungen wie z.B. Ablagerungen zu vermeiden und die gewünschte Papierqualität zu erreichen. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht das Leimungsmittel ASA, welches in der Praxis einige Vorteile gegenüber dem heute noch überwiegend verwendeten AKD besitzt.

Entscheidend bei der Papierleimung ist, dass das Leimungsmittel mit der Cellulosefaser reagiert. Die konkurrierende ASA-Hydrolyse, bei der klebrige Hydrolyseprodukte gebildet werden, beeinträchtigt die Leimungswirkung und die Runnability der Papiermaschine. Nicht gebundene Leimungsmittel tragen nicht im gewünschten Maß zum Leimungsergebnis bei und gelangen außerdem ins Siebwasser bzw. letztendlich ins Abwasser. Dort können sie ungewollte Wechselwirkungen mit anderen chemischen Additiven eingehen oder zu einer Belastung für die Umwelt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Partikelgröße, Stabilität und Hydrolyse von ASA-Emulsionen zu untersuchen. In den erstellten Versuchsplänen wurden Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Stärke zu ASA Verhältnis, Stärkekonzentration oder die Art des Schutzkolloids systematisch variiert und Partikelgrößemessungen sowie dynamische Titrations zur Bestimmung der Hydrolyse von Emulsionen durchgeführt. Die Ergebnisse sollen Möglichkeiten aufzeigen, wie in Unternehmen der Papierindustrie ASA-Leimungsmittel effektiver eingesetzt, Produktionsstörungen vermieden und Kosten reduziert werden können.

2 Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)

2.1 Einleitung und Grundlagen zu ASA

ASA steht für Alkenyl Succinic Anhydride, die englische Bezeichnung für Alkenylbernsteinsäureanhydrid. Diese Produktklasse wurde 1964 für die Leimung von Papier patentiert [1] und ist damit das „jüngste“ der heute gängigen Masseleimungssysteme. Mit der Umstellung auf Neutralfahrweise etablierte sich ASA zunehmend als kostengünstigere Alternative zu AKD. Zudem zeichnet sich ASA durch folgende Vorteile gegenüber AKD aus:

Tabelle 1: Vorteile der ASA-Leimung

- Sofortleimung (keine Ausreifzeit nötig)
- Wirksam in weitem pH-Bereich (pH 5-9)
- Papier ist sehr gut verarbeitbar (z.B. geringere Rutschigkeit)
- Leimungsgrad ist besser „abstufbar“ als bei AKD
- Keine Beeinträchtigung der Papierqualität durch Hydrolyseprodukte (im Vergleich zu den Ketonen beim AKD)
- Sehr gute Leimung gegen heißes Wasser (Gipsplattenkarton)
- Gute Leimung gegen Wasserstoffperoxid
- Geringere Leimungskosten

Durch die deutlich höhere Reaktivität und daraus resultierende Art der Handhabung des ASA im Vergleich zu AKD, bringt dieses Leimungsmittel einige Nachteile mit sich, die nachfolgend zusammengefasst sind:

Tabelle 2: Nachteile der ASA-Leimung

- Emulgierung vor Ort notwendig
- Höhere Investitionskosten für das Equipment
- Schnelle Hydrolyse

- Größeres Risiko von Ablagerungen
- Sensibel gegenüber Systemen mit niedriger Retention

2.2 Reaktionen und Handhabung von ASA

Für die hohe Reaktivität des ASA ist vor allem der Anhydridring verantwortlich. Eine gängige Modellvorstellung ist, dass er mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagiert (siehe Abbildung 1) und einen Alkenylbernsteinsäurehalbester bildet. Diese Reaktion verläuft im Vergleich zu AKD deutlich schneller ab. Durch die erhöhte Reaktivität verläuft jedoch die Hydrolyse des ASA [2-7] wesentlich schneller, als beim reaktionsträgeren AKD. Deshalb ist es nicht möglich, das ASA als gebrauchsfertige wässrige Dispersion zu liefern bzw. zu lagern. Es muss kurz vor der Anwendung in eine wässrige Form überführt werden. Dieser Vorgang zur Stabilisierung des ASA wird als Emulgierung bezeichnet und geschieht in der Regel zusammen mit kationischer Stärke oder synthetischen Polymeren [7-11].

Die Hydrolyse des ASA lässt sich nicht komplett verhindern, ihre Auswirkung auf den Papierherstellungsprozess bzw. die Geschwindigkeit aber minimieren. Das fängt mit der Aufbereitung des ASA-Leimungsmittels an und setzt sich fort in den Prozessbedingungen an der Papiermaschine wie beispielsweise pH-Wert, Temperatur oder Salzfracht [4, 5, 11, 12].

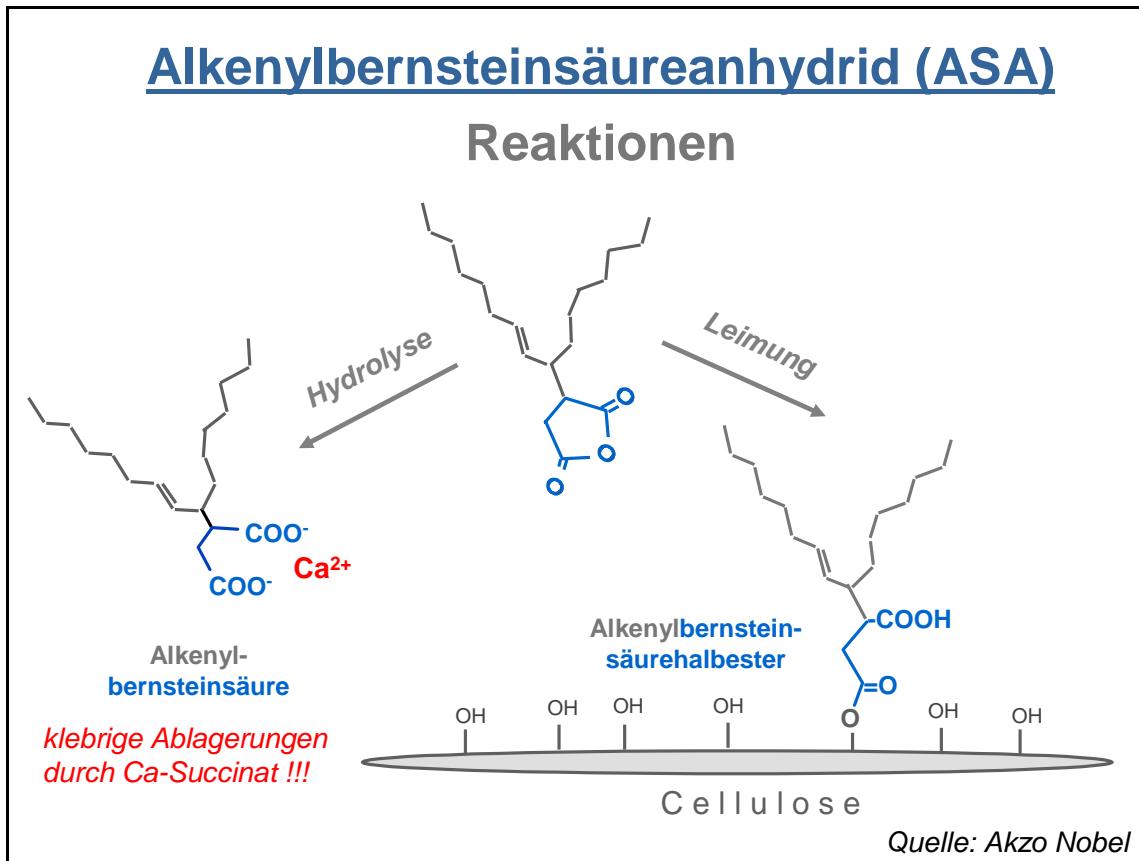


Abbildung 1: Reaktion von ASA mit Cellulose (Veresterung) und Wasser (Hydrolyse)

Eine hervorragende (zum größten Teil theoretische) Arbeit zum Mechanismus der ASA-Hydrolyse und Leimung wurde 2001 von Boris Zhmud et al. [13] veröffentlicht.

Neben Prozessparametern ist es auch möglich, das ASA durch Parameter und verwendete Schutzkolloide bei der Emulgierung besser zu stabilisieren und somit Hydrolyseprodukte und Ablagerungen zu vermeiden. Auf diesem Gebiet wurden beispielsweise Untersuchungen mit Polymeren oder modifizierten Naturprodukten (Stärke, Galaktomannan) durchgeführt [14, 15] oder alternative ASA-Strukturen (AOSA) untersucht [16]. Viele Untersuchungen zur Verwendung alternativer Schutzkolloide oder Zugabe weiterer Substanzen bei der Emulgierung sind patentrechtlich geschützt [17-21].

Zusätzlich zu diesen Maßnahmen wird auch die Verwendung von Aluminiumverbindungen (Aluminiumsulfat, PAC) empfohlen, um die Bildung von Ablagerungen zu reduzieren. Sie unterstützen einerseits die Fixierung des ASA,

insbesondere in Kombination mit Stärke. Andererseits maskieren sie die ASA-Hydrolyseprodukte und setzen so ihre Klebrigkeit herab [17, 22-26].

Allerdings wurde bei weiteren Studien über den ASA-Mechanismus (ähnlich wie bei AKD) gefunden, dass selbst hydrolysiertes ASA, wie auch dessen Calciumsalz, zur Erhöhung des Leimungsgrades beitragen können, wenn diese eigentlich unerwünschten Nebenprodukte im Papier retendiert werden [3, 27]. Weiterhin wurde festgestellt, dass ein Großteil der gefundenen ASA-Menge im Papier nicht kovalent an die Cellulosefaser gebunden ist [28-30].

2.3 ASA-Emulsionen

Zur Erzielung einer guten Leimungswirkung sind die wichtigsten Qualitätskriterien einer ASA-Emulsion die Partikelgröße und die Stabilität. Mit sinkender Partikelgröße nimmt die spezifische Oberfläche der ASA-Teilchen deutlich zu, was sich in einer erhöhten Leimungswirkung widerspiegelt. Die Bestimmung der Teilchengröße ist ein wichtiges Kriterium zur Prozesskontrolle von jeder ASA-Emulgierstation. Die Messung der Partikelgröße erfolgt in der Regel nach dem Laser-Lichtstreuprinzip. Typische ASA-Emulsionen aus der Praxis weisen Teilchengrößenverteilungen mit 50 % der Teilchen um 1 µm und 90 % bis zu 2,5 µm auf [23]. Das zweite wichtige Qualitätskriterium einer ASA-Emulsion ist dessen Stabilität. Als Stabilität kann hier sowohl die Stabilität der Partikelgröße (Emulsionsstabilität), als auch die Stabilität gegenüber der Hydrolyse (Hydrolysestabilität) verstanden werden. Die Hydrolysestabilität verläuft sehr oft parallel zur Emulsionsstabilität, da eine schnellere Hydrolyse vor allem in Verbindung mit Calciumionen oft eine stärkere Agglomeration der ASA-Partikel zur Folge hat. Dies ist beispielsweise bei pH- oder Temperaturänderungen zu sehen. Steigende pH-Werte bzw. Temperaturen führen sowohl zu einer schnelleren Hydrolyse, als auch zu einer verstärkten Agglomeration. Trotzdem ist es wichtig, beide Messungen getrennt zu bewerten, da die Hydrolyse nicht in allen Fällen zu einer stärkeren Agglomeration führen muss. Dies kann z.B. bei der Verwendung verschiedener Salze der Fall sein. Auf den Unterschied der beiden Messungen wird bei der Durchführung der Untersuchungen bzw. der Diskussion der Ergebnisse noch weiter eingegangen.

3 Durchführung der Messungen

3.1 Herstellung der ASA-Emulsionen

Zur Herstellung der ASA-Emulsion wurde zunächst die Stärkelösung in der geforderten Konzentration (1 - 10 %ig) hergestellt. Danach wurde das ASA im gewünschten Verhältnis direkt mit der Stärke zusammen in den Behälter des Mixers (Waring Laboratory Blender) gegeben und 1 - 3 Minuten bei der Geschwindigkeitsstufe 2 (18500 U/min) emulgiert. Als Aufsatz wurde ein modifizierter Osterizer Behälter (Mini Jar) verwendet. Das Gesamtvolumen bei jeder Emulgierung betrug stets 200 ml, so dass immer die gleiche Energiedichte erreicht wurde. Für eine Standard ASA-Emulsion wurde eine Flüssigstärke mit deionisiertem Wasser auf eine Konzentration von 3 % verdünnt. Danach wurden 185 g der 3 %igen Stärkelösung zusammen mit 15 g ASA für 75 Sekunden emulgiert. Das Stärke zu ASA Verhältnis betrug dabei 0,37 : 1 und die ASA Konzentration 7,5 % bzw. 0,075 g ASA / g Emulsion.

3.2 Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgröße der ASA-Emulsionen wurde mit dem Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments bestimmt. Dazu wurden je nach Konzentration der ASA-Emulsion ca. 5-15 Tropfen auf 1 l deionisiertes Wasser gegeben, bis eine Laserabschattung von ca. 15 % erreicht wurde. Als Brechungsindex des Probenmaterials (ASA) wurde 1,52 und als imaginärer Anteil (oft als Absorption bezeichnet) 0,001 verwendet. Der Brechungsindex des Dispergiermittels (Wasser) wurde als 1,33 angenommen. Die Auswertung der Partikelgröße wurde nach der Mie-Theorie durchgeführt, die laut DIN ISO 13320-1 [31] für Partikel kleiner als 50 µm die beste allgemeine Lösung liefert.

3.3 Bestimmung der Emulsionsstabilität

Die Bestimmung der Emulsionsstabilität wurde bei einer Rührerdrehzahl von 2000 U/min durchgeführt. Die Emulsion wurde dazu für 30-40 Minuten im Kreislauf gepumpt und alle 2 Minuten eine Messung der Partikelgröße durchgeführt. Als

Kriterium für die Emulsionsstabilität wurde die Änderung des prozentualen Anteils an Partikeln kleiner als 2 µm ausgewertet. Beim Ansetzen der Modellwässer wurden alle Salze bezogen auf 1 Liter deionisiertes Wasser zugegeben. Ein Standard Modellwasser enthielt beispielsweise 350 ppm Ca²⁺ und hatte einen pH-Wert von 8. Durch die Calciumionen hat sich eine Leitfähigkeit von ca. 1500 µS/cm eingestellt. Die Calciumionen wurden in Form von Calciumchlorid zugegeben. Der pH-Wert wurde mit einer stark verdünnten Natronlauge (0,025 mol/l) eingestellt und während der Messung mit Hilfe einer Dosierpumpe konstant gehalten.

3.4 Bestimmung der Hydrolyse

Die Untersuchungen zur Hydrolyse wurden mit dem Titrand 836 der Firma Metrohm durchgeführt. Zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit wurde der Verbrauch an 0,1 M Natronlauge gemessen. Dazu wurde der pH-Wert einer 1 %igen ASA-Emulsion mit Natronlauge auf pH 8 angehoben und anschließend über einen Zeitraum von 30 oder 60 Minuten der Verbrauch an NaOH gemessen. Da zur Neutralisation von 1 mol Alkenylbernsteinsäure 2 mol NaOH erforderlich sind, kann aus der Konzentration und dem Volumen der verbrauchten Natronlauge sowie der Molmasse des ASA der Anteil an hydrolysiertem ASA berechnet werden. Für die Untersuchungen wurde ein reines C18 ASA mit einer Molmasse von 350 g/mol verwendet. Um eine möglichst gute Erfassung der Reaktionskinetik zu gewährleisten, wurde alle 5 Sekunden ein Messwert aufgezeichnet. Da die Hydrolyse in deionisiertem Wasser relativ langsam verläuft, wurden auch hier der Emulsion Ca²⁺-Ionen in Form von Calciumchlorid zugegeben.

4 Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Einflüsse auf die Partikelgröße

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Einflussfaktoren auf die (initiale) Partikelgröße diskutiert werden, die sich unmittelbar nach der Emulgierung einstellt. Dazu zählen vor allem Emulgierzeit, ASA-Konzentration, Temperatur, Verhältnis Stärke : ASA, Viskosität und unterschiedliche ASA Typen. Zudem werden Vergleiche

bei der Emulgierung mit unterschiedlichen Stärken, Polymeren und Emulgatoren durchgeführt.

In Tabelle 3 sind die in dieser Arbeit verwendeten Schutzkolloide zur Emulgierung von ASA aufgeführt. Zudem ist die kationische Ladung und das Molekulargewicht angegeben.

Tabelle 3: Verwendete Additive zur Emulgierung von ASA

Schutzkolloid	Ladung [meq/g]	MGW [g/mol]
Kochstärke (Kartoffel), 0,5 % N, DS 0,06	0,5	40x10 ⁶
Flüssigstärke (Kartoffel), 1,2 % N, DS 0,16	1,2	17x10 ⁶
Galaktomannan DS 0,03	0,5	700.000
CMC DS 0,8	anionisch	120.000
PAM	1,4	6.000.000
PEI	10	800.000
PAm	9,4	100.000
PVAm	5,1	400.000
P-DADMAC	8,1	100.000
PAE	1,4	1.000.000
Dicyandiamid	2,7	< 1000
Bentonit	anionisch	Mikropartikel
Kieselsäure	anionisch	Nanapartikel

Abbildung 2 zeigt den Vergleich der Partikelgröße bei der Emulgierung mit Stärken und Polymeren in Abhängigkeit von verschiedenen Zeitstufen. Aus den Versuchen kann man entnehmen, dass bei der Emulgierung mit der Flüssigstärke eine wesentlich höhere Emulgierzeit benötigt wird, als bei der Emulgierung mit der Kochstärke. Bei der Kochstärke wird bereits nach einer Emulgierzeit von 30 Sekunden ein mittlerer Partikeldurchmesser (D_{50}) von 0,5 μm erreicht, wogegen bei der Flüssigstärke der Partikeldurchmesser bei ca. 1 μm liegt. Der Grund für die kleineren Partikelgrößen bei der Emulgierung mit der Kochstärke liegt vermutlich in der höheren Viskosität, da alle anderen Faktoren konstant gehalten wurden. Die

Viskosität einer 3 %igen Stärkelösung liegt bei ca. 800 mPas, wobei eine 3 %ige Lösung der Flüssigstärke lediglich eine Viskosität von ca. 80 mPas aufweist. Bei ansonsten konstanten Bedingungen wird durch die erhöhte Viskosität eine höhere Energieaufnahme der Emulsion im Rührbehälter erreicht. Bei den Polymeren zeigen das Polyamid-Epichlorhydrin-Harz (PAE) sowie das Polyamin ähnliche Emulgiereigenschaften wie die Flüssigstärke. Mit den beiden Polymeren P-DADMAC und PAM ist das ASA allerdings deutlich schwerer zu emulgieren und selbst bei Emulgierzeiten von 150 Sekunden, stellen sich keine Partikelgrößen von unter 1 µm ein. Mit den Polymeren PEI, PVAm und Dicyandiamid war es nicht möglich eine ASA-Emulsion herzustellen (vgl. Tabelle 1). Natürlich muss festgehalten werden, dass die Emulgierbarkeit des ASA in der Regel nicht über das Schutzkolloid, sondern über Emulgatoren (grenzflächenaktive Substanzen) eingestellt wird. Die Schutzkolloide haben die primäre Aufgabe, das ASA zu stabilisieren und die Fixierung an die Cellulosefaser zu unterstützen. Weiterhin stellen die ausgewählten Schutzkolloide nur eine kleine Auswahl von vielen weiteren möglichen Derivaten der verschiedenen Polymere dar. Es wurde hier der Fokus auf typische Vertreter der Retentions- und Fixierchemikalien gelegt.

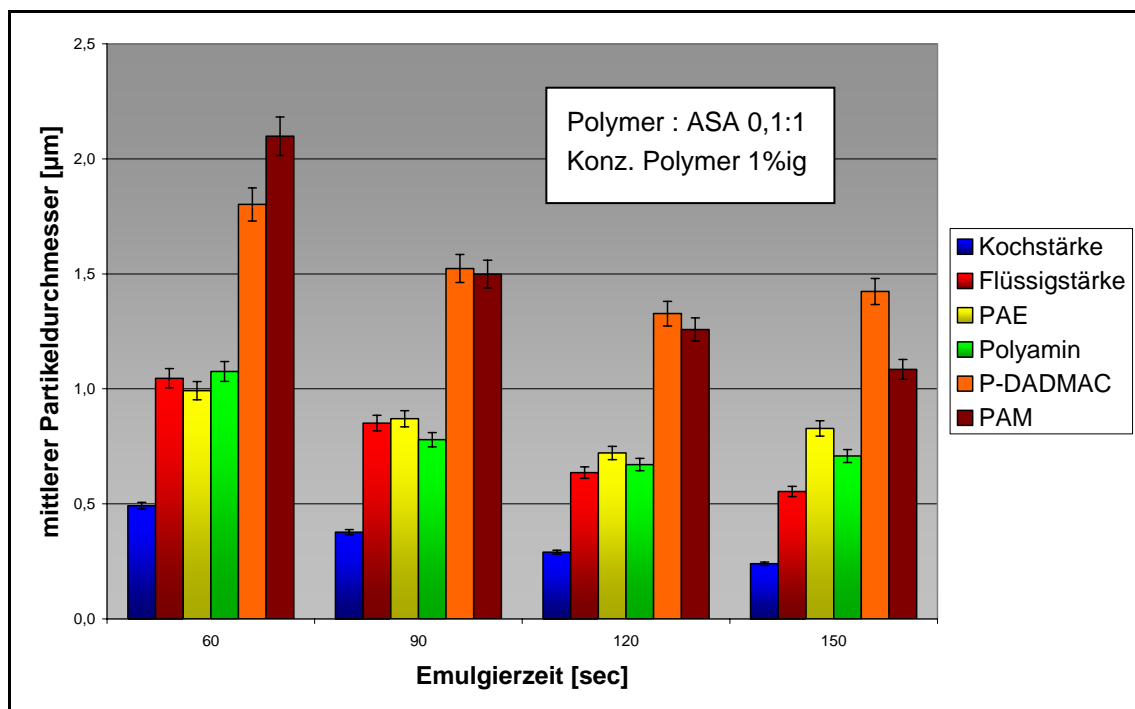


Abbildung 2: Einfluss des Schutzkolloids auf die Partikelgröße

Zusätzlich wurde auch die Verwendung alternativer Produkte zur Emulgierung von ASA untersucht. Nur mit dem verwendeten Guar (Galaktomannan) war es nicht möglich, eine ASA-Emulsion mit ausreichend kleinen Partikeln zu erzeugen. Interessant ist auch der Einsatz von Mikro- und Nanopartikeln zur Emulgierung von ASA. Die Verwendung von so genannten partikelstabilisierten ASA-Emulsionen ist ein neuer Trend in der Papierindustrie und hier wurde gezeigt, dass sowohl mit Bentonit als auch mit Kieselsäure eine gute Emulgierung von ASA möglich ist und bereits nach kurzen Emulgierzeiten sehr kleine Partikel erreicht werden können.

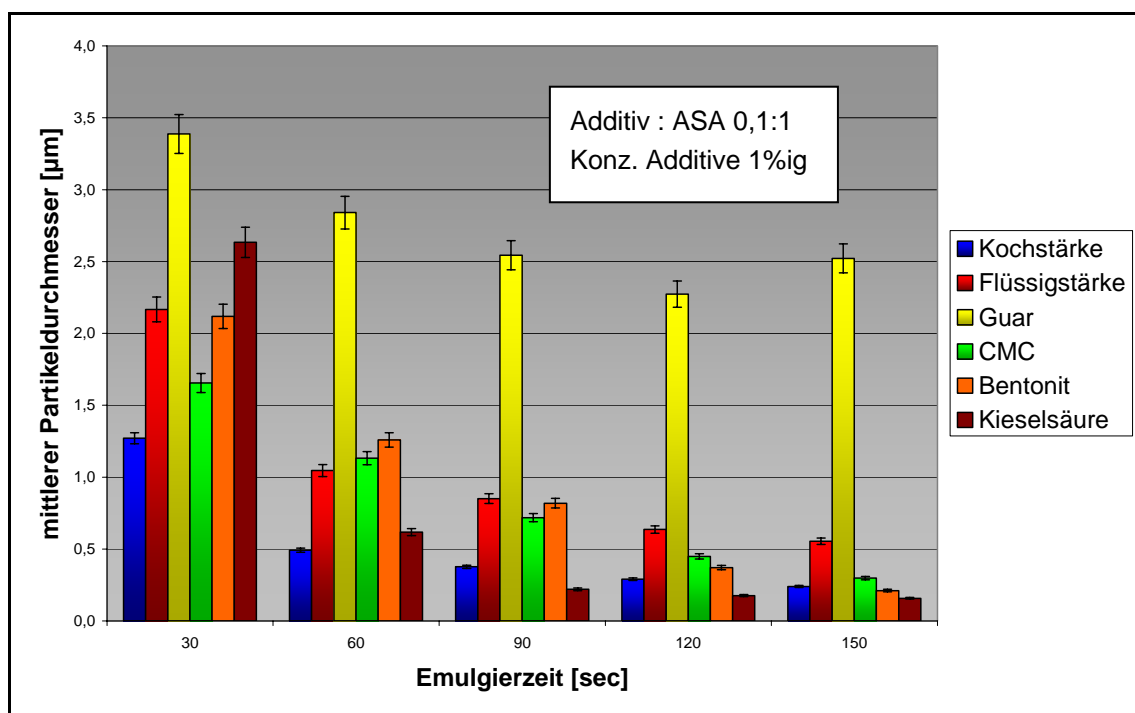


Abbildung 3: Einfluss alternativer Produkte auf die Partikelgröße

In Abbildung 4 ist der Einfluss des verwendeten Emulgators, bei einer Dosierung von 0,5 % bezogen auf ASA, auf die Partikelgröße dargestellt. Hier zeichnen sich besonders die ethoxylierten Alkohole als gute Emulgatoren für ASA aus. Die Sulfonsäureprodukte und das PO/EO-Blockpolymer zeigen eine vergleichsweise schlechte Unterstützung der ASA-Emulgierung. Vor allem bei der Naphthalinsulfonsäure ist kein Unterschied zur Emulgierung ohne Emulgator zu erkennen.

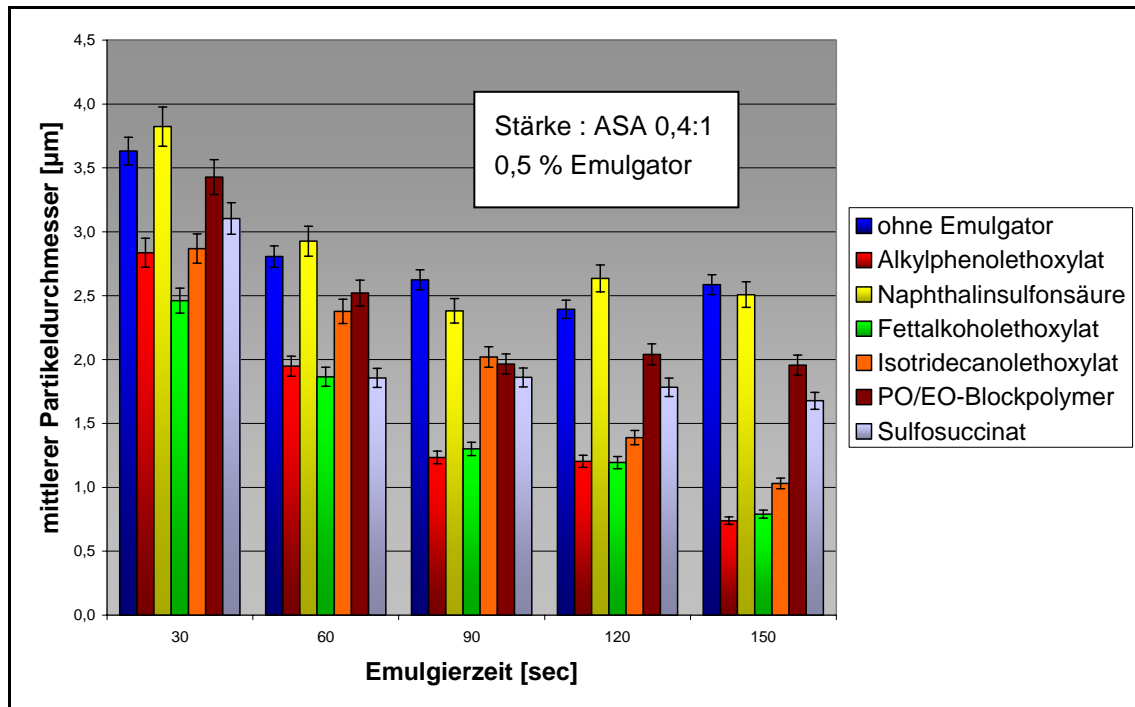


Abbildung 4: Einfluss des Emulgators auf die Partikelgröße

Alle folgenden Untersuchungen wurden mit der Flüssigstärke durchgeführt, da diese trotz der höheren Emulgierzeit einige Vorteile in der Anwendung gegenüber Kochstärke zeigte. Auf den Vergleich zwischen Kochstärke und Flüssigstärke wird ausführlicher in Kapitel 4.2 eingegangen.

Abbildung 5 zeigt den Einfluss des Stärke zu ASA Verhältnisses auf die Partikelgröße. Um die Versuche mit einer konstanten ASA-Konzentration und mit einem konstanten Emulgiervolumen durchführen zu können, musste die Stärkekonzentration geändert werden. Es ist zu erkennen, dass mit 30 – 50 % Flüssigstärke bei einer Stärkekonzentration von 3 – 5 % die besten Ergebnisse bezüglich der Partikelgröße erzielt werden können. Während bei 30 – 50 % Stärke bezogen auf ASA D_{50} und D_{90} -Werte von 1 µm bzw. 2,3 µm erreicht werden, steigen die Werte bei 10 % oder 100 % Stärke auf ca. 1,8 µm bzw. 3,8 µm an. Bei Stärkekonzentrationen von kleiner als 3 % wird vermutet, dass die Viskosität der Stärkelösung nicht mehr groß genug ist, um einen ausreichenden Energieeintrag in die Emulsion zu gewährleisten. Währenddessen bei zu hohen Stärkemengen der Anteil des Schutzkolloides zu hoch ist, und sich das ASA wieder schwieriger emulgieren lässt.

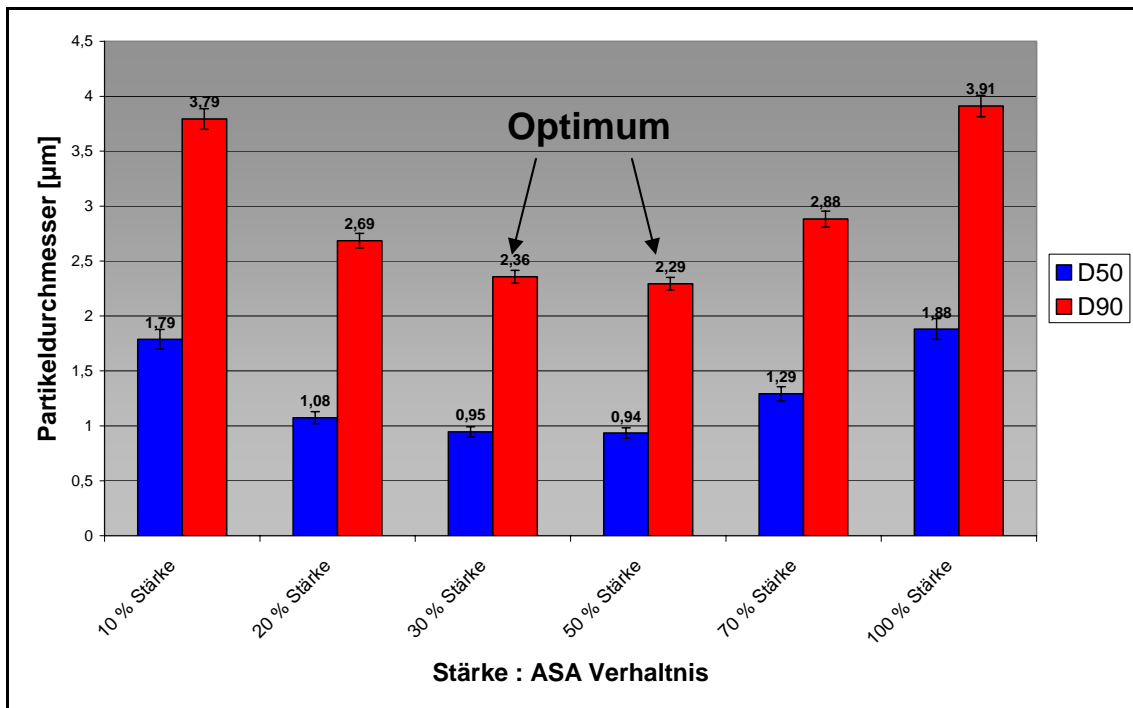


Abbildung 5: Einfluss der Stärkemenge und Konzentration auf die Partikelgröße

In Abbildung 6 ist der Einfluss der ASA-Konzentration auf die Partikelgröße dargestellt. Demzufolge hat eine Erhöhung der ASA-Konzentration bei der Emulgierung einen sehr negativen Effekt auf die resultierende Partikelgröße. Besonders bei hohen ASA-Konzentrationen ist nahezu keine sinnvolle Emulgierung möglich. Dieser Effekt ist bei höheren Emulgierzeiten stark ausgeprägt. Damit ist die ASA-Konzentration neben der Emulgierzeit der Faktor, mit dem größten Einfluss auf die Partikelgröße.

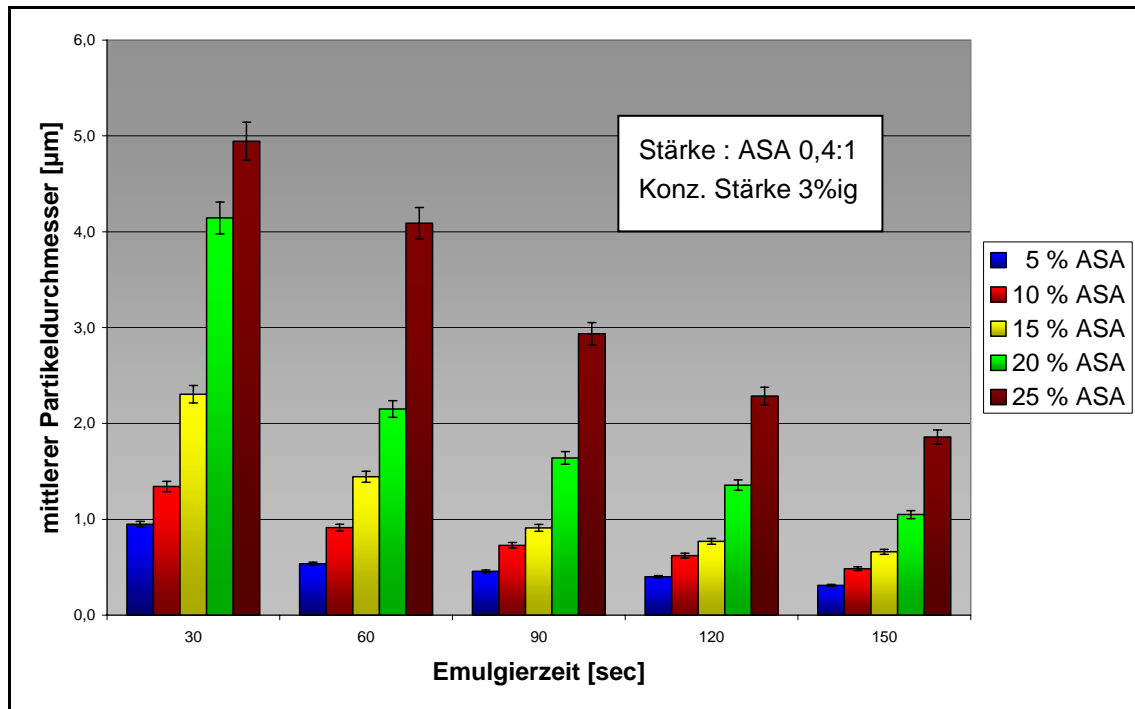


Abbildung 6: Einfluss der ASA-Konzentration auf die Partikelgröße

In Abbildung 7 ist die erreichbare Partikelgröße in Abhängigkeit von der Stärketemperatur dargestellt. Dazu wurde die Stärkelösung auf einem Magnetrührer erwärmt und anschließend zur Emulgierung zusammen mit dem ASA in den Rührbehälter des Mixers überführt. Es konnte festgestellt werden, dass auch die Temperatur ein Faktor ist, mit dem sich die Partikelgröße einstellen bzw. optimieren lässt. Eine Erhöhung der Temperatur bei der Emulgierung führt zu kleineren ASA-Partikeln. Das ASA wird durch die erhöhte Temperatur „aufgeweicht“ und lässt sich einfacher emulgieren. Dieser Effekt scheint zudem einen größeren Einfluss als die Viskosität zu haben, die sich bekanntlich mit steigender Temperatur erniedrigt und somit einen negativen Einfluss auf die Partikelgröße haben könnte.

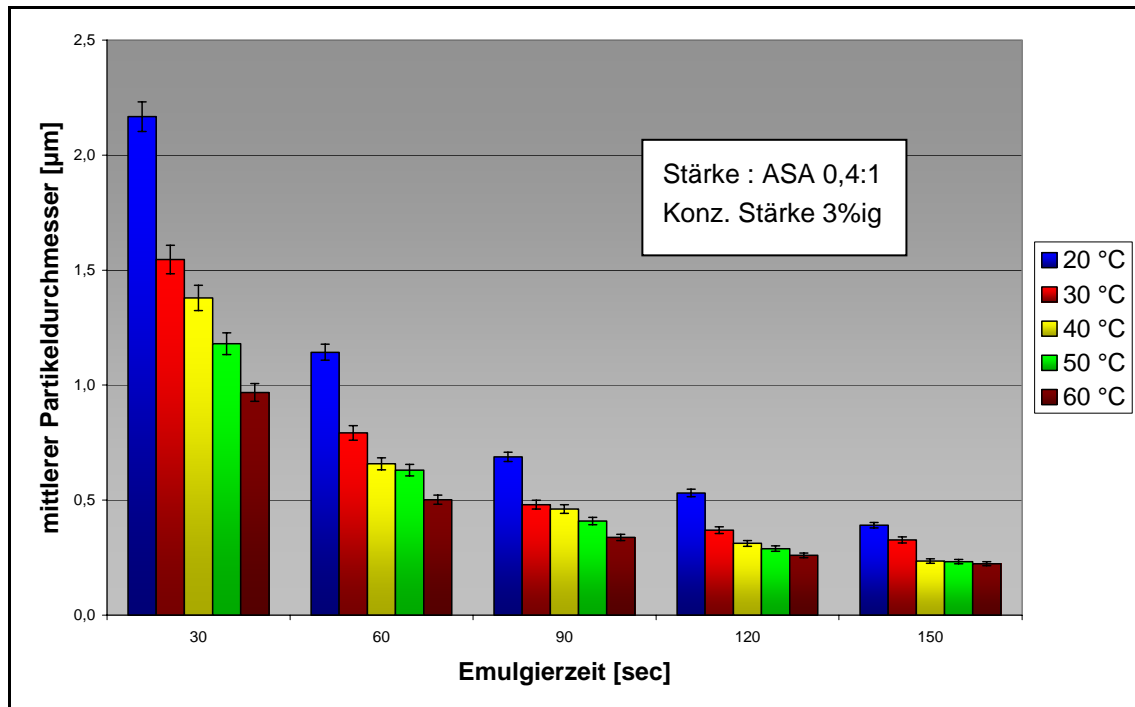


Abbildung 7: Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße

Natürlich war hierbei nicht auszuschließen, dass durch die hohen Scherkräfte bei der Emulgierung eine weitere Erwärmung durch Reibung stattfand. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich somit auf den Beginn der Emulgierung. Nach der Emulgierung lagen die Temperaturen im Durchschnitt um 10-15 °C höher.

Zwar konnten bereits durch die Untersuchung verschiedener Schutzkolloide erste Hinweise auf den Einfluss des Molekulargewichtes und der Kationenaktivität gewonnen werden, allerdings wurden diese nicht definiert an einer Substanzklasse untersucht. Daher sollen im Folgenden Ergebnisse gezeigt werden, die an fünf definiert synthetisierten Polyacrylamiden durchgeführt wurden. Bei der Synthetisierung wurde darauf geachtet, dass sowohl für das Molekulargewicht als auch für die Kationenaktivität drei Stufen eingestellt wurden, die in dem relevanten Bereich variieren („niedrig“, „mittel“ und „hoch“). In Abbildung 8 ist der Einfluss dieser Polyacrylamide auf den mittleren Partikeldurchmesser dargestellt. Vor allem bei niedrigen Emulgierzeiten ist zu erkennen, dass Polyacrylamide mit höheren Molekulargewichten die Emulgierung deutlich erschweren. Dieser Effekt nivelliert

sich allerdings mit zunehmenden Emulgierzeiten. Bei der Kationenaktivität ist kein signifikanter Einfluss auf die Partikelgröße festzustellen.

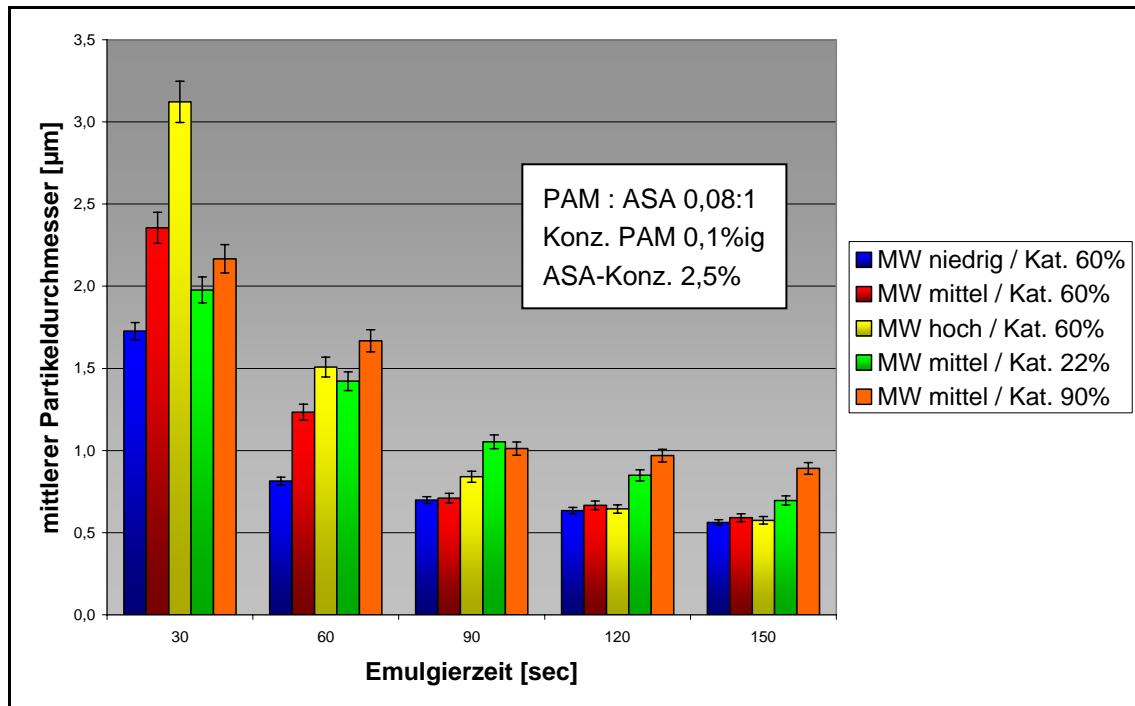


Abbildung 8: Einfluss des Molekulargewichtes und der Kationenaktivität auf die Partikelgröße

Neben der Vielfalt an Parametern bei der Emulgierung ist auch entscheidend, welcher ASA-Typ verwendet wird. Zur Untersuchung dieser Thematik wurden fünf gängige ASA-Produkte ausgewählt und bei ansonsten konstanten Bedingungen emulgiert und verglichen. Die ausgewählten Produkte unterscheiden sich im Wesentlichen in Bezug auf den C16 / C18 Anteil und der Verwendung von Emulgatoren. Beim fünften Produkt handelt sich um ein so genanntes „low shear Produkt“ oder „Instant-ASA“. Bei diesem Produkt ist besonders viel Emulgator enthalten, weshalb sich dieser Typ sogar in reinem Wasser emulgieren ließe. In Abbildung 9 ist der Vergleich der verschiedenen ASA-Typen dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede bei den verschiedenen ASA-Typen zu erkennen. Die beiden Produkte ohne Emulgator lassen sich nur sehr schwer emulgieren und selbst bei Emulgierzeiten von 2,5 Minuten wird keine mittlere Partikelgröße unter 1,5 µm erreicht. Das reine C18 Produkt ist noch schwieriger zu emulgieren als die C16 / C18 Mischung, was auf den hydrophoberen Charakter zurückzuführen ist. Die beiden

Produkte mit Emulgator sind deutlich einfacher zu emulgieren und es wird bereits nach 1,5 Minuten Emulgierzeit ein Partikeldurchmesser von unter 1 µm erreicht. Hier gibt es allerdings keinen Unterschied zwischen dem C18-Typ und der C16 / C18 Mischung. Wie zu erwarten war, lässt sich das Instant-ASA mit Abstand am leichtesten emulgieren. Hier wird bereits nach einer Emulgierzeit von 30 Sekunden der minimale Partikeldurchmesser von 0,5 – 0,6 µm erreicht. Auch durch weiteres Erhöhen der Emulgierzeit, verbessert sich der mittlere Partikeldurchmesser nur noch unwesentlich.

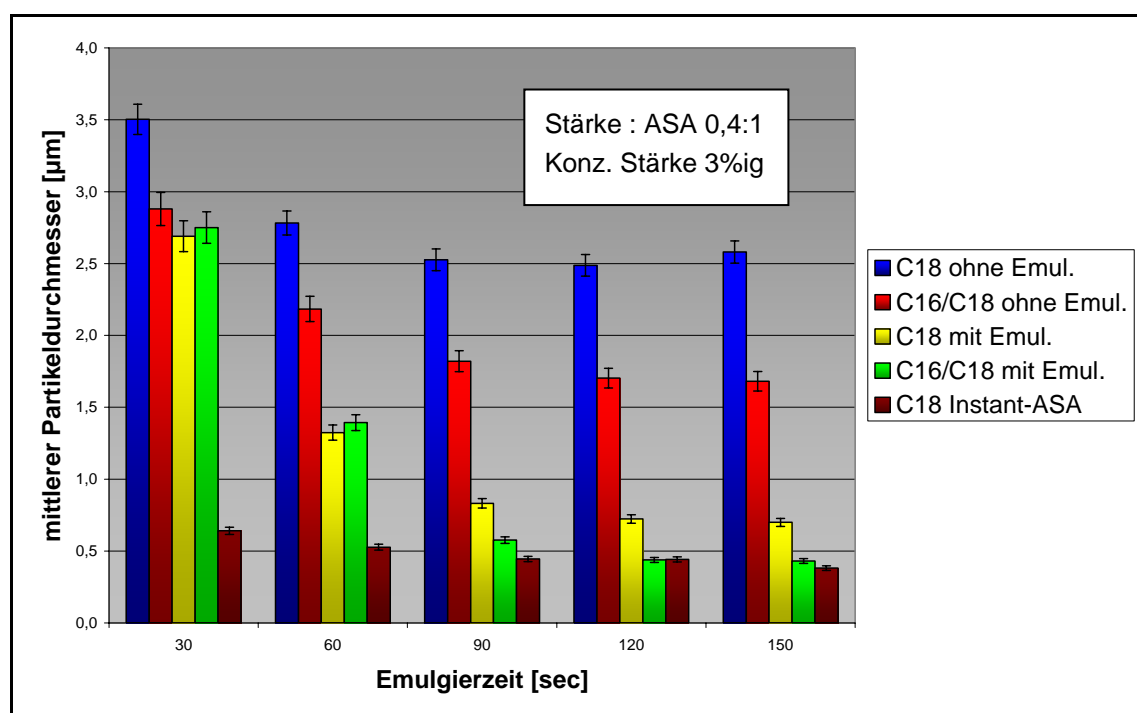


Abbildung 9: Einfluss des ASA-Typs auf die Partikelgröße

Sehr interessant ist sicherlich die Untersuchung dieser ASA-Typen bezüglich der Leimungswirkung. Denn besonders grenzflächenaktive Substanzen, die in Emulgatoren vorhanden sind, können die Leimungswirkung stark beeinträchtigen. Die Kunst ist es, einen Emulgator zu finden, der eine möglichst leichte Emulgierung ermöglicht, aber die Leimungswirkung nicht zu stark beeinflusst.

Die folgende Tabelle soll abschließend die untersuchten Einflussfaktoren auf die Partikelgröße zusammenfassen und verdeutlichen, dass es eine Vielzahl von

Möglichkeiten gibt, die Partikelgröße bei der Emulgierung zu verändern und zu optimieren.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Einflussfaktoren auf die Partikelgröße

Parameter	Einfluss (bei Erhöhung)
Emulgierzeit [1 - 3 min]	++
Scherkräfte [8000 - 20000 U/min]	++
Konzentration ASA-Emulsion [5 - 25 %]	---
Viskosität Stärke [50 - 1000 mPas]	+
Molekulargewicht PAM [2 – 10 x10 ⁶]	-
Temperatur [20 - 60 °C]	+
Verhältnis Stärke : ASA [0,1:1 - 1:1]	- / + / -
C16/C18-Anteil [60 - 95 % C18]	-
Emulgator [0 - 1 %]	+++

+++ stark positiver Einfluss 0 nahezu keinerlei Einfluss - negativer Einfluss

4.2 Einflüsse auf die Emulsionsstabilität

Neben der initialen Partikelgröße nach der Emulgierung, ist entscheidend, über welchen Zeitraum diese Partikelgröße stabil ist bzw. ab wann eine deutliche Agglomeration zu erkennen ist. Es hilft wenig, wenn durch eine gute Emulgierung sehr kleine Partikelgrößen erreicht werden, diese aber nur sehr kurze Zeit stabil sind. Zur Bestimmung der Emulsionsstabilität kann daher die Veränderung der Partikelgröße über einen bestimmten Zeitraum gemessen werden. Die Untersuchungen wurden in der Regel in einem Modellwasser mit 350 ppm Ca²⁺ (entspricht ca. 50 °dH), 1500 µS/cm Leitfähigkeit und bei pH 8 durchgeführt. Dadurch lässt sich bereits nach 30 Minuten ein deutlicher Unterschied in der Partikelgröße feststellen.

Die Stabilität einer Emulsion ist in großem Maße von der Art des verwendeten Schutzkolloids abhängig. In Abbildung 10 ist der Einfluss von zwei Stärketypen (Standard Kochstärke und Flüssigstärke) sowie von vier Polymeren auf die Stabilität der Emulsion dargestellt. Als Parameter zur Bewertung der Stabilität wurde der prozentuale Anteil an Partikeln kleiner als 2 µm gewählt. Die beste Stabilisierung der Emulsion kann durch Polyacrylamide erreicht werden. Diese Polymere haben ein vergleichsweise hohes Molekulargewicht und scheinen die ASA-Partikel vor allem sterisch daran zu hindern zu agglomerieren. Auch die beiden Stärken stabilisieren die Emulsion relativ gut, wobei ab ca. 20-25 Minuten eine stärkere Agglomeration als bei PAM stattfindet. Da die Flüssigstärke mit einer Ladungsdichte von ca. 1,2 meq/g stärker kationisch geladen ist als die Standard Stärke (0,5 meq/g), ist es plausibel, dass durch die Einbringung einer höheren kationischen Ladung, eine bessere elektrostatische Stabilisierung stattfindet. Allerdings scheint die kationische Ladung im Vergleich zum Molekulargewicht eine eher untergeordnete Rolle zu spielen, da beispielsweise beim hochkationischen Polyamin mit einer Ladungsdichte von 9,4 meq/g nahezu keine Stabilität gegeben ist und die Partikelgröße bereits nach wenigen Minuten stark abnimmt.

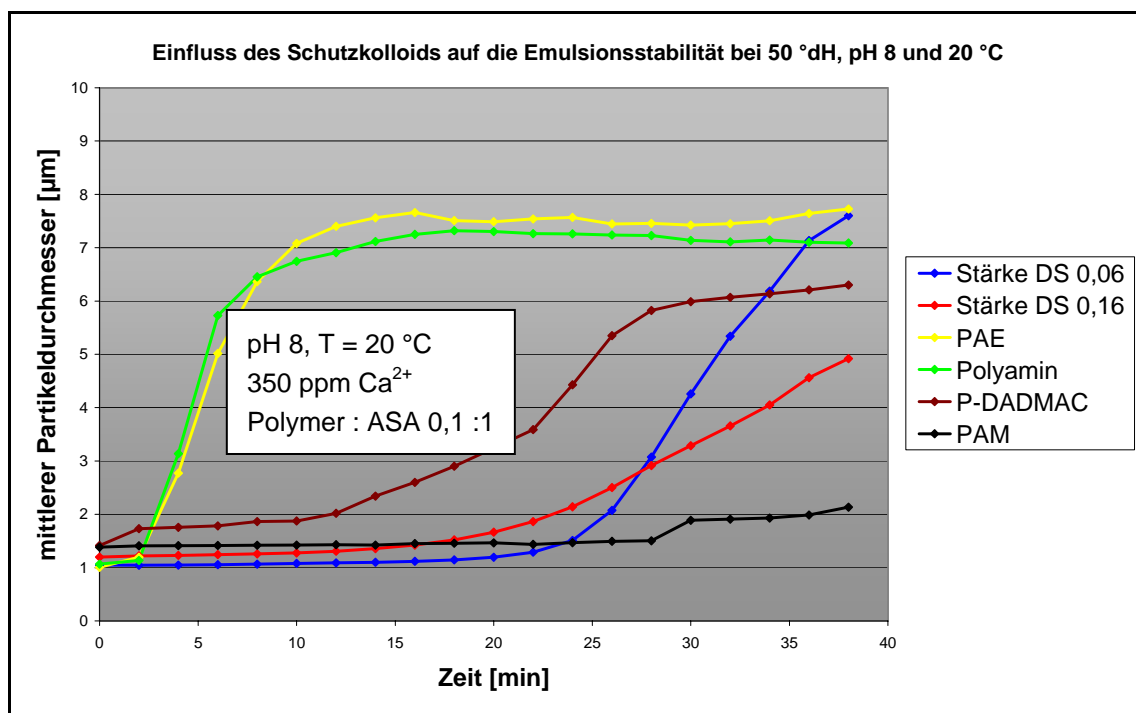


Abbildung 10: Einfluss des Schutzkolloids auf die Emulsionsstabilität

Somit stellen hochkationische Flüssigstärken bei der Emulgierung von ASA eine sehr gute Alternative zu den standardmäßig verwendeten Kochstärken dar. In der folgenden Abbildung sind zudem weitere Vor- aber auch Nachteile bei der Emulgierung mit Flüssigstärken und Kochstärken aufgeführt.

Kochstärke vs. Flüssigstärke

- Vorteile Flüssigstärke:
 - Einfache Aufbereitung (kein Kochen nötig)
 - Konstante Qualität
 - Besseres rheologisches Verhalten (keine Retrogradation)
 - Bessere Emulsionsstabilität (hochkationisch)
 - Höhere Reproduzierbarkeit
 - Praxis: Wegfall der Wärmetauscher (Kühlung Kochstärke)
- Vorteile Kochstärke:
 - Kürzere Emulgierung (niedrigere Temperatur)
 - Höhere Viskosität (kleinere Partikelgrößen)
 - Sehr lange haltbar (in Pulverform)

Abbildung 11: Vergleich von Kochstärke und Flüssigstärke bei der ASA-Emulgierung

In Abbildung 12 ist der Einfluss der bereits bezüglich Partikelgröße untersuchten Polyacrylamide auf die Stabilität gegen Agglomeration dargestellt. Aufgrund der sehr guten Stabilisierung von Polyacrylamiden, musste der pH-Wert bei diesen Versuchen auf 9 angehoben werden, da ansonsten nahezu keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Produkten erkennbar waren. Wie bereits vermutet, wird hier noch mal eindeutig an einer Produktklasse gezeigt, dass höhere Molekulargewichte einen Vorteil in der Stabilisierung einer ASA-Emulsion haben. Besonders bei dem PAM mit niedrigem Molekulargewicht (ca. $2 \cdot 10^6$ g/mol) ist eine deutlich verstärkte Agglomerationsneigung der ASA-Partikel zu erkennen. Zwischen mittlerem (ca. $7 \cdot 10^6$ g/mol) und hohem Molekulargewicht (ca. $13 \cdot 10^6$ g/mol) gibt es nur noch einen vergleichsweise kleinen Unterschied in der Stabilität. Erstaunlich ist allerdings, dass

die kationische Ladungsdichte der untersuchten PAM (bei gleichem Molekulargewicht von ca. $7 \cdot 10^6$ g/mol) einen negativen Effekt auf die Emulsionsstabilität zeigt. Dies wird besonders bei dem PAM mit einer Kationenaktivität von 90% deutlich, dass trotz des mittleren Molekulargewichtes eine ähnliche Stabilität wie das Produkt mit niedrigem Molekulargewicht zeigt.

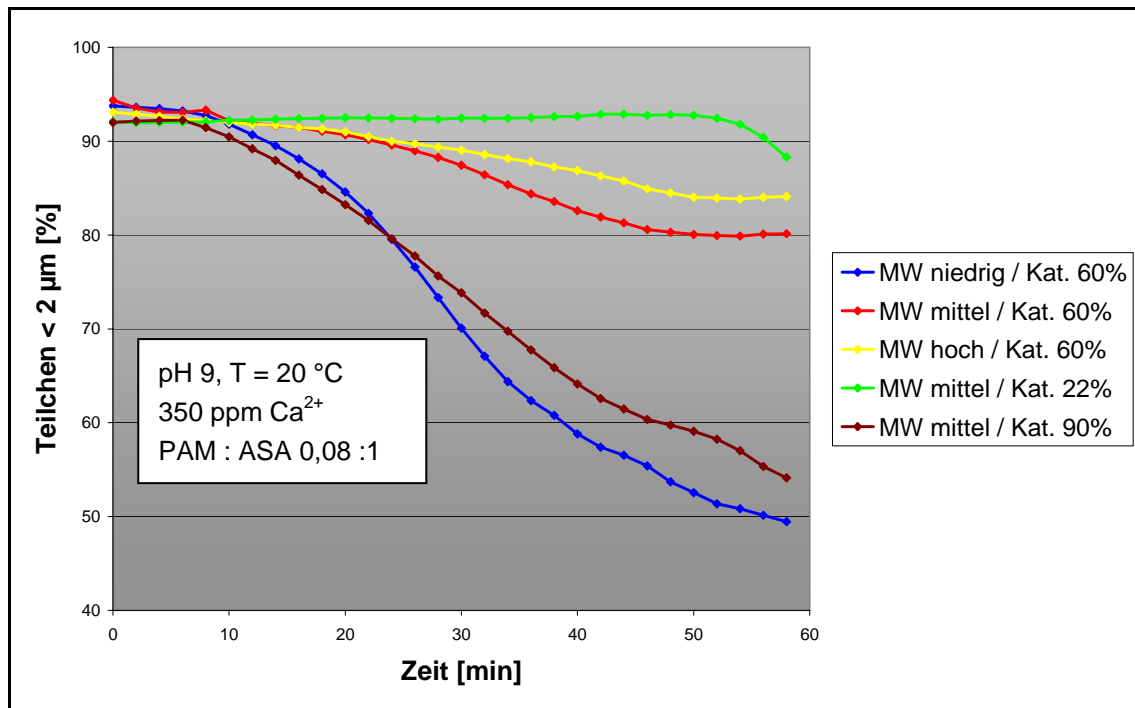


Abbildung 12: Einfluss des Molekulargewichtes und der Kationenaktivität auf die Emulsionsstabilität

Eine Möglichkeit die Agglomerationsneigung der ASA-Teilchen zu vermindern, ist die Erhöhung des Einsatzes an Schutzkolloid. Abbildung 13 zeigt den Einfluss des Stärke zu ASA Verhältnisses auf die Emulsionsstabilität. Es ist gut zu erkennen, dass mit steigendem Stärkeanteil die Emulsion besser stabilisiert werden kann. Bereits mit 20 % Stärke bezogen auf ASA, kann die Emulsion gut stabilisiert werden, wenn in Betracht gezogen wird, dass die initiale Partikelgröße hier noch deutlich niedriger als bei 30 und 50 % Stärke bezogen auf ASA ist. Lediglich bei einem Stärkeanteil von 10 % gibt es eine überproportional starke Agglomeration der Partikel. Die optimale Wahl liegt im Bereich von 20 bis maximal 50 % Stärke bezogen auf ASA, da eine weitere Erhöhung des Stärkeanteils nur noch eine geringe Verbesserung der Stabilität mit sich bringt.

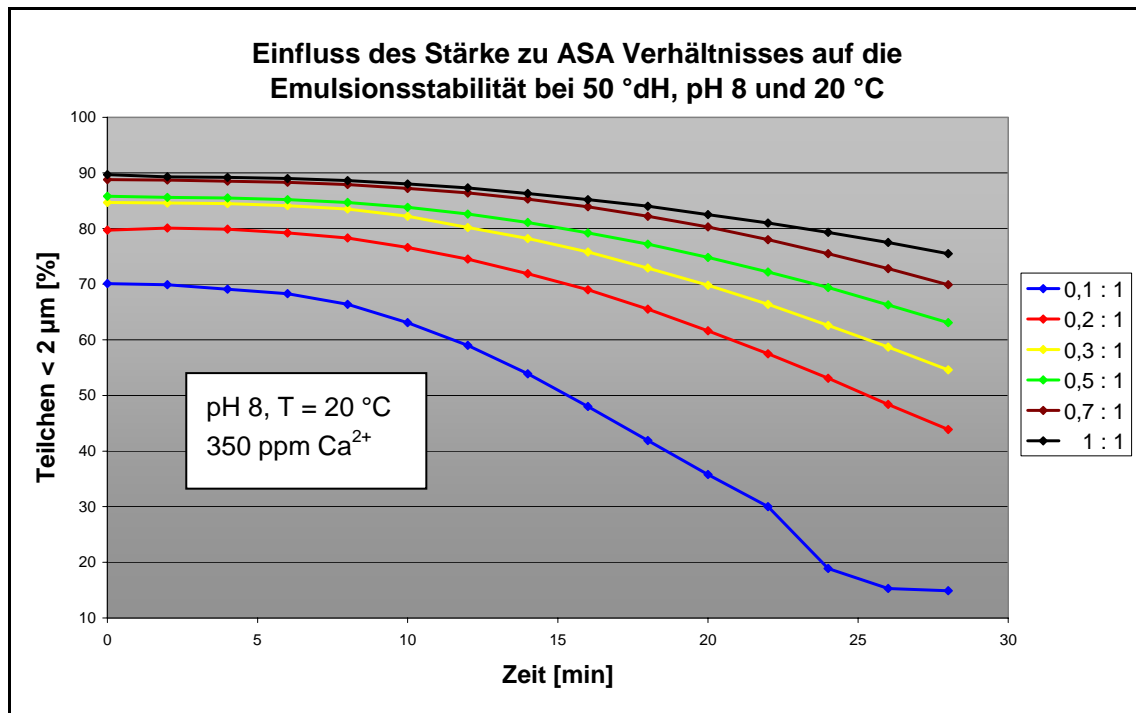


Abbildung 13: Einfluss des Stärke zu ASA Verhältnisses auf die Emulsionsstabilität

In der nächsten Abbildung ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Emulsionsstabilität dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ab einem pH-Wert von größer 7 die Emulsion beginnt, sehr stark zu agglomerieren. Insbesondere höhere pH-Werte begünstigen die Bildung von Calciumsalzen der Alkenylbernsteinsäure (Ca-Succinat) und führen zu einer schnelleren Hydrolyse. Dies macht sich in einem Anstieg der Partikelgröße bemerkbar.

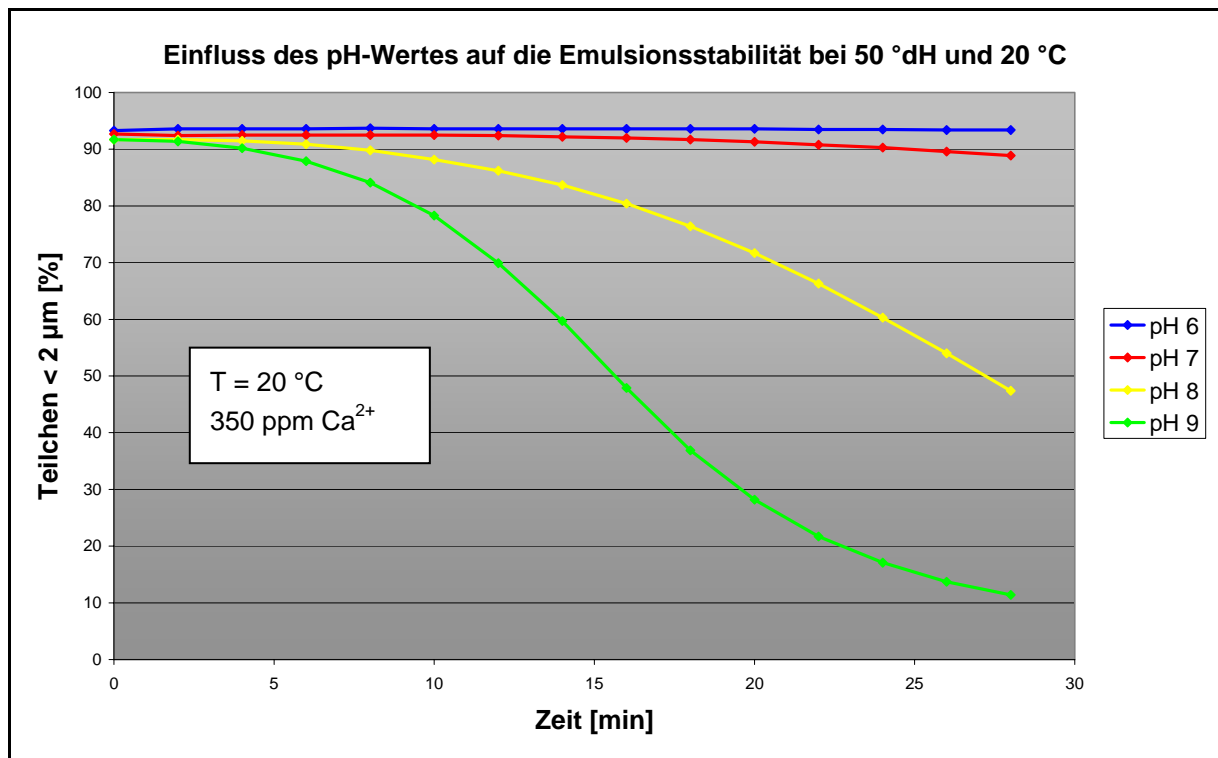


Abbildung 14: Einfluss des pH-Wertes auf die Emulsionsstabilität bei 50 °dH

In weiteren Versuchen wurde untersucht, welchen Einfluss einzelne Ionen auf die Agglomerationsneigung von ASA-Emulsionen haben. In Abbildung 15 ist der Einfluss von 6 verschiedenen Salzen (bei gleicher molarer Konzentration des Kations) auf die Emulsionsstabilität dargestellt. Bei den ersten vier Salzen mit einwertigen Kationen (Natrium und Kalium) findet lediglich eine relativ schwache Agglomeration der ASA-Partikel statt. Der Anteil von Partikeln kleiner 2 μm fällt von 90 % auf ca. 70 - 75 %. Zudem zeigen die verschiedenen Anionen, wie Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat keinerlei Einfluss auf die Agglomerationsneigung. Bei den zweiwertigen Kationen findet bei Calciumchlorid eine sehr starke Agglomeration der ASA-Teilchen statt, während beim Magnesiumchlorid nahezu keine Verschlechterung der Partikelgröße zu sehen ist. Dies muss darauf schließen lassen, dass lediglich das Calciumsalz der Alkenylbernsteinsäure eine erhöhte Tendenz zur Bildung von Agglomeraten zeigt. Auch die Bildung von Ablagerungen ist somit hauptsächlich auf die Anwesenheit von Calciumionen zurückzuführen. Der Grund für dieses Verhalten liegt sicherlich in der unterschiedlichen Löslichkeit der sich bildenden Salze der Alkenylbernsteinsäure. Während das Natriumsalz noch wasserlöslich ist, verschlechtert sich die Löslichkeit

über das Magnesiumsalz bis beim Calciumsalz sogar eine Ausfällung stattfindet. Eine 0,1 M CaCl_2 -Lösung entspricht einer Wasserhärte von ca. 60 °dH.

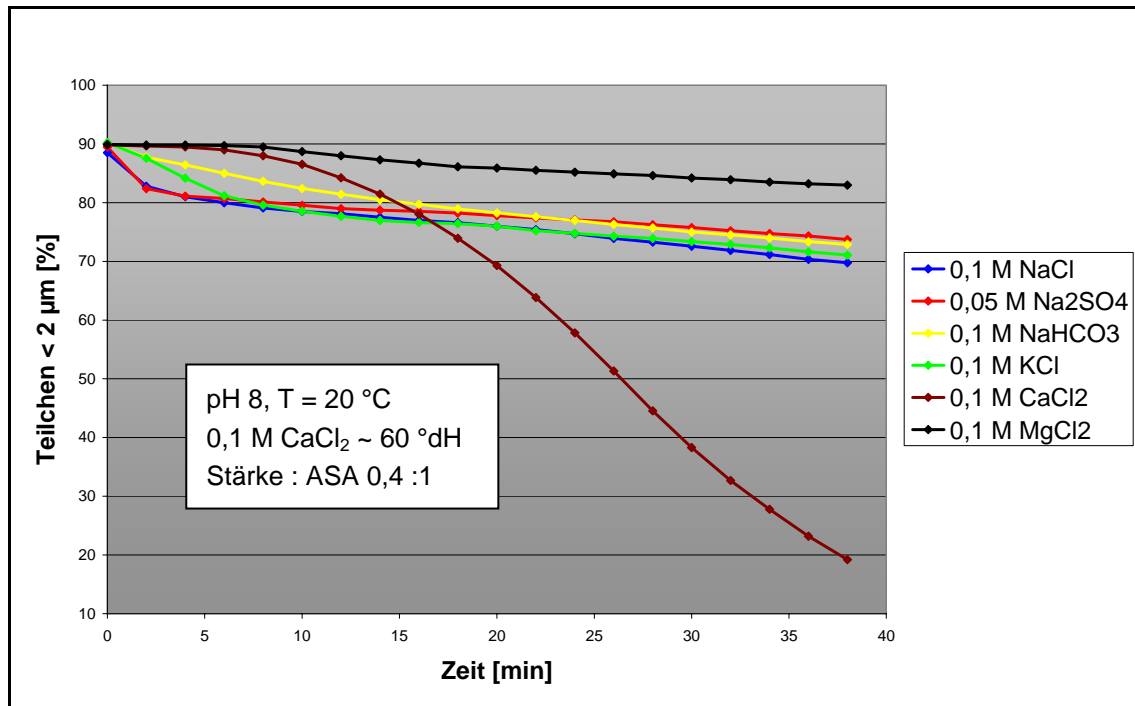


Abbildung 15: Einfluss der Ionen auf die Emulsionsstabilität

In Abbildung 16 ist der Einfluss von steigenden Temperaturen auf die Emulsionsstabilität dargestellt. Es ist deutliche zu erkennen, dass bereits Änderungen von 10 °C einen signifikanten Einfluss auf die Agglomeration der ASA-Partikel haben. Durch die höheren Temperaturen wird die Hydrolyse beschleunigt, die schließlich bei Anwesenheit von gelösten Ca^{2+} -Ionen zu einer Agglomeration der ASA-Teilchen führt.

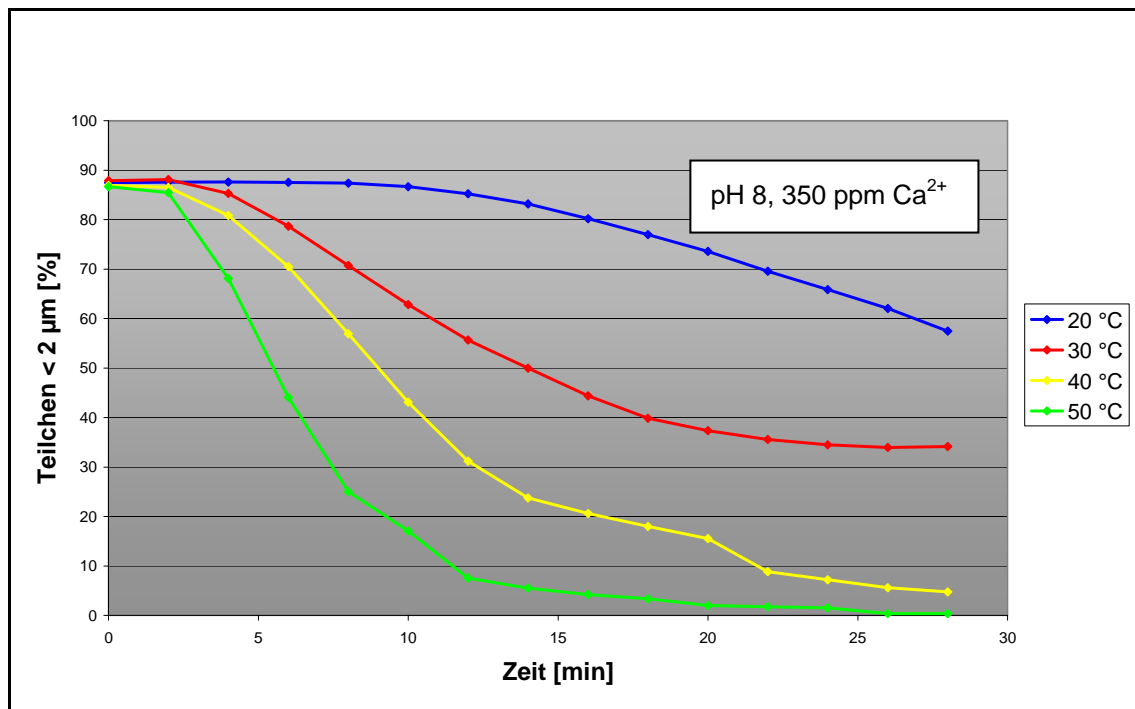


Abbildung 16: Einfluss der Temperatur auf die Emulsionsstabilität

In Tabelle 5 sind die untersuchten Einflussfaktoren auf die Stabilität der ASA-Emulsion zusammengefasst. Der Parameter der Emulsionsstabilität ist zudem sehr gut mit der Ablagerungsneigung des ASA zu vergleichen, die auch heute noch eine der größten Herausforderungen bei der Papierleimung mit ASA darstellt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Einflussfaktoren auf die Emulsionsstabilität

Parameter	Einfluss (bei Erhöhung)
Temperatur [20 - 50 °C]	- - -
pH-Wert [4 - 9]	- -
Ca ²⁺ -Konzentration [15 - 100 °dH]	- -
Kationische Ladung Stärke / Polymer	O / -
Molekulargewicht Polymer	+ +
Verhältnis Stärke : ASA [0,1:1 - 1:1]	+
Verdünnung ASA-Emulsion [0,05 - 5 %]	O / -

+ + + stark positiver Einfluss O nahezu keinerlei Einfluss - negativer Einfluss

4.3 Einflüsse auf die Hydrolyse

Das dritte wichtige Qualitätskriterium einer ASA-Emulsion ist die Hydrolysestabilität. Während bei der Messung der Emulsionsstabilität die Agglomerationsneigung bewertet wird, wird durch die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit die tatsächliche chemische Reaktion von ASA zur Bernsteinsäure (ASA-Säure) erfasst. Zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit wurde der Verbrauch an 0,1 M Natronlauge gemessen (siehe 3.4).

Im Folgenden sollen die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Hydrolysestabilität diskutiert und dabei auf mögliche Unterschiede im Vergleich zu den Messungen der Emulsionsstabilität eingegangen werden.

Abbildung 17 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Hydrolysegeschwindigkeit des ASA. Wie zu erwarten war, verläuft die Hydrolyse mit steigender Temperatur schneller. Allerdings verläuft die Steigerung der Hydrolyserate bei 10 °C Temperaturschritten nicht linear. Von 20 - 40 °C ist der Anstieg der Hydrolysegeschwindigkeit relativ gering, während bei Temperaturen von 50 bis 70 °C die Hydrolyse überproportional schnell verläuft. Der Effekt, dass bei 70 °C die Hydrolyse bereits bei ca. 60 % aufzuhören scheint, ist dadurch zu erklären, dass bereits durch die Probenvorbereitung (Emulgierung und Erhitzung auf die entsprechende Temperatur) ein großer Teil des ASA hydrolysiert wurde. Trotzdem bleibt die Tendenz des Temperatureinflusses auf die Hydrolyse klar zu erkennen. Somit sind vor allem hohe Temperaturen (über 50 °C) für die Handhabung von ASA sehr problematisch, da hier bereits nach 10 - 15 Minuten ein großer Teil des ASA hydrolysiert ist.

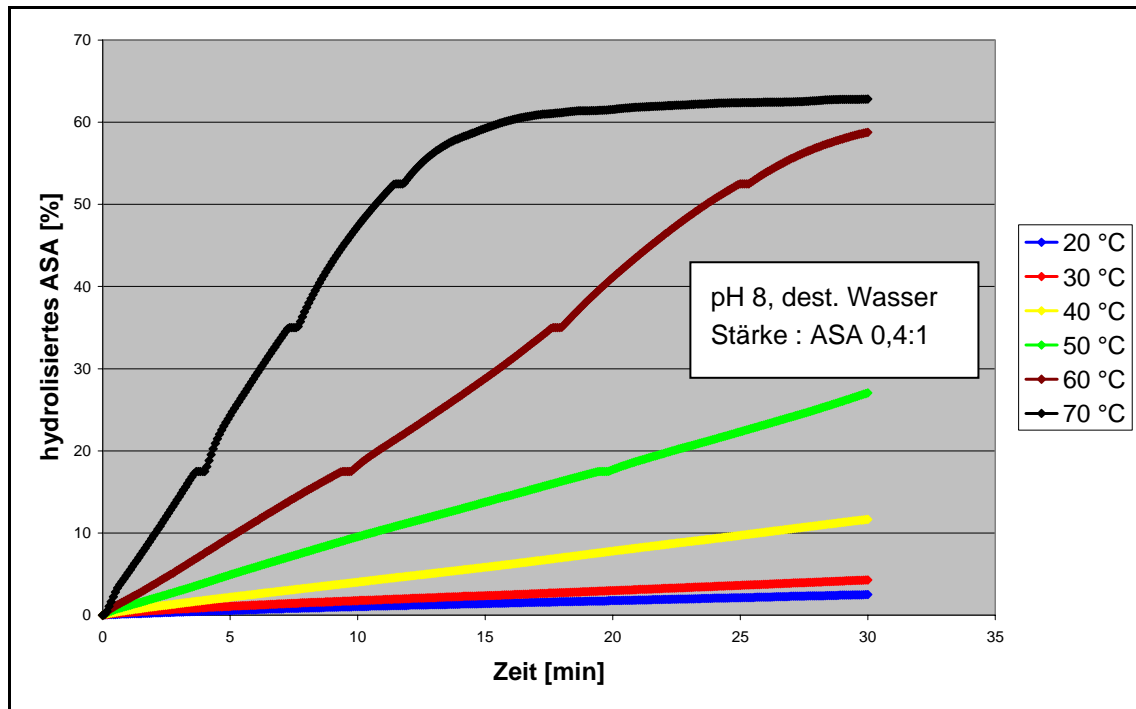


Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse

In Abbildung 18 wird der exponentielle Zusammenhang von Temperatur und Hydrolyse noch einmal verdeutlicht. Dieser musste bereits nach 10 Minuten dargestellt werden, da ab ca. 12 Minuten die ASA-Emulsion bei 70 °C bereits in den Bereich der vollständigen Hydrolyse und damit asymptotisch verlaufenden Kurve gelangt.

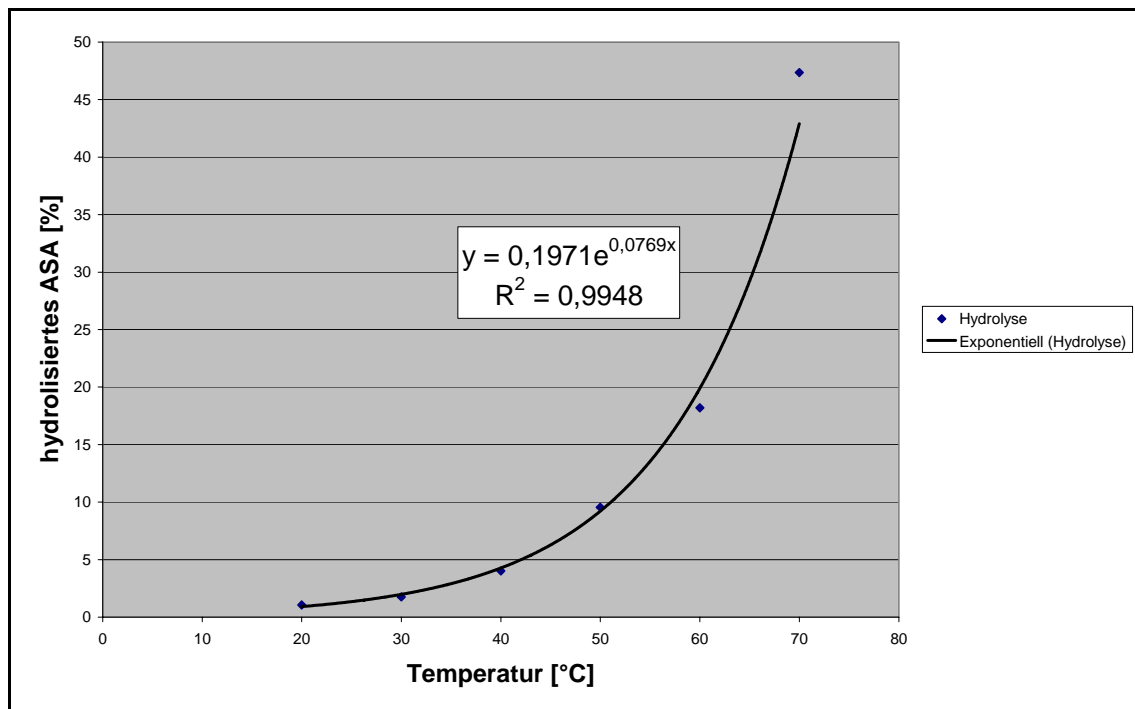


Abbildung 18: Zusammenhang von Temperatur und Hydrolyse nach 10 Minuten

In Abbildung 19 ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse dargestellt. Dieser stellt sich ebenfalls, wie aus der Literatur bekannt, dar. Mit steigenden pH-Werten nimmt auch die Hydrolyse des ASA zu. Bei niedrigen pH-Werten von 5 - 6 findet noch nahezu keine Reaktion statt. Erst ab pH-Werten von 7 - 8 beginnt das ASA merklich zu hydrolysieren. Ab pH-Werten von über 8 wird, ähnlich wie beim Einfluss höherer Temperaturen, die Hydrolyse überproportional stark beschleunigt. Daher sollte der pH-Wert bei der ASA-Leimung so niedrig wie möglich gehalten werden. Zwar gibt es hier bedingt durch die neutrale Fahrweise und vorwiegende Nutzung von Calciumcarbonat als Füllstoff eine Grenze bei pH 6,5, aber es sollte darauf geachtet werden, dass der pH-Wert nicht zu weit über 7 liegt, was zudem in Kombination mit hoher Wasserhärte die Bildung von Ablagerungen stark erhöht.

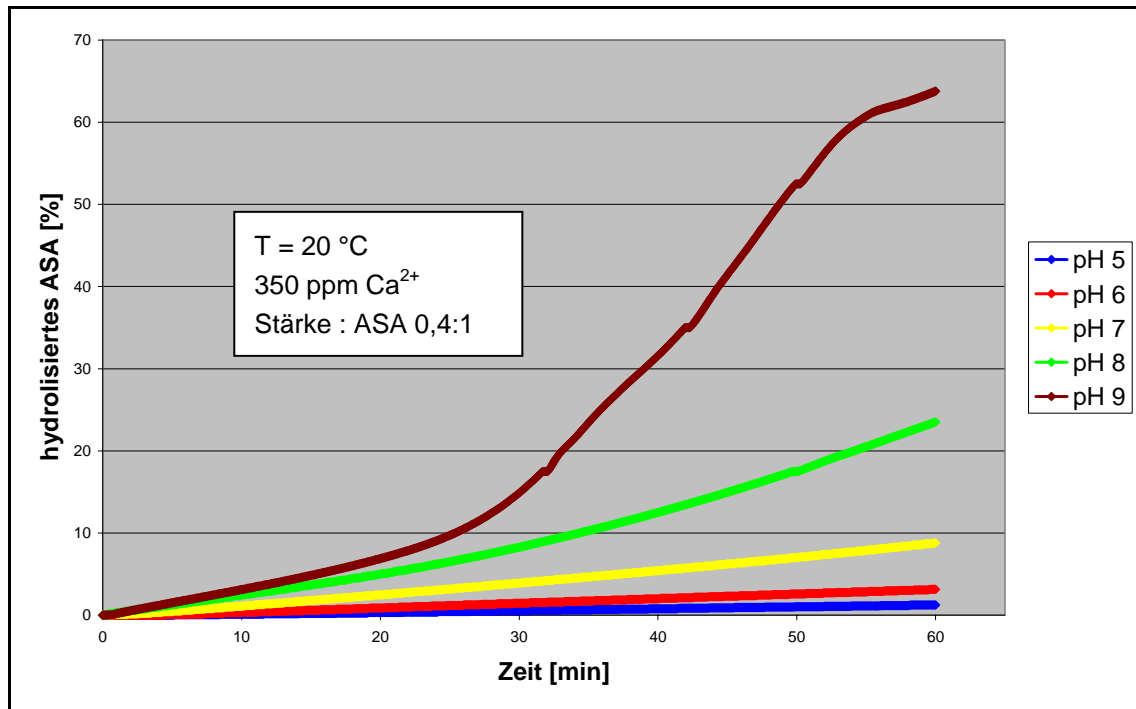


Abbildung 19: Einfluss des pH-Wertes auf die Hydrolyse

Wie bei der Temperatur wurde auch hier der Zusammenhang des pH-Wertes und der Hydrolyse als Funktion dargestellt. Die Abhängigkeit der Hydrolyse vom pH-Wert konnte mit nahezu exakt e^x bestimmt werden. Da der pH-Wert als $-\log [H^+]$ definiert ist, bedeutet dies, dass die Hydrolyse linear von der Konzentration an H^+ -Ionen abhängig ist.

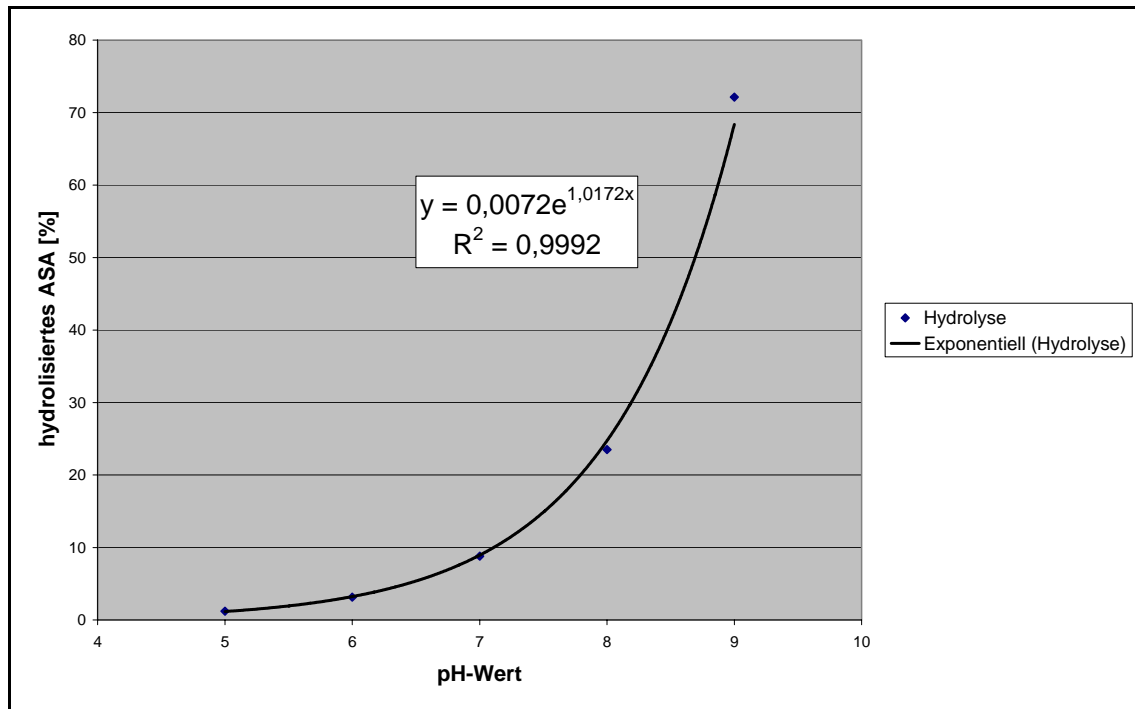


Abbildung 20: Zusammenhang von pH-Wert und Hydrolyse nach 60 Minuten

Für die Bildung von Ablagerungen ist vor allem das Calciumsalz des ASA (Ca-Succinat) verantwortlich. Daher sollte untersucht werden, welchen Einfluss eine erhöhte Wasserhärte (eingestellt mit CaCl_2) auf die Hydrolyse des ASA hat. In Abbildung 21 ist zu erkennen, dass sich die Hydrolyserate des ASA mit steigender Wasserhärte deutlich erhöht. Zudem wird bei sehr hohen Wasserhärten von 100 - 150 °dH der Verlauf der Reaktion mit zunehmender Zeit beschleunigt und steigt stärker als linear an.

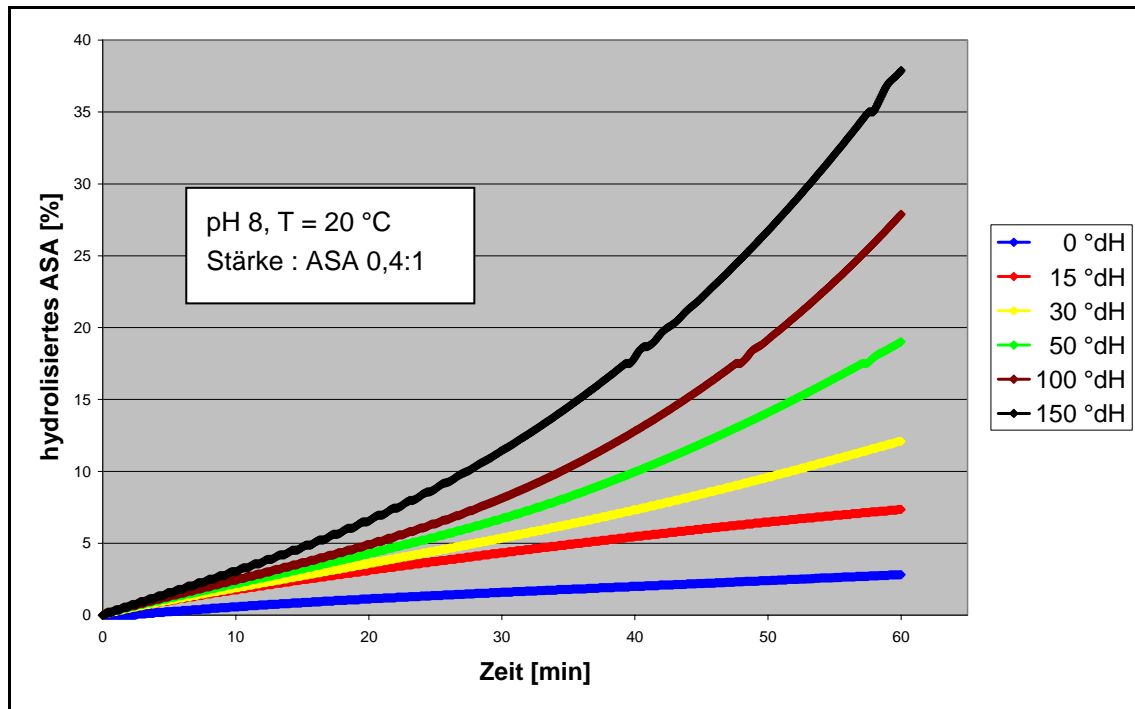


Abbildung 21: Einfluss der Wasserhärte auf die Hydrolyse

Um festzustellen, ob es noch weitere Ionen gibt, die die Hydrolyse des ASA beschleunigen, wurde die Hydrolysegeschwindigkeit auch in Abhängigkeit von verschiedenen Salzen untersucht. Abbildung 22 zeigt, dass neben den Calciumionen, auch Magnesiumionen die Hydrolyse deutlich beschleunigen. Hier ist die Geschwindigkeit sogar noch höher als beim Calcium. Die einwertigen, aber auch die dreiwertigen Kationen (AlCl_3) zeigen nahezu keine Tendenz, die Hydrolyse des ASA zu fördern. Auch die untersuchten Anionen (Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat) haben keinen signifikanten Einfluss auf die Hydrolyserate des ASA.

In weiteren Versuchen (nicht in der Abbildung), wurde belegt, dass andere zweiwertige Ionen (Barium und Strontium) ebenfalls die Hydrolyse des ASA im Vergleich zu ein- und dreiwertigen Kationen deutlich beschleunigen. Allerdings haben diese Ionen nahezu keine Praxisrelevanz bei der Papierherstellung.

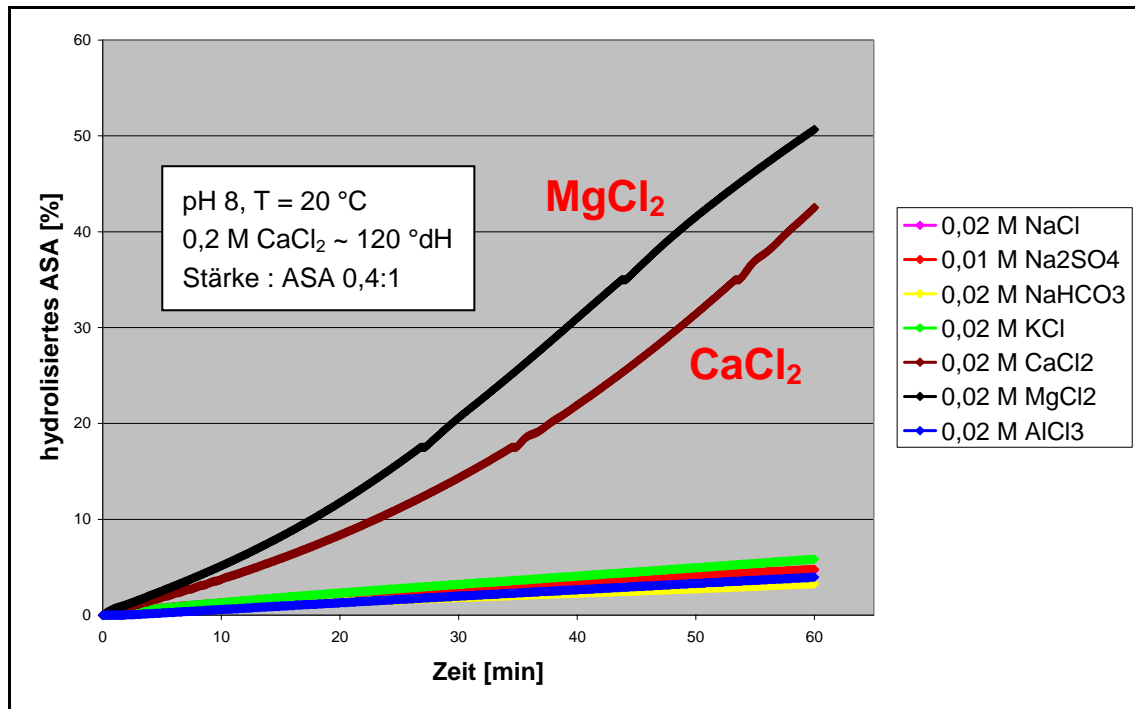


Abbildung 22: Einfluss verschiedener Salze auf die Hydrolyse

Bei vielen Untersuchungen zur Hydrolysestabilität oder Ablagerungsneigung von unterschiedlichen Schutzkolloiden wird der Parameter Partikelgröße oft nicht erwähnt bzw. vernachlässigt. Allerdings zeigt Abbildung 23, dass die Partikelgröße einen sehr großen Einfluss auf die Hydrolyserate des ASA hat. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt linear mit kleiner werdenden ASA-Partikeln an. Daher ist es sehr wichtig, beim Vergleich unterschiedlicher Schutzkolloide stets Emulsionen mit gleicher Partikelgröße zu vergleichen. Sonst besteht die Gefahr, vermeintlich hydrolysestabilere Schutzkolloide nur als solche zu definieren, weil sie bei ansonsten gleicher Emulgierung größere ASA-Partikel liefern (vgl. Abbildung 2). Daher sollte bei zukünftigen Arbeit darauf geachtet werden, dass grundsätzlich die Partikelgröße miterfasst und ausgewertet wird.

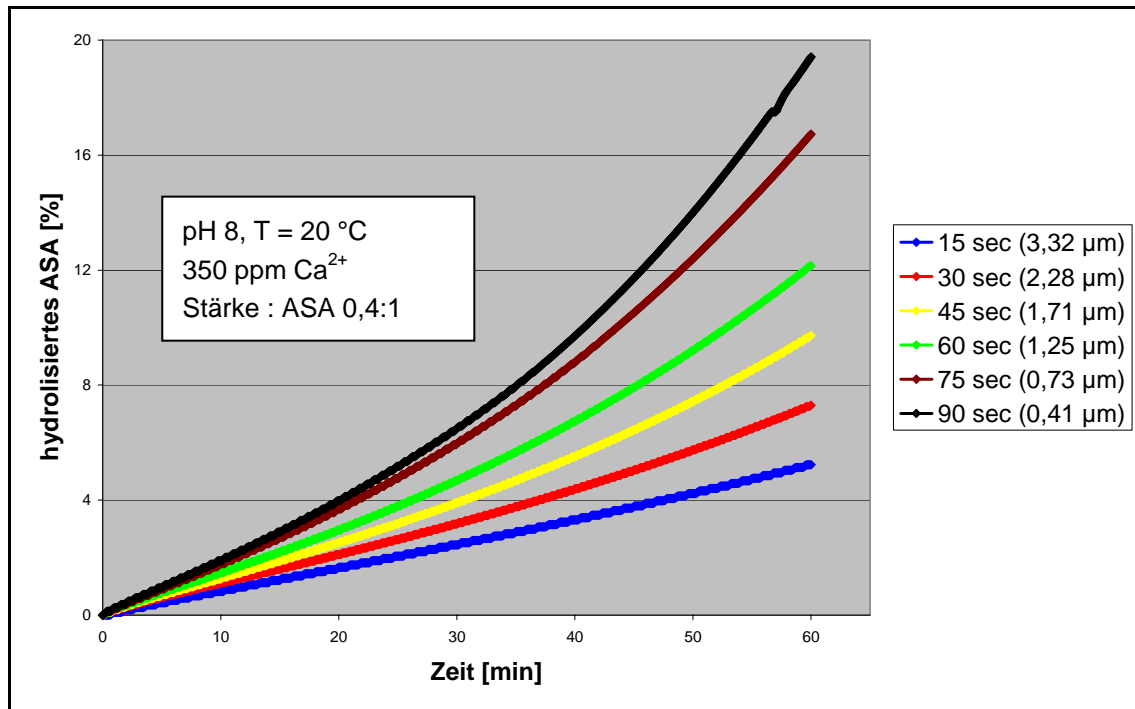


Abbildung 23: Einfluss der initialen Partikelgröße auf die Hydrolyse

In Abbildung 24 ist der Vergleich von unterschiedlichen Schutzkolloiden bezüglich ihrer Hydrolysestabilität dargestellt. Der mittlere Partikeldurchmesser betrug bei allen Proben ca. 1 µm und wurde durch unterschiedliche Emulgierzeiten eingestellt. Neben den Stärken, zeigen vor allem das Polyacrylamid und das Polyamid-Epichlordhydrin-Harz eine gute Hydrolysestabilität. Hier wird die Hydrolyse mit zunehmender Zeit immer mehr verzögert. Vermutlich findet hier durch die höheren Molekulargewichte (insbesondere beim PAM) eine gute sterische Stabilisierung der ASA-Teilchen statt. Die hochkationischen, aber dafür niedermolekularen Polymere (Polyamin, P-DADMAC) zeigen eine unerwartet schlechte Hydrolysestabilität. Beim Polyamin sind beispielsweise bereits nach 5 Minuten ca. 20 % des ASA unter den angegebenen Bedingungen hydrolysiert.

In Abbildung 25 sind noch weitere Schutzkolloide für die ASA-Emulgierung dargestellt. Hier beträgt mit Ausnahme vom Guar (2,5 µm) der Partikeldurchmesser ebenfalls 1 µm. Auch Bentonit und Kieselsäure zeigen noch eine vergleichsweise gute Hydrolysestabilität. Beim Guar würde die Hydrolyse bei einer Partikelgröße von 1 µm sehr wahrscheinlich deutlich schneller verlaufen, womit keine gute Hydrolysestabilität vorhanden wäre.

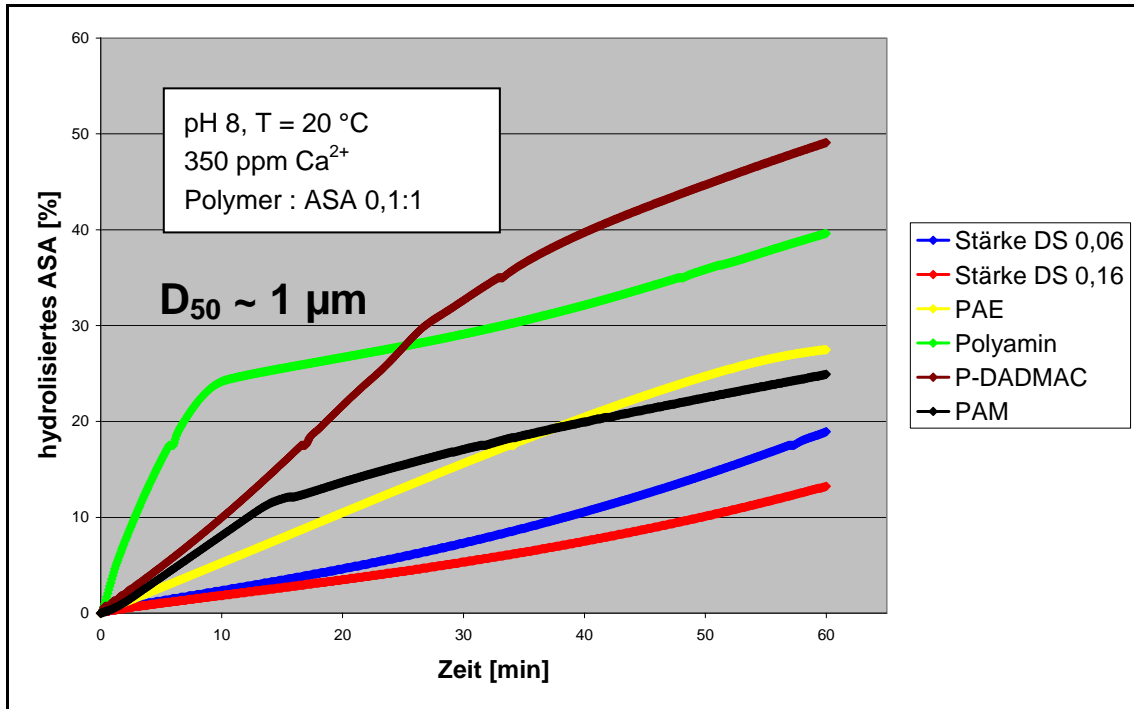


Abbildung 24: Einfluss verschiedener Schutzkolloide auf die Hydrolyse

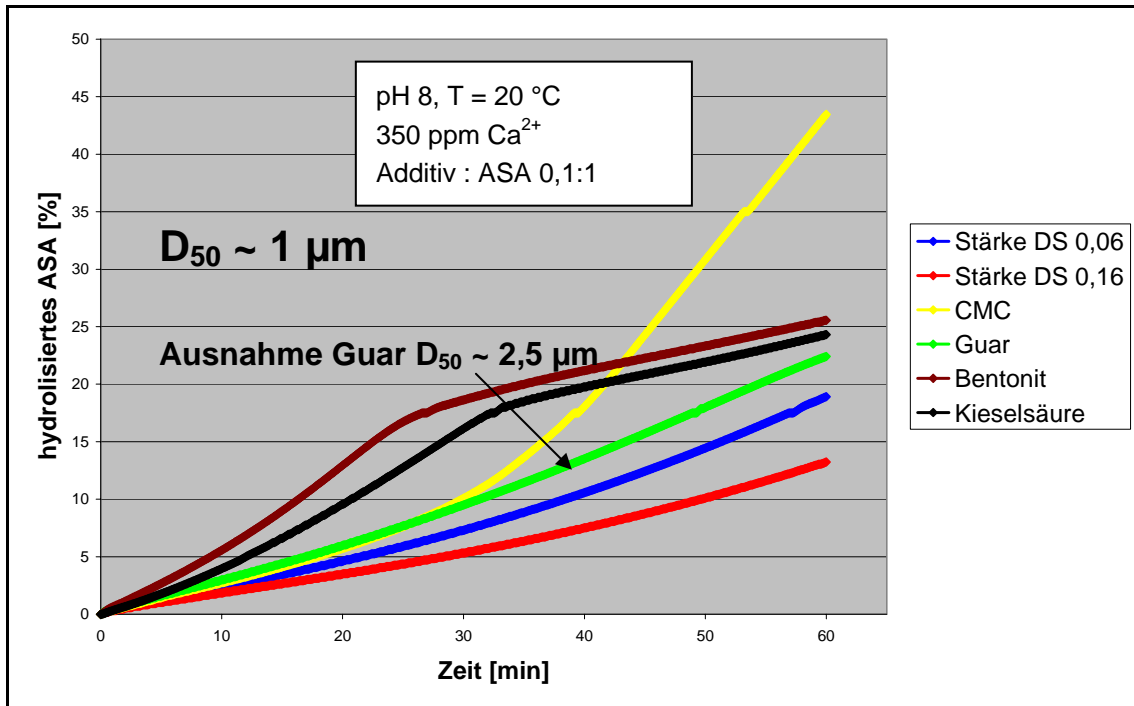


Abbildung 25: Einfluss weiterer Schutzkolloide auf die Hydrolyse

In Tabelle 6 sind abschließend die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Hydrolyse zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammenfassung der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Hydrolyse

Parameter	Einfluss (bei Erhöhung)
Temperatur [20 - 70 °C]	- - -
pH-Wert [4 - 9]	- -
Ca ²⁺ / Mg ²⁺ -Konzentration [0 - 1000 ppm]	- -
Kationische Ladung Stärke / Polymer	O / -
Molekulargewicht Polymer	+
Verhältnis Stärke : ASA [0,1:1 - 1:1]	O / +
Initiale Partikelgröße [0,5 - 3 µm]	- -

+ + + stark positiver Einfluss O nahezu keinerlei Einfluss - negativer Einfluss

4.4 Schlussbetrachtung

Als wichtiger Punkt dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass selbst durch kleine Änderungen des pH-Wertes (0,5 -1 Einheit) oder der Temperatur (5 - 10 °C) die Handhabung von ASA deutlich verbessert werden kann. Insbesondere pH-Werte über 7,5 und Temperaturen über 50 °C haben einen überproportional negativen Effekt auf die Hydrolyse und somit Ablagerungsneigung des ASA. Um Ablagerungen zu vermeiden, sollte vor allem die Ca²⁺-Konzentration so niedrig wie möglich sein und Aluminiumprodukte (PAC, PAN) verwendet werden. Wenn aber die Hydrolyse und Ablagerungen kontrolliert werden können, hat ASA deutliche Vorteile gegenüber dem heute noch überwiegend eingesetzten AKD.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Wurzburg, O.B. und Mazzarella, E.D. 1963.
- [2] Roberts, J.C.; Jaycock, M.J. und Meredew, C.J.: *Factors affecting the hydrolytic stability of alkenyl succinic anhydride (ASA) sizes in EUCEPA Symposium, Chemistry in Papermaking*. 1998, ATICELCA; EUCEPA(Hrsg.): Florence.
- [3] Wasser, R.B. und Brinen, J.S.: *Effect of hydrolyzed ASA on sizing in calcium carbonate-filled paper*. Tappi Journal, 1998, 81 (7): S. 139-144.
- [4] Wasser, R.B.: *The reactivity of Alkenyl Succinic Anhydride*. Journal of Pulp and Paper Science, 1987, 13 (1): S. J29-J32.
- [5] Savolainen, R.: *The effects of temperature, pH and alkalinity on ASA sizing in alkaline papermaking*, in *Tappi Papermakers Conference*. 1996.
- [6] Gess, C.M.: *Carboxylic acids (including hydrolyzed ASA) in neutral/alkaline papermaking and the potential for deposits*, in *Tappi Papermakers Conference*. 1994.
- [7] Penniman, J.G., Reichlin, M.S.: *Eine neue alkalische Leimung mit Alkenyl-Bernsteinsäure-Anhydrid*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 1988, 116 (16): S. 665-666.
- [8] Patton, P.A.: *Starches for ASA sizing*, in *TAPPI Papermakers Conference*. 1992.
- [9] Chen, G.C.I. und Woodward, T.W.: *Optimizing the emulsification and sizing of alkenyl succinic anhydride*. Tappi Journal, 1986, 69 (8): S. 95-97.
- [10] Gliese, T.: *Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) als Leimungsmittel*. Internationale Papierwirtschaft, 2003, 9/2003: S. 42-46.
- [11] Gess, J.M. und Rende, D.S.: *Alkenyl Succinic Anhydride (ASA)*. Tappi Journal, 2005, 4 (9): S. 25-30.
- [12] Bähr, E.: *Leimung mit System – ASA*. Wochenblatt für Papierfabrikation, 2001, 129 (17): S. 1112-1116.
- [13] Zhmud, B.; Seppänen, R. und Tiberg, F.: *Hydrolysis and sizing action of cellulose-reactive sizes*, in *Advances in Internal and Surface Sizing of Paper and Board. Pira Conference*. 2001: Prague.
- [14] Koskela, J.P.; Hormi, O.E.O.; Roberts, J.C. und Peng, G.: *The use of nonionic galactomannan polysaccharides for stabilisation of ASA emulsions* Appita Journal, 2003, 56 (3): S. 213-217.

- [15] Lee, H.L.; Kim, J.S. und Youn, H.J.: *Improvement of ASA sizing efficiency using hydrophobically modified and acid-hydrolyzed starches*. Tappi Journal, 2004, 3 (12): S. 3-6.
- [16] Isogai, A. und Morimoto, S.: *Sizing performance and hydrolysis resistance of alkyl oleate succinic anhydrides*. Tappi Journal, 2004, 3 (7): S. 8-12.
- [17] Jaycock, M.J.; Meredew, C.J. und Roberts, J.C.: *Paper sizing composition containing alkenyl succinic anhydride with long storage life and good workability*. 2000, Raisio Chemicals UK: UK. S. 20 pp.
- [18] Dostie, D.R. und Nowicki, R.J.: *Alkenyl succinic anhydride size emulsion containing a natural gum for paper products*. 1998, ECC International Inc.: USA. S. 9 pp.
- [19] Farley, C.E.; Anderson, G. und Favors, K.D.: *Emulsifications of alkenylsuccinic anhydride size for paper and emulsifiers for use in their manufacture*. 2002, Georgia-Pacific Resins, Inc.: USA. S. 19 pp.
- [20] Lauzon, R.V.: *Sizing emulsion stabilized with cationic colloidal coacervate*. 2001, Hercules Inc.: USA. S. 83 pp.
- [21] Glover, D.E.: *Alkenylsuccinic anhydride sizing emulsions containing low and high molecular weight cationic polymers*. 1997, Buckman Laboratories International, Inc.: USA. S. 27 pp.
- [22] Farley, C.E.: *Use of alum to improve ASA sizing efficiency in alkaline paper*, in *TAPPI Papermakers Conference 1991*.
- [23] Hoffmann, J.: *Reaktivleimungssysteme Teil 2 – Alkenylbernsteinsäureanhydrid*, in *Münchner Papierseminar Leimung*. 2005, Prof. Dr. Stephan Kleemann: München.
- [24] Isogai, A.: *Retention behavior of alkenyl succinic anhydride size on handsheets* Sen i Gakkaishi, 2000, 56 (7): S. 328-333.
- [25] Isogai, A.; Nishiyama, M. und Onabe, F.: *Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking*. Sen i Gakkaishi, 1996, 52 (4): S. 195-201.
- [26] Tsunekawa, K.; Kasuga, K.; Tadaki, K. und Numoto, H.: *The development of new ASA sizing agent and that systematized* Japan Tappi Journal, 2007, 61 (2): S. 43-47.
- [27] Isogai, A.: *Special feature: Trends in studies of new chemicals for papermaking and in developing new products. Technological and research trends in paper sizing* Japanese Journal of Paper Technology, 2002, 45 (7): S. 1-7.

- [28] 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): S. 334-339.
- [29] Nishiyama, M.; Isogai, A. und Onabe, F.: *Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheets*. Sen i Gakkaishi 1996, 52 (4): S. 180-188.
- [30] Nishiyama, M.; Isogai, A. und Onabe, F.: *Roles of reactive alkenyl succinic anhydride (ASA) in paper sizing*. Sen i Gakkaishi, 1996, 52 (4): S. 189-194.
- [31] DIN ISO 13320-1: *Partikelgrößenanalyse - Laserbeugungsverfahren - Teil 1: Allgemeine Grundlagen*.