

## 1 Einleitung

Papiermachen hat mehr mit Chemie zu tun, als es zunächst den Anschein hat. Das gilt natürlich besonders für die Gewinnung des faserigen Rohmaterials, aber auch der vorwiegend mechanisch ablaufende Siebprozess braucht kräftige Unterstützung durch „chemische Heinzelmännchen“

Die Vorlesung „Papier- und Polymerchemie“ macht den/die Hörer/in mit den chemischen Aspekten der Papierherstellung vertraut. Dabei werden auch die Grundlagen der Polymerchemie behandelt, da einerseits Polymere in der Papierchemie eine bedeutende Rolle spielen, andererseits diese Stoffgruppe in den anderen Vorlesungen des Kurses Papiertechnologie nicht gesondert Beachtung findet.

Es geht also um Chemie, aber weniger um Chemie als Wissenschaft, als vielmehr um die praktischen Auswirkungen der chemischen Natur der eingesetzten Stoffe im Papierherstellungsprozess.

Erinnern Sie sich: Allgemein betrachtet ist Chemie die Lehre von Stoffen, u.z. von

- der Natur der Stoffe  
(Zusammensetzung und Struktur)
- der physikalischen Eigenschaften der Stoffe  
(z.B. Härte etc.)
- den Wechselwirkungen der Stoffe untereinander  
(Stoff A  $\leftrightarrow$  Stoff B)
- den Umwandlungen von Stoffen in andere  
(Stoff A + Stoff B  $\rightarrow$  Stoff C)

Dieser Vorlesungszyklus behandelt speziell die Papierchemie. Hier verstehen wir unter Papierchemie allerdings nicht das, was ein Chemiestudent meint, wenn er einen Versuch nicht im Labor sondern nur auf dem Papier durchführt (indem er von seinem Kommilitonen abschreibt).

Was ist also „Papierchemie“ wirklich?

Papierchemie ist das Fach, das sich mit Stoffen beschäftigt, aus denen und mit denen Papier gemacht wird, vorwiegend

- mit den Rohstoffen, die den Papierkörper bilden
- mit den Begleitstoffen der Rohstoffe (Verunreinigungen)
- mit funktionalen Additiven (für Festigkeit, Farbe etc.) mit denen Papier gemacht wird
- mit den Betriebsstoffen (vorzugsweise Wasser)
- mit den chemischen Hilfsmitteln (z.B. Entwässerungsmittel)
- mit den Wechselwirkungen dieser Stoffe
  - im Herstellungsprozess
  - im Endprodukt

- mit den Materialien der Produktionsanlage (z.B. Stählen und Polymer-Materialien)
- mit den Abfallstoffen

Chemie spielt natürlich nicht nur bei der Herstellung des Papiers eine wichtige Rolle, sondern auch bei dessen Weiterverarbeitung und Gebrauch.

Dabei denken wir beispielsweise an

- Kleben zur Herstellung von
  - Wellpappen
  - Verpackungen
- Klebebindung für Bücher und Broschüren
- Laminieren mit und ohne Haftvermittler
  - Verbinden von Papier mit Papier
  - Aufziehen von Kunststoff- oder Metall-Folien
- Beschichten
  - z.B. Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht auf Fotopapiere
- Imprägnieren
  - z.B. Tränken mit Kunstharzen zur Herstellung von Dekorpapieren
- Bedrucken
  - Zeitungs- (Buch-)druck
  - Tiefdruck
  - Offset-Druck
  - Ink-Jet-Druck
  - Elektrostatische Druckverfahren (Xerox)

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Arten von Stoffen, die bei der Papierherstellung benutzt werden. Es sind dies die Werkstoffe, aus denen Maschinen und Anlagen bestehen, Produktionshilfsstoffe, die Rohstoffe und Additive zur Papierherstellung, sowie andere Stoffe die man eigentlich nicht braucht, die man aber irgendwie in die Produktion einschleppt.

Die Vorlesung wird sich mit den rot eingerahmten Themen beschäftigen.

Tabelle 1: Arten von Stoffen bei der Papierherstellung. Rot umrandet sind die in der Vorlesung behandelten.

	Werkstoffe der Anlagen	Produktions-Hilfsstoffe	Rohstoffe des Papiers	Additive zur Papier-Herstellung	Begleitstoffe aus Rohstoffen und Additiven
Anorganische Materialien	Metalle z.B. Stähle Aluminium	Wasser Luft	Füllstoffe	Mikro- und Nano-partikel	Salze
Organische Materialien	Polymere	Waschmittel	Faserstoffe	Polymere	Störstoffe

Vorlesungsinhalt

Um ein System in die Vielfalt dieser Stoffe zu bringen betrachten wir ihren chemischen Aufbau.

### 1.1 Chemische Natur der betrachteten Stoffe

Dem chemischen Aufbau nach unterscheiden wir:

- Anorganische Stoffe (Verbindungen aller Elemente mit Ausnahme der meisten Kohlenstoffverbindungen)

Dabei handelt es sich um

- Salzartige Stoffe bzw. Ionenverbindungen (wasserlösliche Salze und weitgehend unlösliche Mineralien)
- Metalle
- Anorganische Polymere (überwiegend Gläser)
- Organische Stoffe (Verbindungen des Kohlenstoffs mit Ausnahme einfacher Verbindungen wie Carbonate, Carbide und salzartigen Cyanverbindungen)
  - Niedermolekulare Verbindungen
  - Makromolekulare Verbindungen

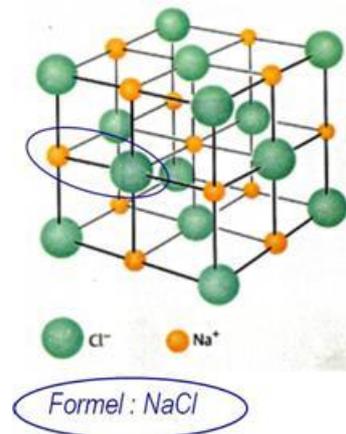
Einleitend wollen wir uns die wesentlichsten Merkmale der einzelnen Verbindungsklassen in Erinnerung rufen:

### 1.1.1 Salzartige Verbindungen

Die anorganischen Stoffe treten vor allem in Form von geladenen Teilchen, den Ionen, und deren Verbindungen, den Salzen, auf. Vor allem die in der Natur Gestein bildende Mineralien sind überwiegend salzartig aufgebaut.

Die Besonderheiten solcher salzartiger Verbindungen sind:

- Die Stoffe bauen sich aus positiv und negativ elektrisch geladenen Teilchen (Ionen) auf
  - Positiv geladen: Kationen (z.B.  $\text{Na}^{\oplus}$ ;  $\text{Ba}^{2\oplus}$ )
  - Negativ geladen: Anionen (z.B.  $\text{Cl}^{\ominus}$ ;  $\text{SO}_4^{2\ominus}$ )

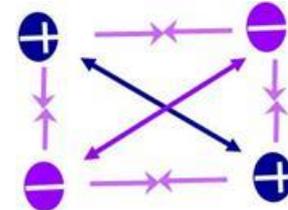


Geht es Ihnen auch so wie mir, dass Sie sich schwer merken können, welches die Kationen bzw. die Anionen sind? Hier eine Eselsbrücke zum Merken



der Bezeichnung:

- Die Ionen sind im Feststoff regelmäßig angeordnet (sie bilden ein Ionengitter)
- Kationen und Anionen wechseln sich ab, so dass jedes Kation von Anionen, jedes Anion von Kationen umgeben ist
- Die Gesamtzahl von positiven und negativen Ladungen ist gleich (elektroneutral), daher sind im Kristall des Calciumchlorids ( $\text{CaCl}_2$ ) doppelt so viele Chloridionen mit jeweils einer negativen Ladung als Calciumionen (mit jeweils zwei positiven Ladungen) enthalten
- Die Gitterstruktur (Kristallgittersymmetrie) hängt ab von
  - den Ladungszahlen (bestimmt die Zahl von angrenzenden Gegenionen)
  - den Ionenradien (bestimmt den Raumbedarf der jeweiligen Ionensorte)
- Salze sind mehr oder weniger gut löslich in Wasser. Um die Ionen bildet sich ein Hydratmantel, der die Ladung abschirmt und damit den Zusammenhalt der Ionen stört.
- Der Grad der Löslichkeit wird durch das „Löslichkeitsprodukt L“  $L = [\text{Anionen}] \cdot [\text{Kationen}]$  beschrieben ( $[\text{Ionen}] = \text{Konzentration von Ionen}$ )
- In Wasser gut löslich sind Salze, die ein großes Löslichkeitsprodukt aufweisen
- Unlösliche Verbindungen zeichnen sich durch ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt aus (z.B.  $10^{-20}$ )



Ionenkristalle halten durch die elektrostatische (Coulombsche) Anziehung gegennamig geladener Ionen zusammen. Diese nimmt mit steigender Entfernung ab. Durch die abwechselnde Anordnung positiver und negativer Ladungen sind in einem Kristall immer die ungleich geladenen einander näher als die gleich geladenen, daher überwiegt die Anziehung gegenüber der Abstoßung.

Bei Ionenverbindungen bezeichnet die chemische Formel (z.B. NaCl) nicht die atomare Zusammensetzung eines Moleküls, sondern nur den kleinsten sich wiederholenden Ausschnitt aus dem Kristall.

### 1.1.2 Wichtige Eigenschaften von Mineralien

Aus ihrem Aufbau aus Ionen ergeben sich die Schlüsseleigenschaften der Mineralien:

Durch die starken Ionenkräfte und die großen Ionenradien ist die Ionenlage fest am Ort fixiert. Sie schwingen je nach Temperatur mehr oder weniger hin und her, können aber ihre Plätze nicht wechseln. D.h. durch äußere Kräfte oder mäßige Temperatur lässt sich ein Kristall kaum deformieren. Er ist sehr formstabil. Bei starker Krafteinwirkung bricht er eher, als dass er sich verformt. Daraus folgt:

- Mineralien sind hart bis spröde.
- Sie schmelzen erst bei sehr hohen Temperaturen
- Löslichkeit
  - In organischen Lösemitteln (z.B. Alkohol oder Ölen) sind sie meist unlöslich
  - Einfache Ionenverbindungen sind dagegen meistens wasserlöslich

Die Wasserlöslichkeit beruht darauf, dass die Wassermoleküle Dipole sind:

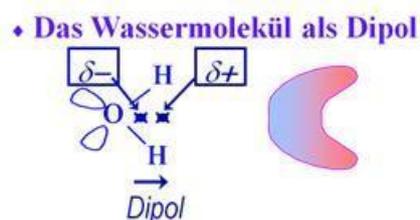


Abbildung 1: Ungleiche Ladungsverteilung im Wassermolekül als Ursache für Dipolcharakter

Dadurch werden sie sowohl von positiven als auch von negativen Ladungen angezogen. Sie bilden um die einzelnen Ionen eine dichte Hülle („Hydrathülle“), durch die das elektrostatische Feld der Ladung stark in seiner Wirkung beeinträchtigt (abgeschirmt) wird.

### ♦ Solvation von Ionen

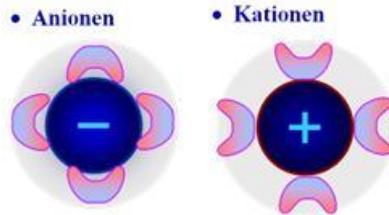


Abbildung 2: Bildung einer Hydrathülle um Ionen

Durch diese Ladungsabschirmung ziehen sich die Ionen nur mehr ganz schwach an, so dass ihre Temperaturbewegung ausreicht um sie aus dem Kristall hinaus ins offene Wasser schwimmen zu lassen.

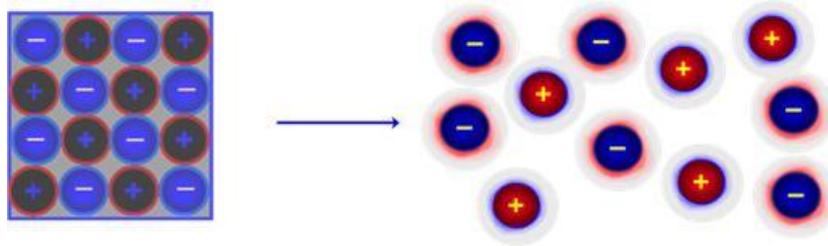


Abbildung 3: Auflösung eines Kristalls

Im Unterschied zu den mechanischen Eigenschaften, die vor allem durch die Kräfte zwischen den Ionen verursacht werden, spielen für manche anderen Eigenschaften auch die Qualität der einzelnen Ionen eine entscheidende Rolle. So hängt die Farbe der Stoffe von der Färbung der beteiligten Ionen ab

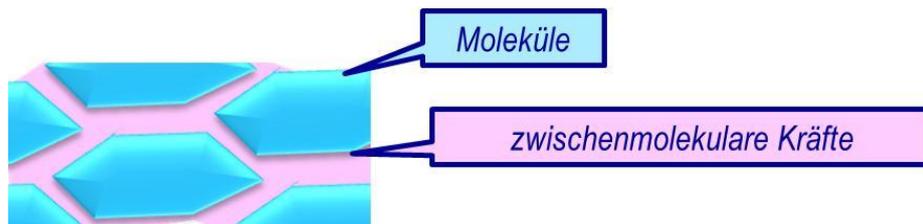
- Schwermetalle bilden gefärbte (bzw. dunkle) Mineralien
- Verbindungen anderer Metalle (Alkalimetalle z.B. Na; Erdalkalimetalle z.B. Ca; Leichtmetalle z.B. Al; Halbleiter z.B. Si) sind überwiegend farblos, durchsichtig und ergeben weiße Pulver

### 1.1.3 Besonderheiten organischer Substanzen

Zu den Stoffen der organischen Chemie zählen wir alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit Ausnahme einiger einfacher meist salzartiger, mineralischer Stoffe wie Carbonate, Carbide und salzartiger Cyanverbindungen.

Im Unterschied zu den anorganischen Verbindungen bestehen die meisten organischen Verbindungen (fast alle) aus Molekülen, die ihrerseits aus kovalent gebundenen Atomen aufgebaut sind. Die chemische Formel gibt den Aufbau eines Moleküls aus den Atomen wieder (z.B. CH<sub>4</sub>).

Zwischen den Molekülen wirken schwache Anziehungskräfte (sog. „Nebervalenzkräfte“)



Die Verbindungen schmelzen bei mäßigen Temperaturen, in der Schmelze liegen dann immer noch dieselben Moleküle (allerdings in leicht beweglicher Form) vor.

Sie zersetzen sich bei hohen Temperaturen und sind meisten löslich in organischen Lösungsmitteln, z.T. auch in Wasser. In der Lösung liegen wie in der Schmelze ganze, meist ungeladene Moleküle vor.

Tabelle 2 listet die verschiedenen Nebenvalenzkräfte auf, die durch Wechselwirkungen zwischen Ladungen und Dipole zustande kommen.

Die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte sind wesentlich schwächer als die

*Tabelle 2: Nebenvalenzkräfte*

Molekülcharakter		elektrischer Dipol	dielektrische Polarisation
elektrische Ladung	$\oplus$ $\ominus$	Ionen-Dipol-Kräfte	Ionen-Induktions - Kräfte
elektrischer Dipol	$\oplus$ $\ominus$	Keesom - Kräfte	Debye - Kräfte
Dielektrische Polarisation	$\circ$ $\ominus$	Debye - Kräfte	London - Kräfte

Diese sind im Wesentlichen auch elektrostatische Kräfte sie wirken aber an Dipolen. Ein Dipol besitzt sowohl eine schwache positive als auch eine schwache negative Ladung. Damit wird er von einer anderen Ladung sowohl angezogen, als auch abgestoßen, er orientiert sich dann mit seiner gegennamigen Ladung zum Partner hin und dadurch überwiegt insgesamt die Anziehung. In zunächst völlig ungeladenen Atomen oder Molekülen können bei Annäherung an ein geladenes Teilchen Elektronen verschoben werden wodurch ein Dipol induziert wird:



Abbildung 4: Entstehung eines induzierten Dipols

Die Kräfte, an denen Dipole beteiligt sind, sind wesentlich schwächer, als die Wirkungen normaler Ladungen, wie sie durch Ionen zustande kommen. Besonders schwach sind die Wirkungen induzierter Dipole.

Nebenvalenzkräfte sind auch verantwortlich für die Adsorption (Kleben, Haften) von Stoffen an Oberflächen. Man nennt sie daher auch Oberflächen- oder Adsorptionskräfte.

## 1.2 Übersicht über Inhalt der Gesamtvorlesung

Im Rahmen der Vorlesung „Papierchemie“ beschäftigen wir uns mit der Rolle der Rohstoffe und dem Einsatz von chemischen Additiven in der Papierherstellung. Folgende Themen werden behandelt:

- ◆ Einleitung
  - Papier als chemisches Produkt (Anwendung von Chemikalien und chemischen Additiven in der Papierherstellung)
  - Chemische Verfahrenstechnik der Papierherstellung (Handlung und Dosierung von Additiven)
- ◆ Einfluss von Art und Eigenschaften von Rohstoffen
  - Faserstoffe
  - Füllstoffe und Pigmente
  - Identifizierung und Charakterisierung von Füllstoffen und Pigmenten
- ◆ Aufbau und Wirkung von Papieradditiven
  - Chemische Trocken- und Nassfestmittel
  - Stärke als Additiv
  - Masseleimung (Teilhydrophobierung)
  - Farbstoffe und Aufheller
- ◆ Aufbau und Wirkung von Prozess-Chemikalien
  - Ziele der Nasschemie (Wet-End-Chemistry)
  - Messung der Retention und Entwässerung
  - Polymere Additive und deren Wirkmechanismen; Bestimmung der wirksamen Polyelektrolyt-Ladung
  - Mittel für Steuerung der Flockung und Verbesserung der Entwässerung
  - Retentionssysteme (einfache und komplexe Additivsysteme zur Verbesserung der Retention; Wirkungen)
  - Biocide (Desinfektionsmittel) und Tenside (Grenzflächenaktive Stoffe)
  - Kontrolle von Störstoffen und Ablagerungen
  - Grundzüge der Abwasserbehandlung
- ◆ Chemische Prüfung
  - Chemische Papierprüfung
  - Chemische Sensorik für Prozess-Steuerung