

8 Einfluss von Art und Eigenschaften der Faserstoffe

Die Grundeigenschaften der Faserstoffe wurden im Wesentlichen in den Vorlesungen „Zellstoff-“, und „Faserstofftechnologie“ besprochen.

Im Zusammenhang mit der Papierchemie sind insbesondere deren Oberflächeneigenschaften wichtig, weil im milden Milieu einer Papiersuspension chemische Additive praktisch nur mit der Faseroberfläche in Wechselwirkung treten können. Die schwächsten Stellen im Papier sind die Stellen, an denen Faser mit Faser verbunden ist. Beim Reißen werden nur ganz wenige Fasern echt zerrissen, die meisten werden nur von ihren Nachbarn getrennt. Aus einer Risskante stehen noch die intakten Fasern heraus. Das Papier reißt bei Belastung in erster Linie, weil die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Fasern zu schwach ist. Erst in zweiter Linie spielt auch die Einzelfaserfestigkeit eine Rolle.

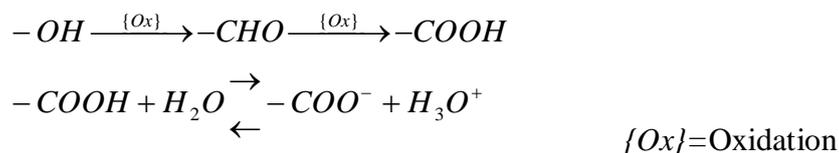
Die eigenschaftsbestimmenden Faktoren der Faserstoffe sind allgemein:

- Faserlänge
- Polyosengehalt
- Polyosenverteilung in der Faser (besonders deren Konzentration an der Oberfläche)
- Oberflächenbeschaffenheit (Defibrillierungsgrad)
- Oberflächenladung
- Polymerisationsgrad der Cellulose

Zellstoffe bestehen fast nur aus Polysacchariden. Eine typische Zusammensetzung voll gebleichter Papier-Zellstoffe ist:

- 85 – 90 % Cellulose
- 10 –15 % Polyosen
- Harz- und Ligninreste (wenige Prozente, meist unter 1 %).

Alle Faserstoffe weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte anionische (d. h. negative) Oberflächenladung auf. Diese Oberflächenladung beruht überwiegend auf Carboxylgruppen ($-\text{COO}^{\ominus}$). Diese stammen entweder aus Uronsäuren, die Bestandteile der Polyosen sind, oder sie sind aus OH-Gruppen, überwiegend durch die Wirkung oxidativer Bleichmittel, entstanden.

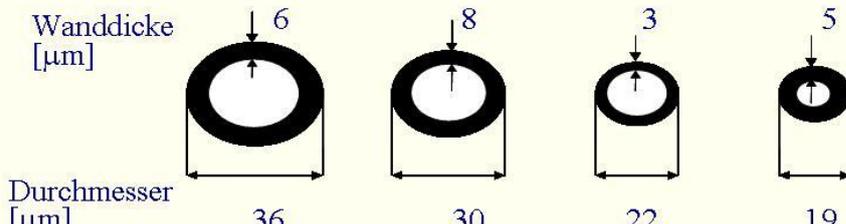


Bei langer Lagerung an der Luft kann auch schon der Sauerstoff der Luft zu solchen Oxidationsreaktionen führen.

In Sulfitzellstoffen finden sich auch noch Sulfonsäure- ($-\text{SO}_3\text{H}$) bzw. Sulfonatgruppen ($-\text{SO}_3^{\ominus}$), die von der restlichen Ligninsulfonsäure stammen.

Physikalisch bestehen bei Zellstoffen aus unterschiedlichen Holzarten z. T. deutliche Unterschiede in ihrer Faserstruktur Tabelle 1):

Tabelle 1: Kenngrößen der Fasermorphologie verschiedener Hölzer

	<i>Fichte</i>	<i>Kiefer</i>	<i>Skand. Birke</i>	<i>Eukalyptus</i>
<i>Faserlänge [mm]</i>	3,5	3,0	1,1	1,0
<i>Coarseness [$\mu\text{g}/\text{m}$]</i>	140-190	200-300	114	77
<i>Faserdurchmesser [μm]</i>	36	30	22	19
<i>Wanddicke [μm]</i>	6	8	3	5
				

Die aufgeführten Zahlenwerte verdeutlichen die großen Unterschiede zwischen den Nadel- und Laubhölzern vor allem in Bezug auf Faserlänge, Coarseness (als Maß für die „Schlankheit“) und Faserdurchmesser.

8.1 Einflüsse auf die Festigkeit des Papiers

Das Papier ist eigentlich ein fragiles Gebilde, weil sein Grundgerüst im Gegensatz zu einem Gewebe oder dem antiken Papyrus aus lauter einzelnen, kurzen Fasern besteht. Die Festigkeit des Papiers kommt damit im Wesentlichen durch die Faser-Faser-Bindungen zustande.

Die Oberflächen der angrenzenden Fasern verbinden sich beim Trocknen dadurch, dass Segmente der Molekülketten der Polysaccharide gegenseitig in einander diffundieren und so ein Verhängungsgel bilden. Diesen Effekt nennt man den Gel-Klebeffekt. (Dieser Effekt entspricht einer Verklebung, wie er bei einem Kontaktkleber auftritt). Die Kettenmoleküle verhaken sich in ähnlicher Weise, wie bei einem Klettverschluss.

An den einzelnen Ketten ist zunächst noch Hydratwasser gebunden, das beim Trocknen verdampft. Dann können sich Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen verschiedenen Molekülketten, an den Stellen, an denen sich unmittelbar berühren, ausbilden.

Wie viele Wasserstoff-Brücken-Bindungen entstehen können, hängt von der Zahl der zugänglichen OH-Gruppen an den Faseroberflächen ab. Diese stammen von den Kohlenhydraten oder speziellen zu diesem Zweck zugesetzten Polymeradditiven, die ebenfalls in der Lage sein müssen, H-Brücken zu den Faser-Kohlenhydraten (überwiegend zur Cellulose) zu bilden. Lignin an der Faseroberfläche oder Harze wirken sich in dieser

Hinsicht ungünstig aus. Bei den Polymeradditiven sind neben OH-Gruppen, häufig auch Aminogruppen (-NH₂) oder Iminofunktionen (=NH) als sehr wirksame H-Brücken-Bildner vorhanden.

Insbesondere für die dynamischen Festigkeiten spielt ebenfalls die Einzelfaserfestigkeit eine wichtige Rolle. Die Festigkeit der Einzelfaser hängt ihrerseits vom Schädigungsgrad der Cellulose (DP) und der Sekundärwandstruktur ab.

Einen starken Einfluss hat die Deformierbarkeit (Flexibilität und Plastizität) der Fasern. Je weicher die im Wasser gequollenen Fasern sind, desto größer ist die Kontaktfläche pro Faserkreuzungspunkt (Abbildung 1) und damit die Anzahl möglicher H-Brücken pro Kreuzungspunkt. Einen analogen Effekt kann man in einer Schüssel Makkaroni beobachten. Sie haften umso mehr zusammen, je weicher sie durchgekocht sind.

Kreuzungsbereich zwischen starren wenig
gequollenen Fasern



Kreuzungsbereich zwischen weichen,
stärker gequollenen Fasern

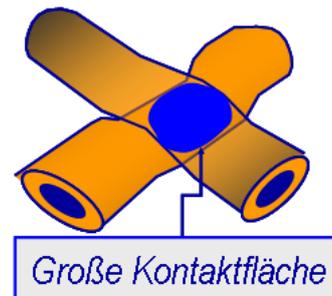


Abbildung 1: Wirkung der Faserdeformierbarkeit auf den Faser-Faser-Kontakt

Lignin macht die Fasern steifer, die Polyosen wirken dagegen als Weichmacher. Lignin ist auch noch hydrophob und kann selbst keine Wasserstoffbrücken ausbilden. Ein hoher Ligningehalt ist daher nicht nur wegen der Eigenfärbung sondern auch wegen geringerer Papierfestigkeit unerwünscht. (Dass Holzstoff, der noch sehr viel Lignin enthält trotzdem gute Festigkeiten bringen kann, liegt an dem durch Mahlung erzeugten Schleimstoff sowie der hohen Einzelfaserfestigkeit).

Die Zahl von wirksamen Faser-Kreuzungs-Kontaktbereichen steigt stark mit der Faserlänge an (Abbildung 2):

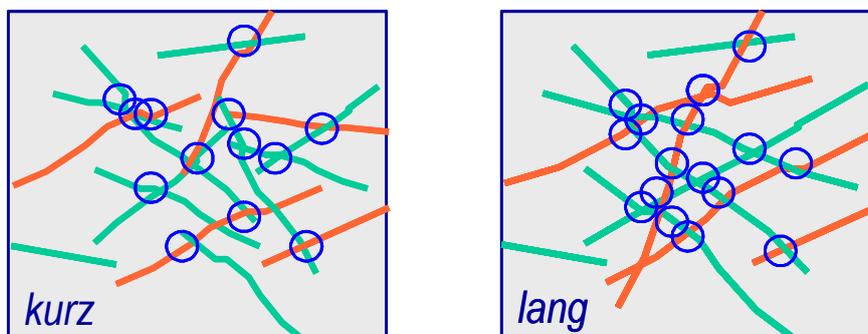


Abbildung 2: Zahl von Faser-Kreuzungs-Kontaktbereichen (O) bei Kurz- und Langfaserzellstoffen bei gleicher Stoffdichte

Die Faserkontakte sind im Papier normalerweise durch Bindung verstärkt (Gel-Klebeffekt und Wasserstoffbrücken). Aber auch nicht bindende Faser-Faser-Kontakte tragen zur Blattfestigkeit bei (Flechtwerkeffekt, wie er auch verantwortlich ist für den Zusammenhalt der Fasern in einem nicht speziell gebundenen Wirrfaservlies). Eine Faser kann aber nur dann einen Beitrag zur Gesamtfestigkeit leisten, wenn sie mit mindestens zwei anderen Fasern starken Kontakt hat. Der Beitrag steigt stark an mit der Zahl der Faser-Faser-Kontakte pro Faser. Dies ist der Grund dafür, dass man praktisch auf Langfaserzellstoffe nicht verzichten kann, wenn man höhere Festigkeit im Papier braucht.

8.2 Einflüsse der Mahlung bei Faserstoffen

Bei der Mahlung wirkt eine mechanische, vorwiegend scherende, quetschende Beanspruchung auf die Fasern. Die quetschende Wirkung ist erwünscht, weil dadurch die Sekundärwand plastifiziert wird, die Fasern quellen dadurch auch etwas mehr und werden insgesamt weicher. Der wichtigste Effekt der Mahlung liegt in einer Defibrillierung der Faser-Oberfläche (der Primärwand bzw. den äußeren Schichten der Sekundärwand). Die Enden der Cellulose-Fibrillen werden dabei teilweise aus dem dichten Verbund der Zellwand gelöst, die Faseroberfläche ist dann von angehenden frei in die Umgebung ragenden Fibrillen („Faserpelz“) umhüllt. Diese bilden gleichsam ein hoch gequollenes Hydrogel („gebundener Schleimstoff“).

Hauptsächliche Wirkungen der Fibrillierung:

- Verbesserung der Faser-Faser-Bindung, Erhöhung der statischen Festigkeiten
- Verschlechterung der Entwässerung

Fibrillen, die ganz aus dem Faserverbund heraus gelöst wurden, bilden den „Schleimstoff“. Dieser wirkt sich durch die günstige Möglichkeit einer Anlagerung an verschiedene Fasern und damit der Chance, viele H-Brücken zu bilden vorteilhaft auf die Festigkeit auf. Der hoch gequollene Schleim beeinträchtigt allerdings die Entwässerung.

Leider werden in den Mahlgarnituren Fasern nicht nur plastifiziert und defibrilliert, sondern ein Teil der Fasern wird auch gekürzt (unerwünschte schneidende Wirkung). Die entstehenden kurzen Faserbruchstücke (Hauptbestandteil des so genannten „Mehlstoﬀs“) tragen kaum etwas zur Festigkeit bei.

8.3 Einfluss der Zellstoffart auf die mechanischen Festigkeiten

Die Fasermorphologie und die individuelle Geschichte des Zellstoﬀs (Aufschluss-Verfahren) sind insgesamt sehr wichtig für die Ausbildung der mechanischen Eigenschaften. Tabelle 4 vergleicht die Festigkeiten verschiedener Zellstoffe und Tabelle 5 gibt einen qualitativen Vergleich der relativen Wirkung verschiedener Faserstoffe auf die Papiereigenschaften.

Tabelle 2: Mechanische Festigkeiten von verschiedenen Zellstoffblättern

Prozess	Rohmaterial	Reißlänge [m] bei 30 SR	Bruchkraft [cN] bei 30 SR
Sulfit	Nadel	7000	70
	Laub	5500	60
Sulfat	Nadel	9000	130
	Laub	8000	90
Soda	Stroh	6000	45

Tabelle 3: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Holzstoffe

	SGW	PGW	TMP	CTMP
Prozesstemperatur [°C]	75-80	115	120-140	120-140
Tensile Index* [Nm/kg]	30	37	42	47
Tear Index* [Nm²/kg]	3,4	4,7	7,3	7,3
Langfasergehalt R 30 [%]	21	30	40	40
Feinstoffgehalt D 100 [%]	45	37	33	32

(*) ein Tensile-Index von 30 Nm/kg entspricht etwa 3000 m Reißlänge, ein Tear-Index von 3,4 Nm²/kg etwa einer Bruchkraft von 34 cN)

Tabelle 4: Wirkung verschiedenen Faserstoffe auf wichtige Papiereigenschaften

	Nadel Sulfat	Nadel Sulfit	Laub Sulfat	Laub Sulfit	SGW	TMP	CTMP	Deinkingstoff (Haushalts- sammelware)
Rohdichte	2	2	1-2	1-2	6	4	4	3
Formation (NUI)	1	1	3	3	6	4	3	3
Reißlänge	1	1	1	2	5	4	3	4
Durchreißfestigkeit	1	2	2	3	5	3	3	3
Weißgrad	1	1	1	1	3	4	2	4

	<i>Nadel Sulfat</i>	<i>Nadel Sulfit</i>	<i>Laub Sulfat</i>	<i>Laub Sulfit</i>	<i>SGW</i>	<i>TMP</i>	<i>CTMP</i>	<i>Deinkingstoff (Haushalts-sammelware)</i>
Opazität	6	6	5	5	1	3	4	2

1 – 6: Beurteilung; 1...sehr günstig 6...sehr ungünstig; Die Formation ist hier als Non Uniformity Index dargestellt, d. h. der Zahlenwert 1 entspricht der schlechtesten Formation.

In der Tabelle 5 werden die verschiedenen Typen von Faserstoffen im Hinblick auf ihren Einfluss auf die prozesstechnischen Eigenschaften verglichen.

Tabelle 5: Wirkung verschiedenen Faserstoffe auf wichtige prozesstechnische Eigenschaften

1 – 6: Beurteilung; 1...sehr günstig 6...sehr ungünstig

8.4 Einflüsse der Fasermorphologie und des Feinstoffanteils auf den Additiv-Bedarf

Allgemein kann festgestellt werden, dass die Morphologie des Faserstoffs nicht nur direkt auf die Blattfestigkeiten wirkt, sondern auch einen wichtigen Einfluss auf den Additiv-Bedarf hat.

Der Additivbedarf steigt mit

- steigender spezifischer Oberfläche (Feinheit)
- steigender Oberflächenladung
- steigendem Feinstoffanteil (Mehl- und Schleimstoff)

Insbesondere mechanisch aufbereitete Holzstoffe enthalten meistens einen hohen Anteil an Feinstoff. (siehe Tabelle 3). Abbildung 3 zeigt, dass ein Holzstoff sehr viel mehr feinteiliges Material enthält als ein Zellstoff desselben Holzes.

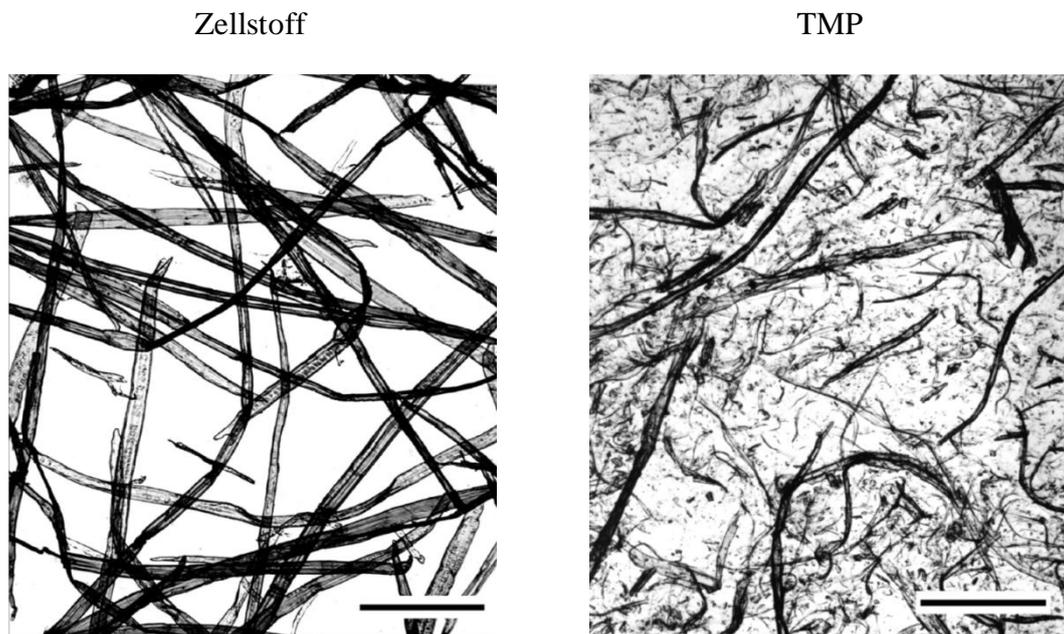


Abbildung 3: Vergleich eines Fichten-Zellstoffs mit einem Holzschliff (TMP) aus Fichte

In der Abbildung 4 werden die einzelnen Komponenten in einem Holzstoff beschrieben und ihre Wirkung auf den Additiv-Bedarf aufgezeigt.

Faserstoff		Feinstoff	
Lange Fasern	Kurze Fasern	Schleimstoff	Mehlstoff
Länge 800 – 4500 µm	Länge 200 – 800 µm	Länge bis 200 µm	Länge 20-30 µm
Dicke 25 – 80 µm	Dicke 25 – 30 µm	Dicke bis 1 µm	Dicke 1 -30 µm
			
Haupt-Gerüst-Bestandteil	Gerüst-Bestandteil	Bindungs-	Inaktiver Bestandteil
Hoher Festigkeitsbeitrag	Geringer	Bestandteil	negativer
Wenig Additivbedarf	Festigkeitsbeitrag	Hoher	Festigkeitsbeitrag
	hoher Additivbedarf	Festigkeitsbeitrag	hoher Additivbedarf
		hoher Additivbedarf	

Abbildung 4: Morphologisch unterschiedliche Komponenten eines Holzstoffs