

14 Retention und Fixierung

14.1 Was versteht man unter Retention und Fixierung?

Unter Retention verstehen wir das Zurückhalten von integralen (d. h. für das Papier wesentlichen) nicht faserigen Stoffen im Papiergefüge bei der Blattbildung. Die retenierten Stoffe sind entweder Polymerstoffe (kolloidal gelöst) oder mineralische Partikel.

Das Wort „Retention“ leitet sich von „retenieren“=zurückhalten ab, im Unterschied zu „fixieren“=festhalten.

Angegeben wird die „Retention“ (eigentlich Retentionswirkung) als der Anteil des eingesetzten Stoffes (z.B. Füllstoff) der im Papier enthalten ist.

Dabei unterscheiden wir zwischen

- Gesamtretention („Over-all Retention“) und
- Sofortretention („One-pass Retention“).

Over-all-Retention bezeichnet den Anteil von eingebrachtem Stoff, der insgesamt im Papier verbleibt.

Nur ein Teil wird dabei sofort beim ersten Durchgang, also bei einem einmaligen Durchlauf des Papierstoffs ohne Rückführung von Rückwasser, im sich bildenden Faserservlies zurückgehalten. Der Rest des nicht auf Anhieb retenierten Stoffs muss auf eine weitere Chance warten, doch noch ins Papier zu kommen. Er bleibt zunächst im Fabrikationswasser, das in die Stoffaufbereitung zurückgeführt wird (siehe Abbildung 14- 1).

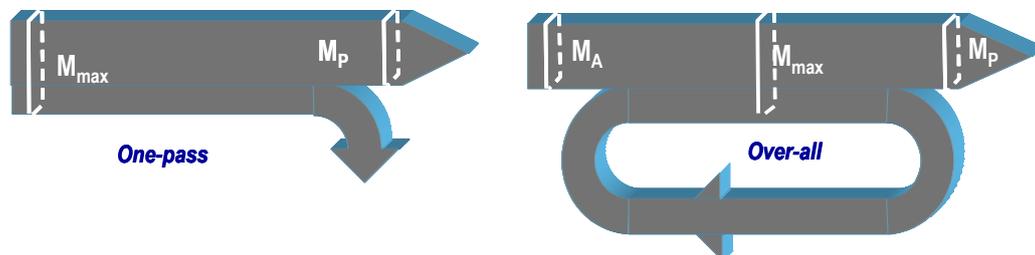


Abbildung 14- 1: Stoffflüsse ohne bzw. mit vollständiger Siebwasserrückführung

Von dem durch das rückgeführte Siebwasser Füll- und Feinstoff kann wieder ein Teil bei der Blattbildung reteniert werden. Dadurch erhöht sich die Konzentration an diesem Stoff in der Faserstoffsuspension. Insgesamt gelangt dann mehr davon ins Papier, als wenn das Siebwasser abgeführt würde (one-pass). Die over-all-Retention ist also immer höher als die one-pass-Retention, die normalerweise im Labor bestimmt wird.

Unter Fixierung versteht man die Bindung von niedermolekularen Verbindungen an die Fasern. Zu diesen Verbindungen gehören die ansonsten störenden Stoffe (z.B. schädliches Harz).

„Retention“ oder „Fixierung“?

Die Unterscheidung der Ausdrücke „Retention“ und „Fixierung“ ist aber recht willkürlich und die Übergänge sind fließend. So spricht man bei der Bindung von hydrophobierendem Harz auch von Fixierung, obwohl das Harz hier einen integralen Bestandteil des Papiers bildet, es handelt sich aber um niedermolekulare Stoffe.

Die Hauptaufgabe hinsichtlich der Retention besteht darin, Fein- und Füllstoff im Papier zu halten. Dass dies durch die einfachen mechanischen Effekte der Filtration kaum zu erreichen ist, erkennt man sofort, wenn man sich die Größenverhältnisse der Partikel der Faserstoff-Suspension und der Siebmaschenweite veranschaulicht. In Abbildung 14 - 2 sieht man, dass praktisch nur die quer liegenden Fasern nicht durch die Siebmaschen schlüpfen können.

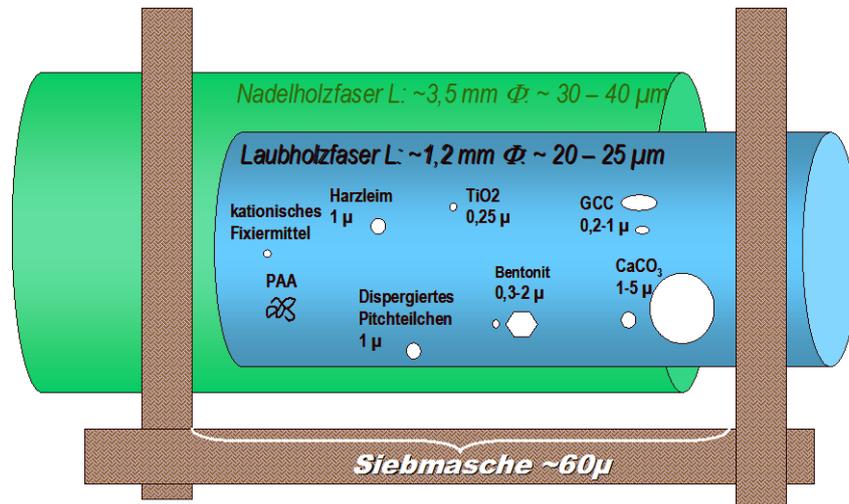


Abbildung 14 - 2: Veranschaulichung der Größenverhältnisse bei der Blattbildung

Füllstoffpartikel, Feinstoff und dispergierte Harze sind so klein, dass sie durch das PM-Sieb nicht festgehalten werden. Sie können aber z.T. mechanisch in Zwickeln des Faserservlieses stecken bleiben. Dieser indirekte mechanische Filtrationseffekt spielt bei den relativ großen Teilchen eine zunehmende Rolle. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** demonstriert, dass 20 µm große Teilchen schon zu 70% durch den Filtrationseffekt im Papier zurückgehalten werden. Ab ca. 10 µ Teilchengröße dominiert schon insgesamt der Filtrationseffekt, obwohl die Siebmaschenweite viel größer ist.

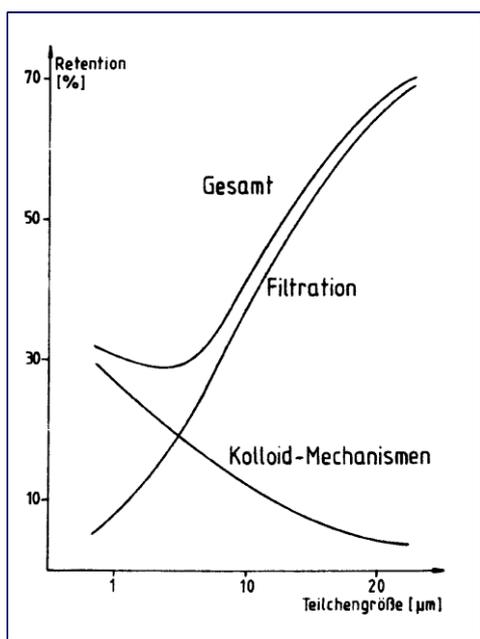


Abbildung 14 - 3: Abhängigkeit der Retention von der Teilchengröße (mechanische Retention = indirekter Filtrationseffekt; chemische Bindung = Kolloid-Mechanismen)

Die normalen Füllstoffpartikel sind allerdings noch kleiner und können überwiegend nur mit Hilfe stärkerer Wechselwirkungen zwischen den Fasern und Teilchen (und eventuelle vorhandenen Polymeren) retiniert werden. Diese Wechselwirkungen werden pauschal als kolloidchemische Vorgänge bezeichnet.

Betrachtet werden sollen hier daher vor allem die Möglichkeiten werden, die Füllstoffretention mit besonderen Additiven zu verbessern. Dabei handelt es sich um polymere Substanzen, die allein oder in Kombination mit anderen Polymerstoffen oder Mikropartikeln eingesetzt werden. Solche polymere Systeme wirken selten als reine Retentionsmittel, sondern haben auch noch einen Einfluss auf die Gleichmäßigkeit der Vliesbildung (Formation), auf die Entwässerbarkeit und können auch noch zur Trocken- und Nassfestigkeit oder zur Kontrolle der Benetzbarkeit beitragen (Leimung). Je nachdem, wo die Hauptwirkung eines Additivs liegt, spricht man von einem Retention-, einem Flockungs-, einem Trocken- oder Nassfest- oder einem Leimungsmittel.

Man sieht in Abbildung 14 - 2 auch, wie klein die Makromoleküle der polymeren Additive sind (obwohl „Makromolekül“ eigentlich Riesenmolekül heißt). Es ist natürlich schwierig, mit so schwachen und relativ kurzen „Bindfäden“ die großen Fasern direkt aneinander zu binden. Aber auch die Füllstoffteilchen sind noch relativ groß im Vergleich zu den Makromolekülen. Sollen die Makromoleküle als Brücken zwischen Fasern und Füllstoffteilchen wirken, müssen sehr viele von ihnen zusammenwirken um die Teilchen einigermaßen zusammen zu halten.

Die Füllstoffretention ist ein sehr komplexer Vorgang und wird praktisch von allen Stoff- und Verfahrensparametern im Nassteil der Papiermaschine beeinflusst. Dies ist in erster Linie die Stoffzusammensetzung, wobei die unmittelbar beteiligten Partner Faser- und Füllstoffe, deren Art, Menge und Zusammensetzung die Hauptrolle spielen. Ganz entscheidend ist auch der Feinstoffanteil, insbesondere die Fraktion des Schleimstoffes und außerdem hängt die Retention auch vom Gehalt an gelösten Substanzen (Salze und organische Verbindungen) ab.

Auch verfahrenstechnische Parameter sind wesentlich am Retentionsvorgang beteiligt. Die wichtigsten sind die Strömungsverhältnisse, denen der Papierstoff beim Aufbringen auf das Sieb und entlang der Entwässerungsstrecke ausgesetzt ist. Der Filtrationseffekt hängt natürlich ebenfalls stark von der Dicke des Faservlieses also vom Flächengewicht des erzeugten Papiers ab.

Damit der überwiegende Teil des Füllstoffs während der Vliesbildung auf dem Papiermaschinensieb im Papier festgehalten werden kann, müssen die Füllstoffteilchen direkt oder mit Hilfe besonderer Additive an die Fasern gebunden werden. Dies kann auf ganz verschiedene Weise bewerkstelligt werden und es wirken auf molekularer Ebene unterschiedliche Bindungsmechanismen, die im Folgenden kurz dargestellt werden sollen.

Der einfachste Vorgang wäre die Bildung elektrostatisch gebundener Cluster, die bei gegennamig geladenen Teilchen auch ohne Mitwirkung von Polymeren erfolgen kann. Zwischen festen Teilchen ist aber kein so enger Kontakt möglich, so dass die an der Oberfläche sitzenden elektrischen Ladungen nicht immer mit einer geeigneten gegengesetzten Ionenladung wechselwirken können. Daher ist die direkte elektrostatische Bindung eher selten.

Häufiger werden direkt oder indirekt über Makromoleküle Brücken zwischen Pigmentteilchen und Fasern ausgebildet.

Im Folgenden werden der klassische, ein erweiterter und der induzierte Brückenbildungsmechanismus besprochen.

Liegen große Polymerteilchen neben Makromolekülen (Dualsysteme) vor, können sich statt einfacher Brücken ganze Netzwerke ausbilden. Ein besonderer Fall von komplexen Netzwerken wird durch ionische Verbrückung von Mikropartikeln erreicht.

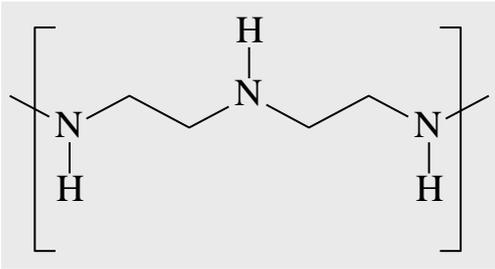
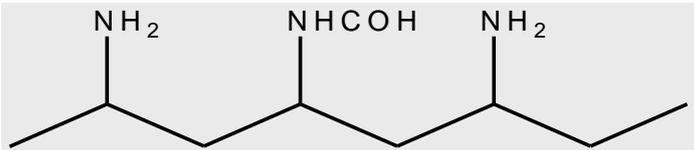
Nach ihrer Herkunft unterscheiden wir die Retentionsmittel folgendermaßen:

- Anorganische Stoffe
(Polyaluminiumchlorid PAC, Natriumaluminat)
- Modifizierte organische Naturstoffe
(kationische Stärke, kationischer Guar)
- Synthetische organische wasserlösliche Polymere
(Polyacrylamide [PAM], Polyethylenimine [PEI], Polyvinylamine [PVAm])
- Kombinationen mehrerer (organischer und anorganischer) Stoffe (Dualsysteme)
(Lösliche Polymere mit kolloidaler Kieselsäure oder Bentonit)

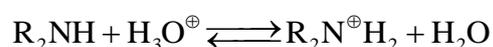
14.2 Polymere Fixiermittel

Fixiermittel sollen vorwiegend anionische Stoffe (z.B. Störstoffe) fest an die Fasern binden. Dazu brauchen sie eine große Zahl von funktionellen Gruppen und kationischen Ladungen. Für die elektrostatische Fixierung ist eine hohe Ladungsdichte (++) auf kleinem Raum günstig. Daher sind typische Fixiermittel hoch geladen, haben aber keinen sehr hohen Polymerisationsgrad. Sie können auch aus verzweigten Molekülen bestehen. Solche Moleküle sind besonders kompakt.

Tabelle 14 - 1: Hochfunktionelle Fixiermittel (Ladung ist vom pH-Wert abhängig)

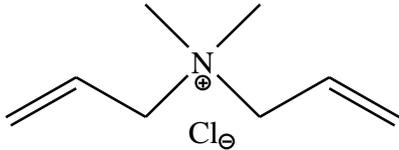
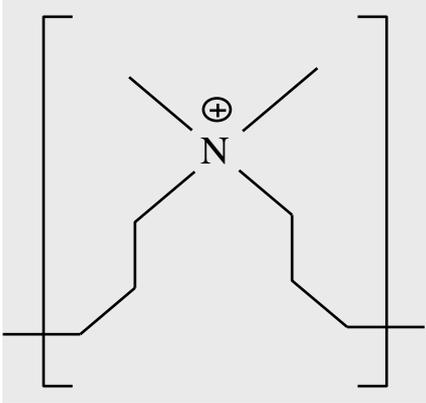
Polyethylenimin (++) PEI	
Polyvinylamin (++) PVAm	

Die wirksame Ladung dieser Mittel ist umso höher, je niedriger der pH-Wert ist (höhere Hydroniumionen-Konzentration, die das folgende Protonisierungsgleichgewicht in Richtung geladenes Ammoniumion verschiebt.



Quaternäre Ammoniumverbindungen, das sind solche, bei denen jeweils vier organische Reste an einem Stickstoffatom gebunden sind. Diese sind unabhängig vom pH-Wert positiv geladen. Ein Polymer, in dessen Kette solche quaternäre Ammoniumgruppen enthalten sind, ist Poly-DAMAC, das durch Polymerisation von Diallyldimethylammoniumchlorid gewonnen wird (Tabelle 14 - 2).

Tabelle 14 - 2: Ladungsunabhängige Fixiermittel

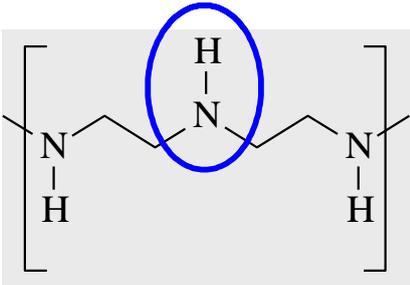
Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC)	
Dimethyldiallylpolymer (Poly-DADMAC) (++)	

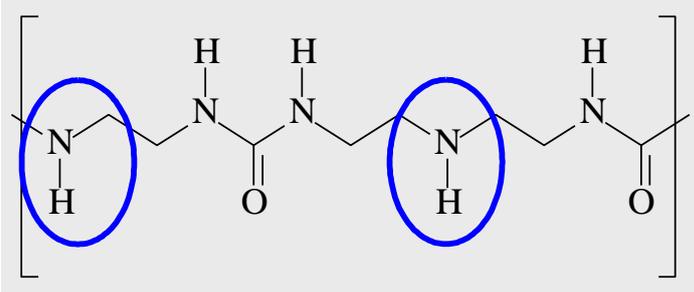
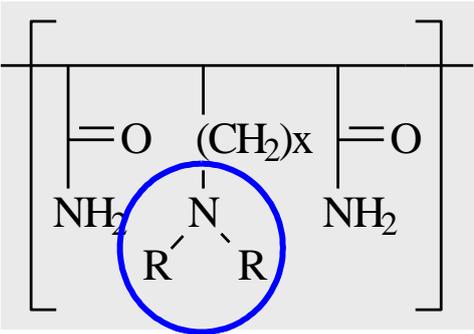
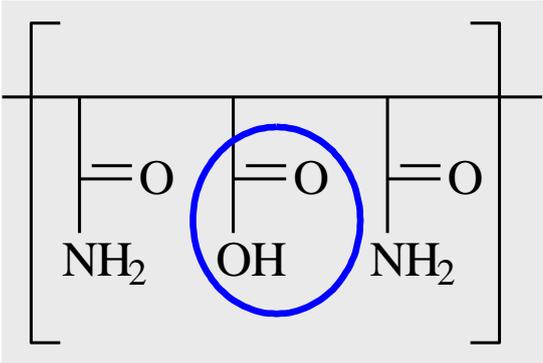
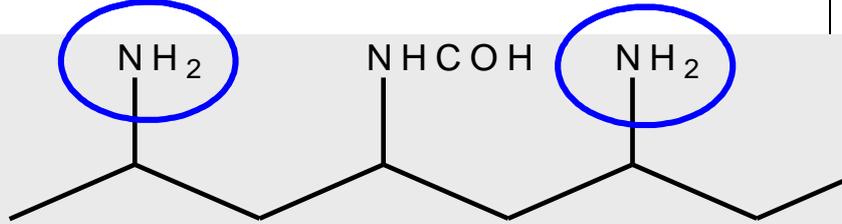
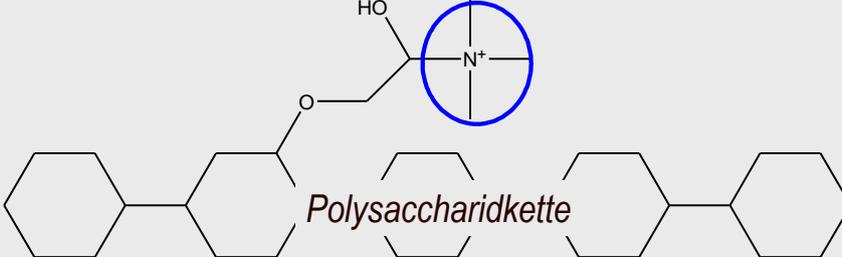
14.3 Polymere Retentionsmittel

Retentionsmittel, die über einen Brückenmechanismus wirken sollen, müssen möglichst lange Ketten (unverzweigte Molekülketten mit hohem Polymerisationsgrad bzw. hoher Molmasse) haben. Ihre Ladung sollte nicht zu hoch sein (+), damit die Molekülketten nur locker an den Teilchenoberflächen gebunden sind und lange Kettenabschnitte weit in die wässrige Phase hinausragen können. Ausnahmsweise wirken auch schwach anionische Polymere (z.B. anionische Polyacrylamid) verbrückend, weil sie sehr gut Wasserstoff-Brücken zur Cellulose ausbilden können.

Tabelle 14 - 3 führt die wichtigsten Typen von Retentionsmitteln auf:

Tabelle 14 - 3: Typen von Retentionsmitteln

Polyethylenimin (+) PEI	
----------------------------	--

<p>Polyamidamin (+) PAmA</p>	
<p>Polyacrylamid kationisch (+) c-PAM</p>	
<p>Polyacrylamid anionisch (-) a-PAM</p>	
<p>Polyvinylamin (+) PVAm</p>	
<p>Kationische Stärke (+) c-ST</p>	 <p>Polysaccharidkette</p>

14.4 Retentionsmechanismen

Die Füllstoffretention beruht auf einer Bildung von Heteroflocken, die sowohl Fasern als auch Füllstoffpartikel enthalten. Die verschiedenen Retentionsmechanismen unterscheiden sich im Wesentlichen in der Art, wie diese Flocken gebildet werden.

Der zur Flockenbildung umgekehrte Vorgang ist die Auflösung einer Flocke in kleinere Aggregate oder Einzelpartikel (Dispergierung). Dieser Vorgang ist sehr wichtig bei der Stoffvorbereitung, um eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Suspension zu erreichen, er wird durch Scherkräfte gefördert und kann durch gleichnamige elektrostatische Ladungen oder durch Schutzkolloide stabilisiert werden. Während der Blattbildung kommt es immer zur Ausbildung von Flocken, wobei diese Tendenz durch die flockenden Polymere verstärkt wird. Oft werden zunächst aber großvolumige, lockere und daher sehr schwache Flocken gebildet, die durch die Scherkräfte wieder dispergiert werden, so dass sich anschließend dichtere und daher auch scher-stabilere Sekundärflocken bilden können.

14.4.1 Brückenbildungsmechanismen

Polymerketten können nach verschiedenen Mechanismen allein (siehe Abschnitt 14.4.1.1), in Kombination mit Feinstoff (siehe Abschnitt 14.4.1.2), mit Fixiermitteln (siehe Abschnitt 14.7.2.2), oder zusammen mit anorganischen Partikeln (siehe Abschnitt 14.5) Brücken zwischen Fasern und Füllstoffen bilden.

14.4.1.1 Klassischer Brückenbildungsmechanismus

Das einfachste Wirkprinzip ist die Flockung durch Brückenbildung, wie sie schematisch in Abbildung 14 - 4 gezeigt wird.

Dazu sind Polymere mit einer hohen Molmasse und geringer Ladungsdichte notwendig. Flocken, die nach diesem Mechanismus gebildet werden, sind voluminös und zunächst anfällig gegenüber Scherkräften. Anfangs sind nur wenige positive Ladungen eines Makromoleküls in Kontakt mit negativ geladenen Stellen auf den Teilchen-Oberflächen. Innerhalb der Primärflocke kommt es aber anschließend zu einer Stabilisierung, dadurch, dass sich die Polymerketten so eng wie möglich an die Oberflächen der Partikel anlegen und damit die Teilchen enger zu einander ziehen.

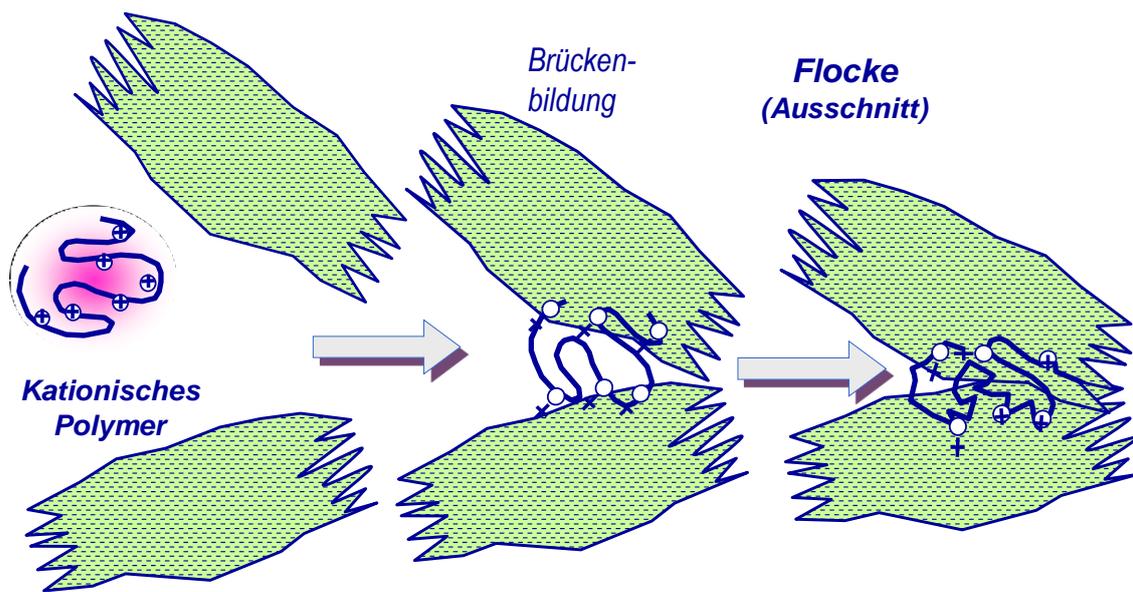


Abbildung 14 - 4: Füllstoff-Retention durch klassische Brückenbildung

Dann werden die Flocken recht stabil. Wenn diese gebildeten Flocken durch sehr starke Scherung zerstört werden, ist dies meist mit einer starken Schädigung der Ketten (Zerreißen) verbunden, der Vorgang ist irreversibel und durch die kürzeren Ketten können kaum mehr Flocken neu gebildet werden.

14.4.1.2 Erweiterter Brückenbildungsmechanismus

Unsere eigenen Untersuchungen an Faserstoffen mit und ohne Feinstoff und die Berücksichtigung der Größenordnungen der Partikel führen zu einer Modifizierung der zuvor vorgestellten Modellvorstellungen zur Brückenbildung. Es erweist sich nämlich, dass Retentionsmittel in Faserstoff-Suspensionen, die keinen Feinstoff enthalten, sehr wenig Wirkung zeigen.

Nach der daraus abgeleiteten Modellvorstellung wird das kationische Polymer in Feinstoff enthaltenden Systemen zuerst an den Feinstoff angelagert. So entstehen aus Polymer und Feinstoffteilchen Assoziate, die man sich als klebrige, haarige Bälle oder auch als Kraken vorstellen kann. Bei ihnen bilden die Feinstoffteilchen den Kern an den die Polymere über gewisse Kettenabschnitte angelagert sind. Andere Teile der Polymerkette reichen in die wässrige Phase und treten in Wechselwirkung mit anderen Komponenten der Suspension.

Diese Polymer- Feinstoff- Assoziate haben einen viel größeren Wirkungsradius als die Polymerknäuel alleine. Auf diese Weise können sie leichter verbrückend zwischen den einzelnen Komponenten in der Suspension wirken. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass normale Moleküle viel zu klein sind, um unverhältnismäßig große Feststoffteilchen zu verbrücken.

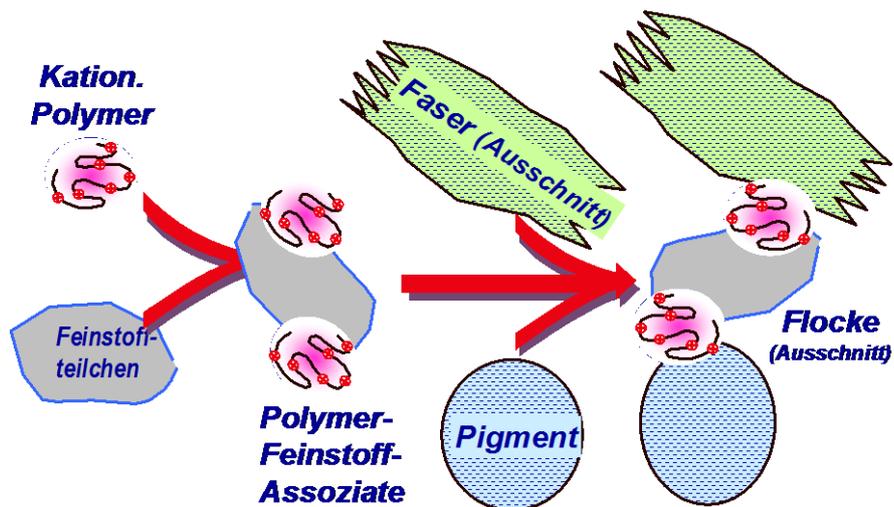


Abbildung 14 - 5: Erweiterter Brückenbildungsmechanismus unter Mitwirkung von Feinstoff

14.5 Mosaik-Flockung

Nach dem Modell der so genannten Mosaikhaftung lagern sich kationische Polymere punktuell an den negativ geladenen Oberflächen der Fasern und Füllstoffe ab. Da die Ladungsdichte dieser Makromoleküle an der Kontaktfläche höher ist als diejenige der Teilchenoberfläche, entsteht ein lokaler Überschuss an positiver Ladung und es bilden sich positiv geladene Domänen auf einer ansonsten negativ geladenen Oberfläche. Durch ihre gleichnamige Ladung stoßen sich diese Domänen ab und halten einen möglichst großen Abstand ein. Die Teilchenoberfläche wird dadurch mit einem recht gleichmäßigen Ladungsmuster „dekoriert“.

Die positiven Domänen können in der in Abbildung 14 - 5 gezeigten Art mit den negativ geladenen Oberflächen anderer Partikel in Form einer komplementären Ladungsanordnung in Wechselwirkung treten. Dabei bilden sich durch elektrostatische Anziehung der unterschiedlich geladenen Bereiche verschiedener Partikel Flocken aus.

Dieser Mechanismus tritt vorwiegend bei kationischen Polymeren mit einer geringen Molmasse und hoher Ladungsdichte auf.

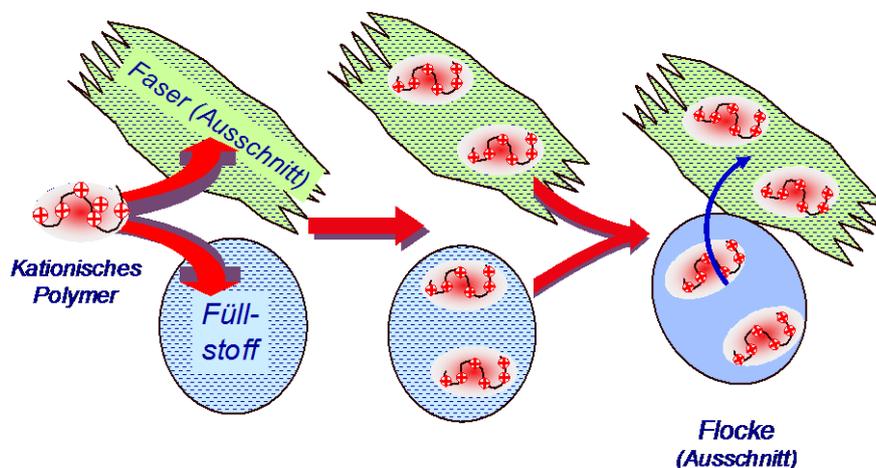


Abbildung 14 - 6: Mechanismus der Mosaik-Flockung

Die Bildung der Flocken wird durch Scherung stark behindert, weil dadurch eine Annäherung der unterschiedlich geladenen Bereiche in einer geometrisch günstigen Lage verhindert wird. Dies ist aber eine notwendige Voraussetzung für den Aufbau einer stabilen Flocke. Weniger stabile Flocken können wieder zerschert werden und sich mit anderen, besser geeigneten Partnern zu stabileren Flocken zusammenlagern. Das Ergebnis dieses Umordnungsprozesses (Sekundärflockung) sind dann recht kompakte und somit feste und auch gegenüber Scherkräften recht stabile Flocken.

Besonderheiten der Mosaikflockung

Die Flockungsmittel, die nach diesem Mechanismus wirken, haben niedrige bis mittlere Molmasse und eine hohe Ladungsdichte. Die Bildung stabiler Flocken benötigt etwas längere Zeit. Die Leitfähigkeit hat einen starken Einfluss, weil die Flockung fast ausschließlich durch die Wirkung elektrostatischer Kräfte zustande kommt. Diese werden durch gelöste Salze abgeschirmt.

Die kompakten und reversibel zerscherbaren Flocken führen auch zu einer guten Entwässerungswirkung. Da in den stärker durchströmten Bereichen des sich bildenden Faserservlieses größere Scherkräfte wirken, werden dort bevorzugt die Flocken wieder gelöst und damit die Strömungskanäle verbreitert.

14.6 Faktoren, die bedingen, welcher Retentionsmechanismus wirksam wird

Entscheidend dafür, welcher Retentionsmechanismus wirksam wird, sind die kolloidchemischen Eigenschaften aller Komponenten des Papierstoffs.

- Oberfläche der partikulären Bestandteile
 - Spezifische Oberfläche
 - Oberflächen Ladung (Vorzeichen und Ladungsdichte)
 - Quellungszustand
 - Potenzial zur Bildung von Wasserstoff-Brücken
- Struktur der gelösten Polymeradditive
 - Polymerisationsgrad
 - Ladung (Vorzeichen und Ladungsdichte)
 - Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrad
 - Potenzial zur Bildung von Wasserstoff-Brücken

Auswirkung der Ladungsdichte:

Es wurde oft vermutet, dass eine maximale Wirkung, dann erreicht wird, wenn die Summe der negativen Ladungen im System gleich ist der Summe der positiven Ladungen. Dann wäre die Nettoladung Null. Es wurde auch behauptet, dass hier das messbare Zeta-Potenzial ebenfalls Null sein müsste. Beides ist nicht der Fall. Die Realität ist komplizierter. In Gelen, Flocken, Clustern sind immer Ladungen vorhanden, die von außen nicht zugänglich sind. Dies erklärt, dass Nettoladung und Zeta-Potenzial nicht korrelieren müssen. Aber auch das Zeta-Potenzial, das ja das nach außen wirksame Potenzial der Teilchen beschreiben soll, kann die Wechselwirkung nicht immer richtig erfassen, weil dieser Wert ein Relativwert ist, der auch noch von der Messmethode abhängt.

Abbildung 14 - 7 illustriert, dass die unterschiedliche Ladungsdichte bei polymeren Additiven zu verschiedenen Mechanismen führt, bei denen die positive Ladung zu einem unterschiedlichen Grad wirksam wird. Es gilt wohl immer, dass zunächst die Retentionswirkung steigt, wenn man die Dosiermenge and Retentionsmittel erhöht. Man erreicht aber immer ein Maximum, oberhalb dessen die Retentionswirkung mit steigender Additivmenge wieder abnimmt. Eine solche Überdosierung führt zu einer positiven Aufladung aller Partikel, was insgesamt dispergierend wirkt.

Unter sonst gleichen Bedingungen kann man nach Untersuchungen von Lindström die besten Ergebnisse mit mittleren Ladungsdichten erzielen, wobei man eine feste Mehrpunktverankerung erreicht, ohne dass starke Überladung entsteht.

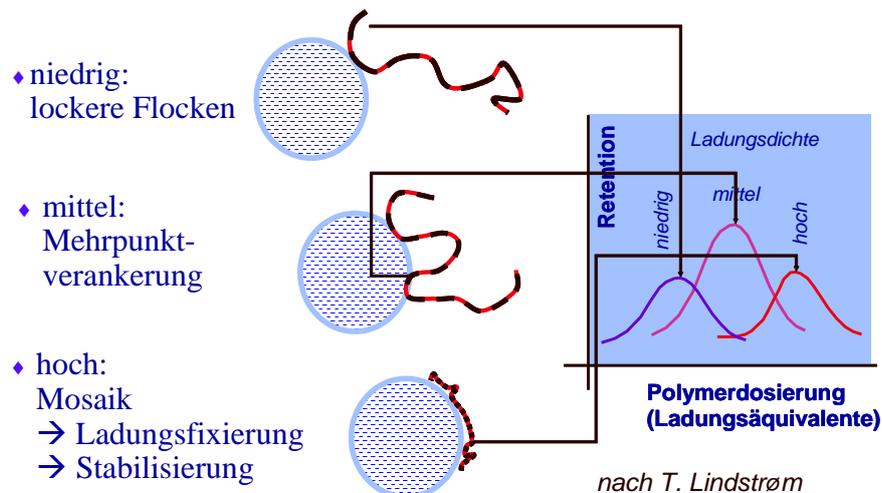


Abbildung 14 - 7: Effektivität der Retentionsmittel-Dosierung bei verschiedenen Polymertypen (Abhängigkeit von Molmasse und Ladung)

14.7 Mehrkomponenten-Retentionssysteme

Bei Mehrkomponentensystemen werden kationische und anionische Komponenten so kombiniert, dass man einen Synergieeffekt erzielt.

14.7.2 Polymer-Polymer- Systeme

14.7.2.1 Kationisch-anionisch (Assoziationsmechanismus)

Will man kationische und anionische Polymere gemeinsam verwenden, muss man sehr vorsichtig sein. Normalerweise bildet ein kationisches Makromolekül mit einem anionischen ein unlösliches Polysalz, einen „Simplex“. Als Vorstufe kann es aber auch zur Ausbildung von locker assoziierten Molekül-Knäueln kommen, in denen die kationischen und anionischen Ketten an einander hängen und insgesamt eine kettenförmige Überstruktur ausbilden, die auch größere Distanzen zwischen den Partikeln überbrücken kann (Abbildung 14 - 8). In den Assoziaten wechseln sich positive und negative Knäuel ab. Die Anziehung ist umso größer, je höher die Einzelladung der beteiligten Moleküle ist. Dadurch entstehen starke Kettenassoziate, die zunächst gut wirken, aber durch Simplexbildung auch schnell ihre Wirkung verlieren.

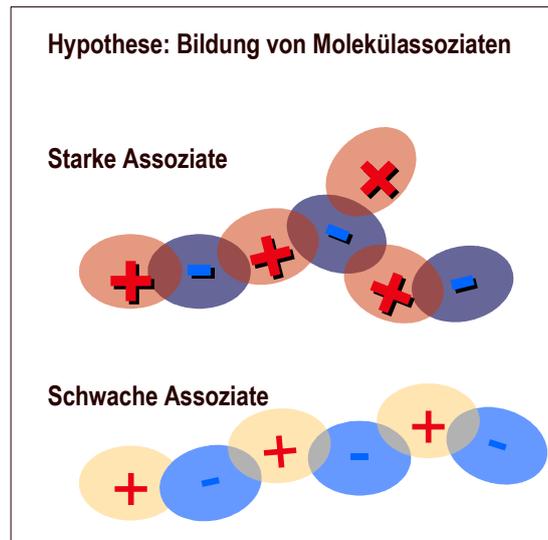


Abbildung 14 - 8: Übermolekulare Assoziante von Makromolekül-Knäueln

Dadurch erreicht man eine maximale Retentionswirkung, wenn man eine annähernd gleich große Zahl von positiven und negativen Makromolekülen verwendet. Ein Beispiel gibt Abbildung 14 - 9:

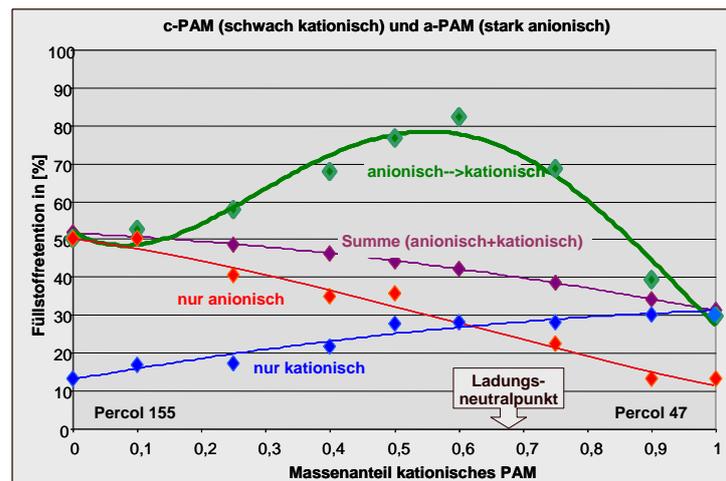


Abbildung 14 - 9: Synergie der Retentionswirkung bei Verwendung einer Kombination aus kationischem und anionischen Polyacrylamid

14.7.2.2 Kombination kationisches Fixiermittel und anionisches Retentionsmittel

Etwas anders wirken Dualsysteme, die aus einem hoch geladenem kationischen Additiv und einem lang-kettigen anionischen Polymeren bestehen. Hier werden zunächst auf der Teilchenoberfläche kationische Domänen gebildet an, die dann das anionische Polymer andocken und Brücken zu Nachbarteilchen bilden kann (Abbildung 14 - 10

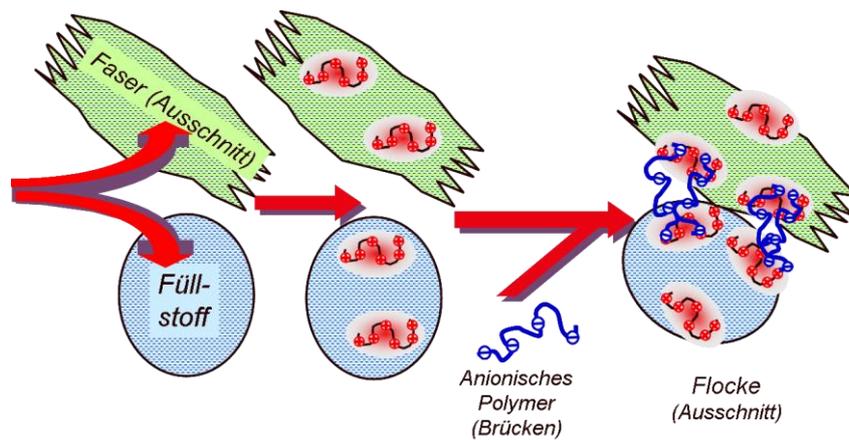


Abbildung 14 - 10: Dualer Polymermechanismus mit Fixierung

14.7.2.3 Kationisch-kationisch (Site-Blocking-Mechanismus)

Auch zwei unterschiedliche kationische Polymere können synergistisch wirken. Dabei wirkt eigentlich nur das hochmolekulare Polymere direkt retenierend, u.z. über einen Brückenmechanismus. Das zweite Polymere unterstützt dieses dadurch, dass es Nebenreaktionen unterbindet („Defensive Synergie“). Locker adsorbierte; schwach kationische Makromolekül-Ketten können nämlich leicht ihre Wirksamkeit verlieren, wenn sie sich flach an die Teilchenoberfläche anlegen. Sie können dann keine Brücken mehr bilden und erzeugen auch keinen starken lokalen Überschuss an positiver Ladung, was zu einem Mosaik-Mechanismus führen könnte. Addiert man zusätzlich auch niedermolekulares Polymer kann dieses die freien Stellen der Oberfläche belegen, so dass das langkettige Polymer daran gehindert wird, sich flach anzulegen (siehe Abbildung 14 - 11)

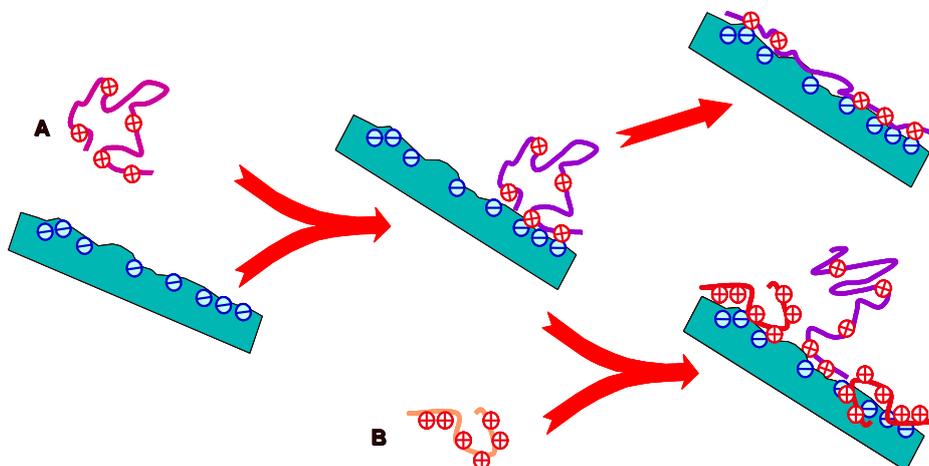


Abbildung 14 - 11: Synergie von verschiedenartigen kationischen Polymeren in einem Retentionssystem durch den Site-blocking-Mechanismus

Die Komponente B verhindert das Flachlegen der Komponente A. Hier ist der Zugabezeitpunkt sehr wichtig, weil sonst die direkt wirksame Komponente A nicht die gewünschte Knäuelkonformation einnimmt. Auch muss Überladung des Systems vermieden werden.

14.8 Flockung durch Mikropartikelsysteme

Mikropartikelsysteme bestehen aus einer Komponente von Mikropartikeln (bzw. Nanopartikeln) und einem kationischen Polymeren. Die Mikropartikel wirken als Extender und Träger für die Polymeren, so dass sie auch in Form eines erweiterten Brückenbildungsmechanismus (siehe Abbildung 14 - 5) wirken können. Wird die kationische Komponente zuerst dosiert, bilden sich Primär-Faserflocken, die dann noch mit den anionischen Mikropartikeln in Wechselwirkung treten können.

Es wurde dafür der in Abbildung 14 - 6 schematisch gezeigte Mechanismus vorgeschlagen:

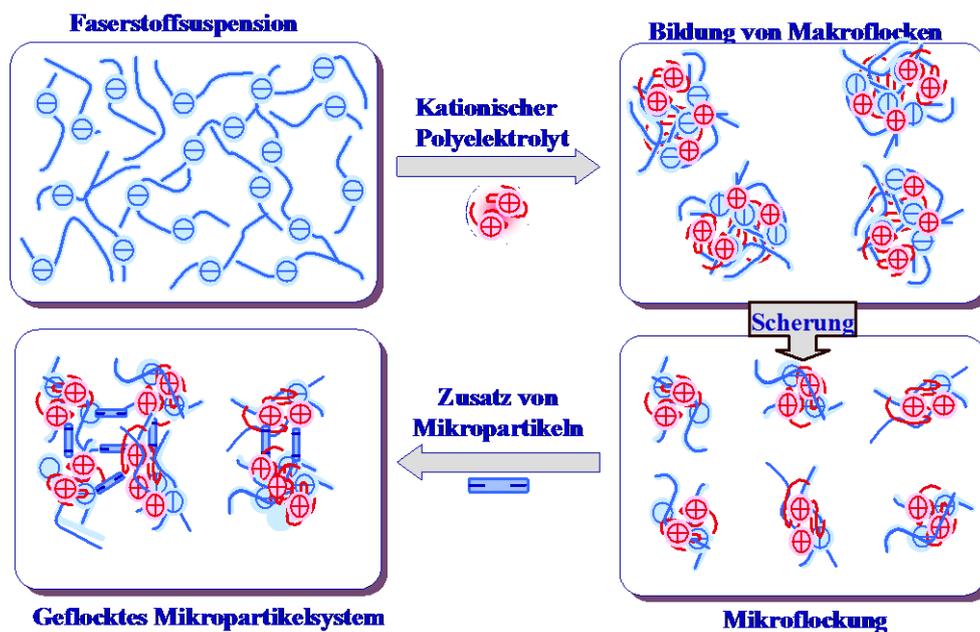


Abbildung 14 - 12: Flocken Bildung bei einem Partikel-Zweikomponenten-Retentionssystem

14.9 Netzwerkmechanismus nicht ionisch

Ein ungeladenes Dualsystem, das große, kolloidale Polymerteilchen enthält, kann mit geeigneten Polymeren auch über andersartige Wechselwirkungen vernetzend wirken. Hier kommen vor allem die s.g. hydrophoben Wechselwirkungen infrage. Diese beruhen darauf, dass überwiegend hydrophobe Komponenten in wässriger Umgebung dazu neigen, zu assoziieren und eventuell sogar auszufallen. Sie werden gleichsam aus dem umgebenden Wasser hinausgedrängt.

Solche Systeme enthalten meist ein preisgünstiges Phenolharz, das sowohl hydrophile (Phenolgruppen) und hydrophobe Oberflächenbereiche (aromatische Ringe) aufweist. Kombiniert man solche Polymerharz-Partikel mit einem löslichen Polymer (z.B. Polyethylenoxid), das ebenfalls neben den für die Löslichkeit notwendigen hydrophilen Gruppen auch noch genügend hydrophobe Domänen enthält, dann assoziieren die hydrophoben Bereiche und es bilden sich temporärere Netzwerke aus.

Sie funktionieren ähnlich dem erweiterten Brückenbildungsmechanismus, sind aber vorwiegend über hydrophobe Bindungen stabilisiert.

Besonderheiten der nicht ionischen Netzwerkflockung

- überwiegend nicht-ionische Wechselwirkungen (z.B. PEO, Phenolharze)
- großer Einfluss der Teilchengröße
- geringer Einfluss der Oberflächenladung und Elektrolytgehalt
- geringer Einfluss gelöster Substanzen
- Dosierungsgeschwindigkeit und –reihenfolge kritisch
- irreversible Flockung

14.10 Vergleich der verschiedenen Mechanismen

Tabelle 14 - 4 listet die wesentlichen anwendungstechnischen Konsequenzen der verschiedenen Retentionsmechanismen auf

Tabelle 14 - 4: Besonderheiten der verschiedenen Retentionsmechanismen

<i>Mechanismus</i>	<i>Scherstabilität der Flocken</i>	<i>Wirkung gelöster anionischer Störstoffe</i>	<i>Wirkung von Elektrolyten</i>
<i>Ladungsneutralisation (Coagulation)</i>	-	-	+
<i>Mosaik –Flockung</i>	+	-	-
<i>Brückenflockung (Adsorption)</i>	++	-	-
<i>Brückenflockung (induziert)</i>	++	0/-	++
<i>Komplexflockung (elektrostatisch)</i>	+++	-	-
<i>Netzwerkflockung (nicht ionisch)</i>	+++	- → +	0

14.11 Praktisch verwendete Retentionssysteme

Obwohl es eigentlich nur wenige Grundtypen von Polymeren gibt, die als Retentionsmittel benutzt werden, setzt man doch viele verschiedene Varianten und Kombinationen bei den praktisch benutzten Retentionssystemen ein. Für die Auswahl eines Systems für eine bestimmte Produktion spielen aber; wie immer; nicht nur technische Überlegungen, sondern auch die Marktmechanismen, allen voran die Kosten, eine entscheidende Rolle.

Tabelle 14 - 5: Übersicht über die praktisch eingesetzten Retentionssysteme und die Mechanismen, nach denen sie überwiegen wirken

Einkomponentensysteme	
c-Stärke	Mosaik / Brücken
c-PAM	Brücken
P-Amin	Ladung/Mosaik

Zweikomponenten-Polymersysteme	
c-Stärke & a-PAM	Brücken
P-Amidoamin & a-PAM	Brücken
P-Amin & a-PAM	Brücken
Partikelsysteme	
PEO & Phenolharze	Netzwerk
Montmorillonit ¹⁾ & a-PAM	Netzwerk
c-PAM & Montmorillonit	Flocken/Brücken
c-PAM & Silicasol	Flocken/Brücken
c-PAM & Borsilicat	Flocken/Brücken
c-Stärke & Aluminat	Flocken/Brücken
Mehrkomponentensystemen	
c-Stärke & c-PAM & SiO ₂	Flocken/Brücken
c-Stärke & PAmAmin/Pamin a-PAM	Flocken/Brücken

¹⁾ Montmorillonit ist der Hauptbestandteil von Bentonit, häufig werden diese Begriffe gleichbedeutend verwendet

14.11.1 Anwendungseigenschaften der Retentionsmittel

Die Profile der wichtigsten Retentionssysteme in Bezug auf die Anwendungseigenschaften sind in Tabelle 14 - 6 zusammengestellt:

Tabelle 14 - 6: Profile von Retentionssystemen

14.11.2 Verbrauch von Retentions- und Fixiermitteln

Abbildung 14 - 13 gibt eine Übersicht über Weltverbrauch für 2001 an Retentions- und Fixiermitteln (Quelle: Pelzer Zellcheming HV 2002) wieder.

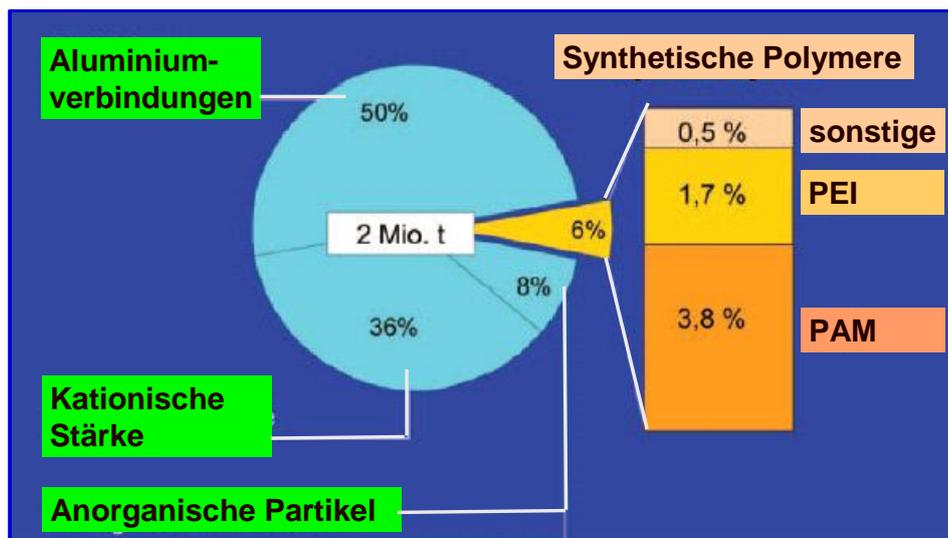


Abbildung 14 - 13: Weltweiter Verbrauch von Fixier- und Retentionsmitteln

Quantitativ spielen immer noch die Aluminiumverbindungen die wichtigste Rolle. An zweiter Stelle steht die kationische Stärke. Die synthetischen Polymeren machen mengenmäßig nur 6% des Verbrauchs, sie sind sehr wirksam aber haben auch ihren Preis.

Die einzelnen Polymerklassen sind sehr vielseitig einsetzbar. So kann man mit Polyacrylamiden durch Variation des Polymerisationsgrad (bzw. der Molmasse), der Ladung (kationisch oder anionisch) und der Ladungsdichte fast das ganze Spektrum der verschiedenen Anwendungsfelder von polymeren Additiven abdecken (Abbildung 14 - 14).

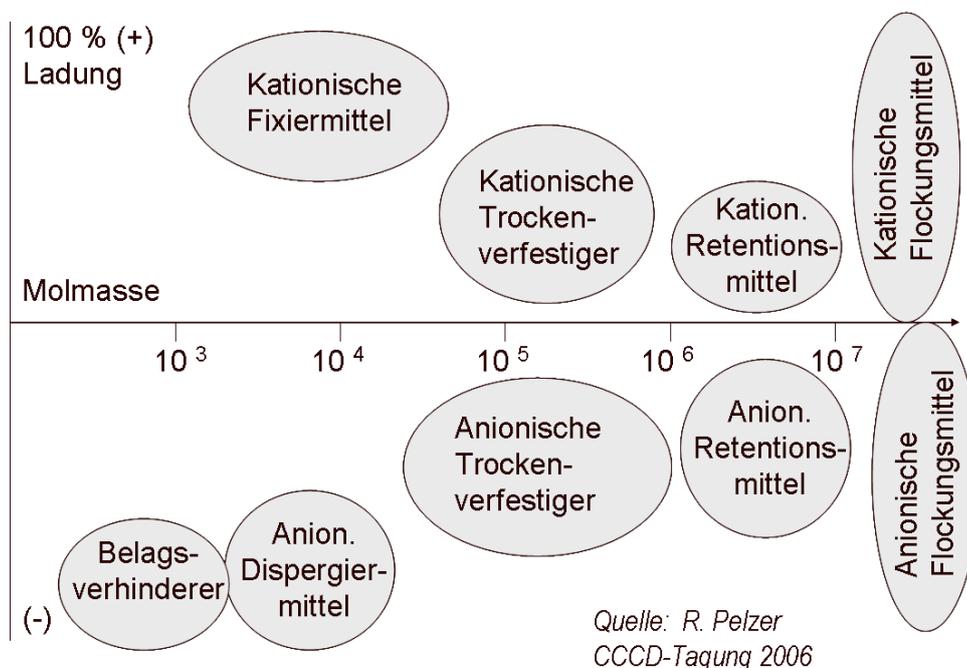


Abbildung 14 - 14: Anwendungsfelder von Polyacrylamiden mit unterschiedlicher Ladung und Molmasse

14.11.3 Anwendungsformen polymerer Additive

Die Retentionsmittel können entweder als feste Pulver oder Granulate bezogen werden. Diese müssen vor der Dosierung in einer eigenen Lösestation vollständig in Wasser zu einer Dosierlösung aufgelöst werden.

Auch Lösungen von Additiven werden gehandelt, die man als Stammlösung leicht auf die Dosierkonzentration verdünnen kann. Da die Polymeren aber immer eine recht hohe Lösungsviskosität aufweisen, kann dabei kein sehr hoher Feststoffgehalt verwirklicht werden. Also wird dabei immer auch viel Wasser eingekauft.

Im Unterschied zu echten Lösungen haben Polymerdispersionen und Emulsionen eine sehr niedrige Viskosität. Hier liegt das Polymer konzentriert in feinen kugelförmigen Tröpfchen in einer kontinuierlichen Phase verteilt vor.

Normalerweise bilden wasserlösliche Polymere in Wasser natürlich keine disperse Phase aus, sondern lösen sich. Durch einen Trick kann man aber trotzdem die hochmolekularen Additive daran hindern, sich zu lösen. Dazu werden im Wasser zusätzlich niedermolekulare Verbindungen gelöst, die die an sich schlechtere Löslichkeit des Polymeren weiter zurückdrängen. Erst beim starken Verdünnen nach dem Dosieren löst sich dann auch der hochmolekulare Anteil (Abbildung 14 - 15)

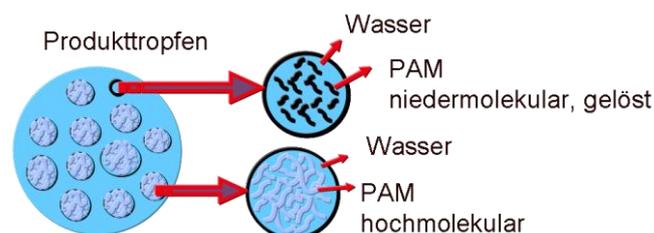


Abbildung 14 - 15: Aufbau von Polymerdispersionen von hydrophilen Polymeren (Quelle: R. Pelzer; CCCD-Tagung 2006)

Eine andere Handelsform sind so genannte Umkehremulsionen. Bei diesen liegt das hydrophile Polymer in Form kleiner Tröpfchen fein verteilt in einem Öl vor. Dosierte dieses Ölpräparat in den Wasserstrom bilden sich darin aus der vorher kontinuierlichen Ölphase Öltröpfchen (Abbildung 14 - 16). Das Polymere löst sich im überschüssigen Wasser. Diesen Vorgang nennt man Phasenumkehr.

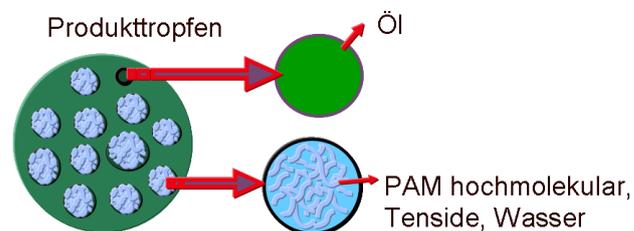


Abbildung 14 - 16: Aufbau von polymeren Wasser in Öl – Emulsionen (Umkehremulsionen) (Quelle: R. Pelzer; CCCD-Tagung 2006)

Wegen der sehr geringen Menge stört das Öl in der Regel im Produktionsprozess nicht. Das leicht flüchtige Öl verdampft bei der Trocknung. Ansonsten kann ein geeignet ausgewähltes Dispergieröl sogar als Entschäumer wirken.