

15 Trockenfestigkeit; Stärke als Additiv

15.1 Festigkeitseigenschaften

Papiere sind bei Herstellung und Verarbeitung Kräften in x-, y- und z-Richtung ausgesetzt (auf der Papiermaschine, beim Streichen, Bedrucken, Falzen usw.), die bestimmte Festigkeiten verlangen (sonst Abrisse, Rupfen, Stauben, Löcher).

Die wichtigsten Festigkeitseigenschaften von Papier sind:

Statische Festigkeiten

Unter einer statischen Festigkeit, versteht man die Kraft, der ein Papier bei langsamer und gleichmäßiger Spannungsbelastung standhalten kann.

Zur Bestimmung der statischen Papierfestigkeit nimmt man an mehreren, 15 mm breiten Steifen eine Kraft-Dehnungskurve auf wobei die Halteklammern sich langsam mit konstanter Geschwindigkeit von einander entfernen. Die Kraft, die man zum Dehnen des gespannten Papiersteifens benötigt, wird gemessen. Man erhält eine Kraft-Dehnungs-Kurve, wie sie in Abbildung 1 schematisch gezeigt ist. Aus einer solchen Kurve werden die entsprechenden Kennwerte abgelesen:

- Bruchkraft [N] bzw. Bruchspannung (breitenbezogene Bruchkraft) [kN/m] (Tensile strength)
- Reißlänge [km] (berechnet aus Bruchspannung und Flächengewicht)
- Bruchdehnung [%]
- Dehnmodul
- Nullreißfestigkeit (Einspannlänge Null)

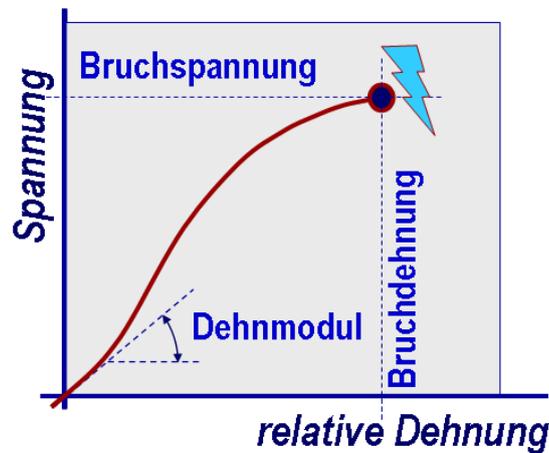


Abbildung 1: Spannungs-Deformationskurve für den Reißversuch

Dynamische Festigkeiten

Unter einer dynamischen Festigkeit, versteht man die Kraft, der ein Papier bei schneller und/oder ungleichmäßiger Spannungsbelastung standhalten kann.

Zu den dynamischen Festigkeitswerten zählt man:

- Fortreißfestigkeit (Rissfortpflanzung)
- Berstfestigkeit
- Doppelfalzzahl (Knickfestigkeit)

Versagensmechanismen bei dynamischer Beanspruchung:

- Ungleichmäßige Spannungsverteilung im Faservlies besondere hohe Belastung bestimmter Bereiche
- Starke Dehn- und Biegebelastung auf Einzelfasern → Faserbruch
- Scherbelastung der Faser-Faser-Bindungen → Bruch von Faser-Faser-Bindungen

15.1.1 Die Festigkeit erhöhende und vermindernde Faktoren

Festigkeiten sind gegeben durch:

- Wasserstoffbrücken (am wichtigsten)
- van der Waals-Kräfte
- kovalente Bindungen
- ionische Wechselwirkungen

Über die Stoffzusammensetzung der mengenmäßig bedeutendsten Papiersorten (graphische Papiere), nämlich hohe Anteile an Deinkingstoff, Holzstoffen und Füllstoffen, resultieren diverse festigkeitserniedrigende Faktoren wie

1. geringe Einzelfaserfestigkeit (chemische und/oder mechanische Schädigung)
2. Schlechte Faser-Faser-Bindung (H-Brücken)
 - a. Mangelnde Hydrophilie (z.B. hoher Ligningehalt)
 - b. Geringe Bindungsfläche (z.B. zu hoher Füllstoffgehalt)
 - c. Mangelnde Plastizität/Flexibilität (Fasermorphologie)

Die negative Auswirkung speziell von Füllstoffen ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

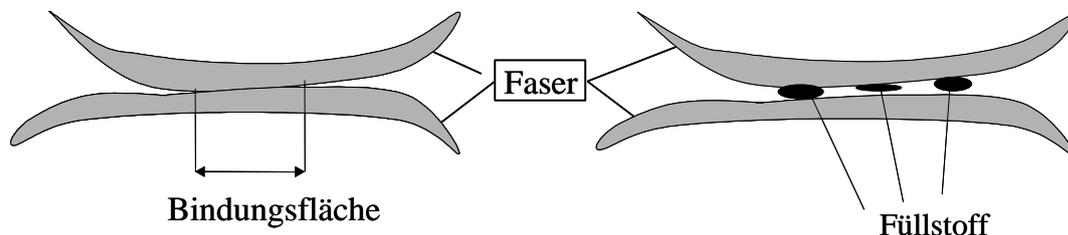


Abbildung 2: Festigkeitsvermindernde Wirkung von Füllstoffen

Damit sind die Festigkeiten eine kritische Eigenschaftsgruppe. Es ist heute unumgänglich festigkeits-steigernde Additiv einzusetzen

15.2 Trockenfestmittel

15.2.2 Rolle von Trockenfestmitteln

Festigkeitssteigerungen lassen sich bis zu einer gewissen Grenz durch Mahlung (Nachteil: hoher Energiebedarf) oder durch Trockenfestigkeitsmittel erzielen. Bei diesen handelt es sich um hydrophile, wasserlösliche, möglichst hochmolekulare Substanzen wie:

- Stärke
- Pflanzengummi
- CMC
- synthetische Polymere

Diese verstärken die Wasserstoffbrücken bzw. erhöhen die Zahl an Bindungen zwischen den Fasern an ihren Kreuzungspunkten.

15.2.3 Wirkung von Festigkeitsadditiven (am Beispiel der Stärke)

Kationische Stärke wird teilweise an der Faseroberfläche durch ionische Wechselwirkungen retiniert. Ein Teil der Stärke, insbesondere die nicht ionische oder anionische Stärke, bleibt einfach im Wasser des Papierstoffs gelöst oder wird im Faserpelz der Fasern mechanisch festgehalten. Lösliche Stärke häuft sich beim Verdampfen des Wassers infolge des Schwimmhauteffekts an den Faser-Faser-Kreuzungspunkten an (siehe Abbildung 3)

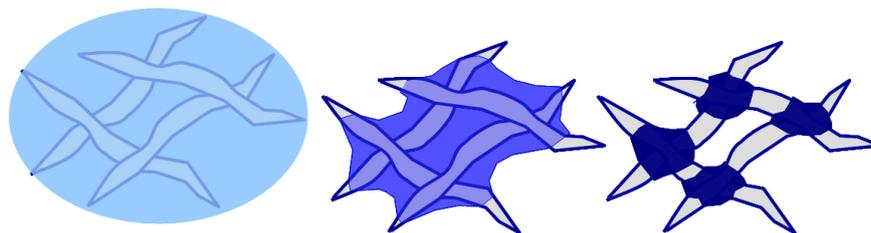


Abbildung 3: Aufkonzentrierung der Stärke an den Faserkreuzungspunkten durch den Schwimmhauteffekt

Zunächst gibt es kaum Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen der Cellulose-Oberfläche und den Stärke-Molekülen, weil die OH-Gruppen alle durch Wassermoleküle solvatisiert und damit gegen den Nachbarn abgeschirmt sind. Erst beim anschließenden Trocknen, wenn das Wasser verdampft, bilden sich Wasserstoff-Brücken zwischen Stärke und Cellulose aus.

Dadurch verbessern sich vor allem die statischen Festigkeiten, für die die Faser-Faser-Bindungen maßgebend sind.

Die gebildeten Cellulose-Stärke –OH-Brücken sind allerdings schwächer als Cellulose - Wasser- bzw. Stärke-Wasser-Brücken. Daher werden die Cellulose-Stärke-Brücken im Papier beim Anfeuchten durch die eindringende Wassermolekül wieder gelöst. Stärke und analoge hydrophile Additive liefern daher nur einen Beitrag zur Trockenfestigkeit und bringen praktisch nichts im Hinblick auf Nassfestigkeit.

15.2.4 Stärkeverbrauch für Papier

Das wichtigste Festigkeitsmittel ist die Stärke. Stärke ist hervorragend mit den Rohmaterialien des Papiers verträglich, ist sehr preiswert und bringt gute Trockenfestigkeit. Es ist daher das Mittel der Wahl um das Papier in dieser Hinsicht aufzubessern. Daher nimmt der Verbrauch an Industriestärke für die Papierproduktion – absolut und relativ auf die Papiermenge bezogen – ständig zu. Der in Abbildung 4 bis 2004 gezeigte Trend setzt sich inzwischen weiter fort.

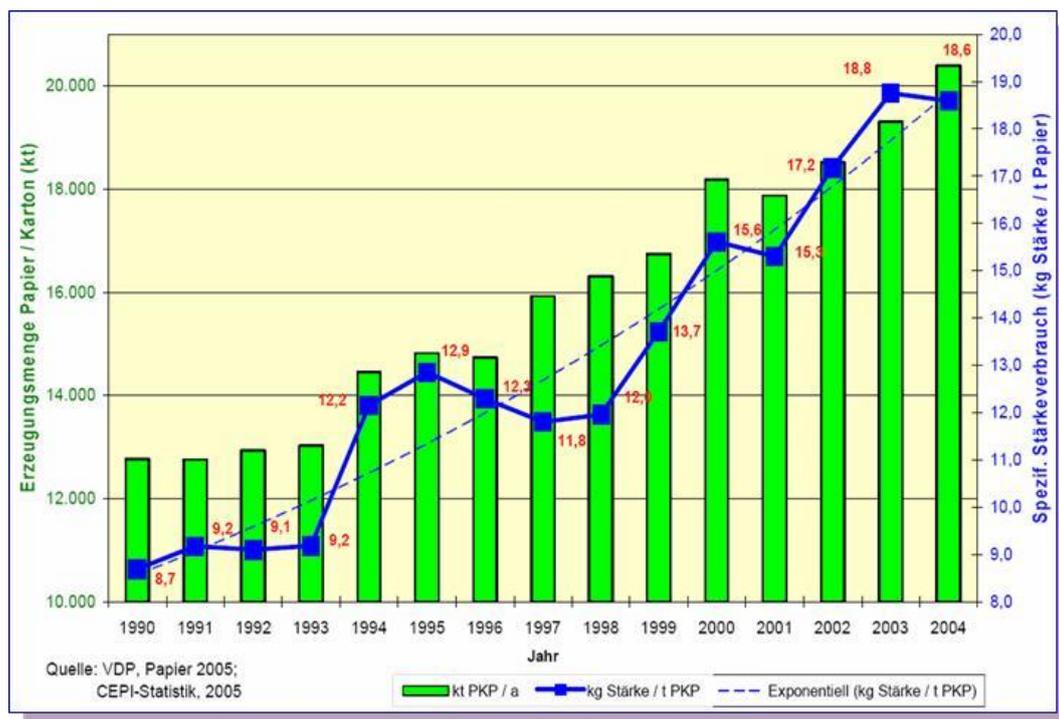


Abbildung 4: Zunahme des Stärkeverbrauchs für Papier in Europa

Diese Zunahme geht Hand in Hand mit dem Trend für die Additive allgemein. So ist der relative Anteil an nicht-faserigen Produkten im Papier in Europa von 13,0% in 1991 auf 14,6% in 2010 gestiegen (Abbildung 5).

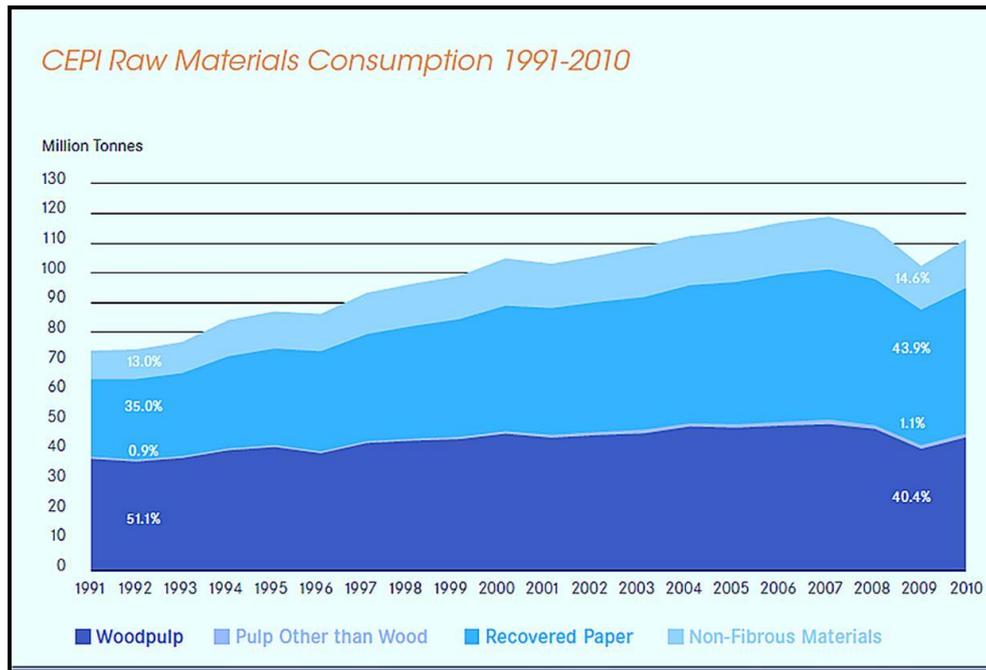


Abbildung 5: Veränderung der Papierzusammensetzung in Europa in den letzten 2 Jahrzehnten

Die Stärke stammt im Wesentlichen aus drei verschiedenen Pflanzen: Mais, Kartoffel und Weizen. Während in Deutschland noch die Kartoffelstärke dominiert, überwiegt im übrigen Europa und weltweit die billigere Maisstärke (siehe Abbildung 6).

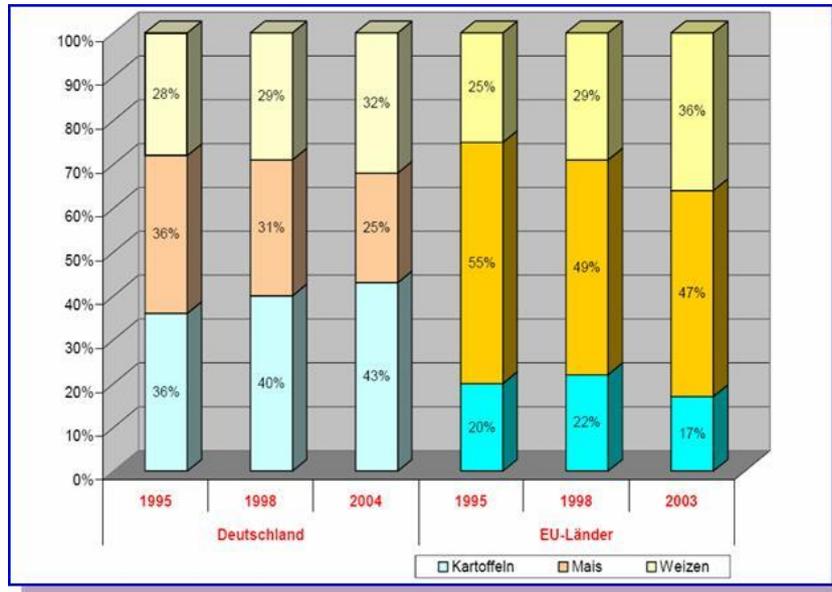


Abbildung 6: Anteile verschiedener Stärken in Deutschland und Europa

15.2.5 Stärkeprodukte

Mengenmäßig dominiert unter allen chemischen Additiven eindeutig nicht oder nur wenig modifizierte Stärke (vorzugsweise aus Mais, Weizen, Kartoffeln), deren Einsatzarten für Westeuropa in Abbildung 7 wiedergegeben sind.

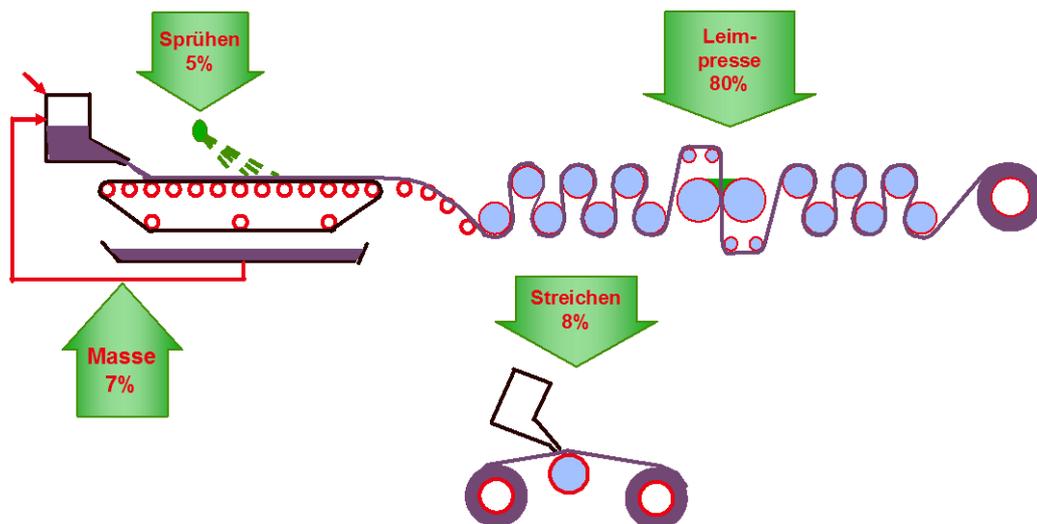


Abbildung 7: Einsatzgebiete von Stärke bei der Papierherstellung

Dazu werden verschiedene native und modifizierte Stärke-Typen verwendet (Übersicht über die mengenmäßige Verteilung Abbildung 8).

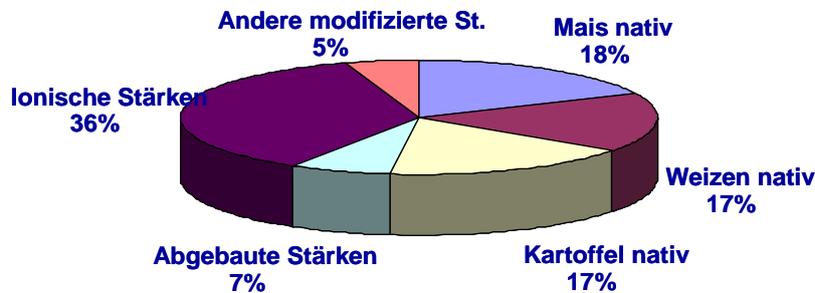


Abbildung 8: Arten der in der Papierherstellung eingesetzten Stärken

Für ungestrichene graphische Papiere wird die Stärke bevorzugt mittels Leim- oder Filmpresse aufgebracht, daneben aber auch in der Masse zugesetzt. Der Oberflächen-auftrag verbessert dabei vor allem die primären Oberflächeneigenschaften:

- Rupffestigkeit
- Abriebfestigkeit
- Dichte und Glätte

während der Massezusatz die Gefügefestigkeiten

- Bruchlast
- Berstfestigkeit
- Falzfestigkeit

erhöht.

Die Abbildung 9 bis Abbildung 10 zeigen die chemischen Formeln der molekularen Komponenten Amylose und Amylopektin, aus denen sich das Stärkekorn zusammensetzt. Beides sind Polysaccharide aus dem Baustein α -Glucose (im Unterschied zur Cellulose, die aus β -Glucose aufbaut ist).

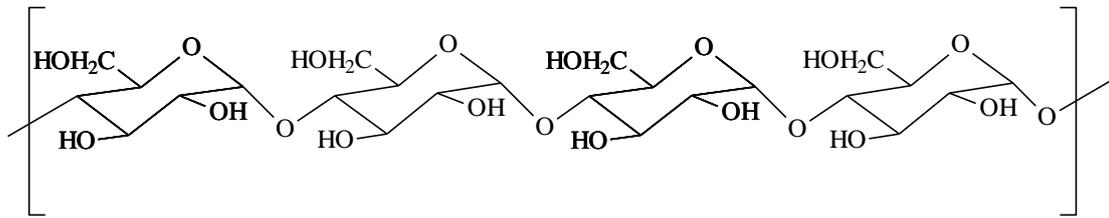


Abbildung 9: Amylose (lineares Makromolekül)

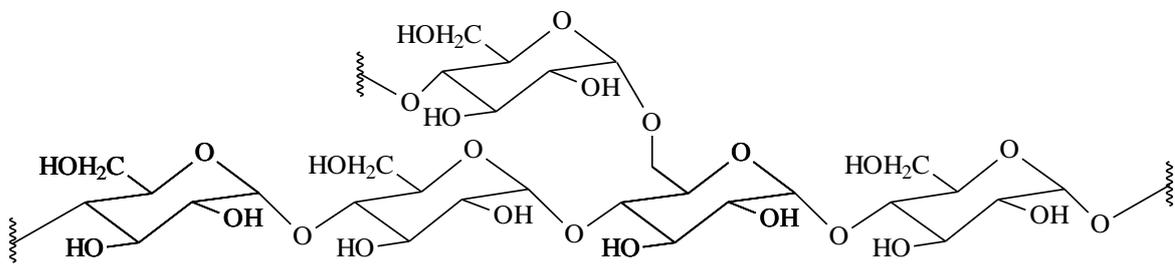
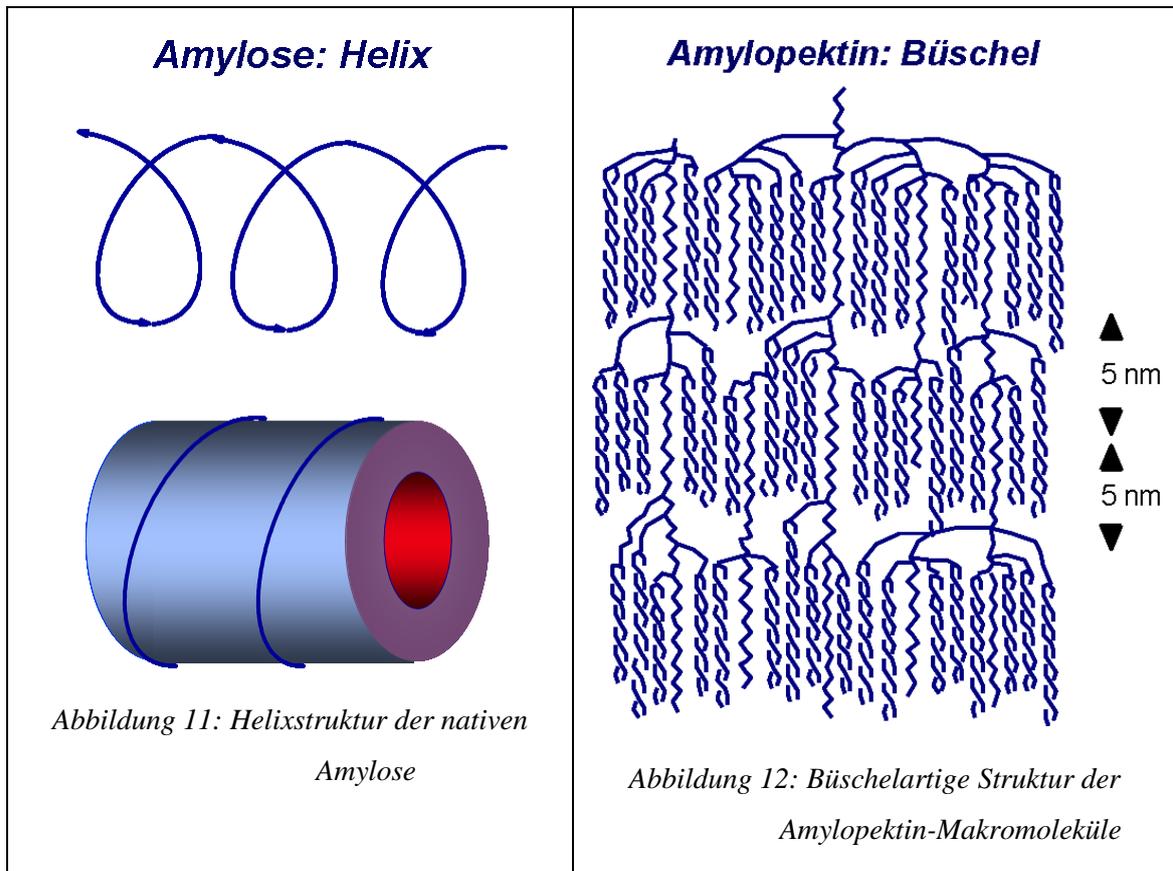


Abbildung 10: Amylopektin (strauchartig verzweigtes Makromolekül)

Der Gehalt an Amylose und Amylopektin ist von der Quelle abhängig, aus der die Stärke stammt. Für die Papieranwendungen ist das Amylopektin wertvoller, weil es bei relativ niedriger Viskosität eine hohe Klebkraft entfaltet. Dies liegt an der strauchartigen Struktur der Makromoleküle (siehe Abbildung 10)



Die Amylose kann auskristallisieren und sich helixartig zu einem Hohlzylinder aufwickeln (Abbildung 9), der durch Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen den einzelnen Helixwindungen stabilisiert ist.

Native Stärke ist in kaltem Wasser kaum löslich. Kocht man sie auf, quellen und entfalten sich die Makromoleküle, die Stärke löst sich zu einer hoch viskosen Lösung (bzw. Kleister). Beim Erkalten einer solchen Lösung kann die zunächst knäuelartig gelöste Amylose wieder kristallisieren und ausfallen. Die Viskosität und die Bindefähigkeit nehmen dabei ab. Diese unerwünschte Erscheinung nennt man „Retrogradation“.

Native Stärke wird daher auch nicht in Pulverform in die Papiermasse gebracht. Die Stärkekörner würden sich unter den herrschenden Bedingungen nicht auflösen, sondern nur quellen. Die gequollenen Körner sind relativ kompakt und verhalten sich eher wie

ein Füllstoff, als ein lösliches Polymer. Daher muss die Stärke in der Regel unmittelbar vor der Dosierung in Wasser aufgekocht und dadurch gelöst werden. Die Makromoleküle und Stärkegele können dann erst die erwünschten Wechselwirkungen mit den Zellstoff-Fasern entfalten.

Native Stärken sind entweder ungeladen oder nur ganz schwach ionisch. Neutrale Polysaccharide sind aber nicht besonders wirksam. Eine besondere, hier unerwünschte Eigenschaft von nativen amylosereichen Stärketypen ist ihre Retrogradationsneigung beim Abkühlen der Lösungen. Dadurch verlieren sie weitgehend ihre Bindekraft. Es werden daher an Amylopektin reiche Sorten bevorzugt. Eine Maissorte, die vor Allem Amylopektin enthält heißt Wachsmais (waxy corn).

Die Eignung technischer Stärkeprodukte für die Papieranwendung wird durch gezielte Modifikation verbessert, wodurch die entsprechenden technischen Stärketypen den einzelnen Anforderungen angepasst werden. Die wichtigsten dieser Typen und ihre technologischen Besonderheiten sind in Tabelle 1 aufgelistet

Tabelle 1: Modifizierte Stärketypen

<i>Modifikation</i>	<i>Durchführung</i>	<i>Wirkung</i>
<i>Abbau</i>	enzymatisch, säurehydrolytisch oder oxidativ	bessere Löslichkeit, niedrigere Viskosität
<i>Anionisierung</i>	oxidativ	bessere Löslichkeit, bessere Überbrückung durch stärker gestreckte Moleküle, keine Rekristallisation („Retrogradation“)
<i>Kationisierung</i>	chemische Reaktion mit kationischen Reagenzien	bessere Eigenretention, dadurch geringer Kreislaufbelastung

(Glycidyltrimethylammonium
Salz)

Die kationischen Gruppen der kationischen Stärke sind in Abbildung 13 dargestellt:

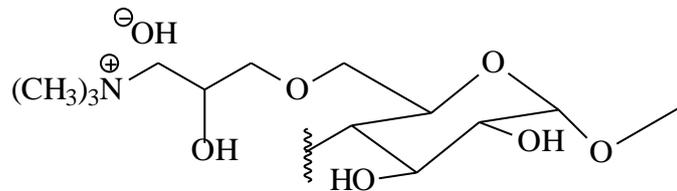


Abbildung 13: kationische Stärke

Verschiedene Stärken unterscheiden sich schon von Natur aus, weil sie von verschiedenen Pflanzen stammen. Sie können dazu noch in mannigfaltiger Weise modifiziert werden, so dass für jede Art der Anwendung geeignete Produkte zur Verfügung stehen. Abbildung 14 zeigt die verschiedenen technischen Methoden zur Herstellung modifizierter Stärken.

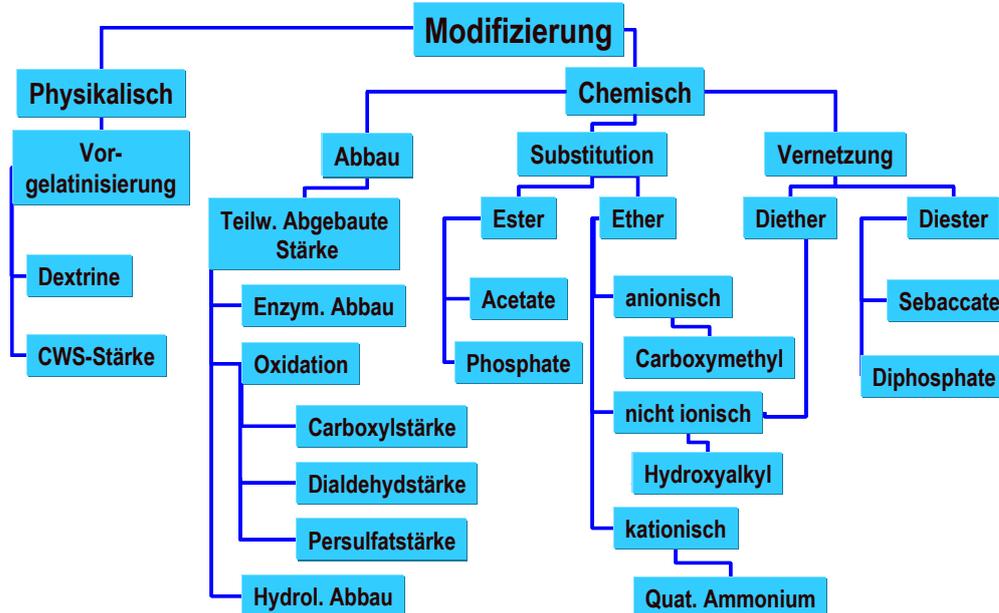


Abbildung 14: Modifizierungswege der Stärke

15.2.6 Wirkung des Stärkeeinsatzes in der Masse

Setzt man Stärke in der Masse ein, so werden die einzelnen Fasern fester miteinander verbunden. Dies führt zu einer Erhöhung der Bruchkraft (bzw. der Reißlänge) und des Berstdrucks und verbessert auch die Rupffestigkeit erheblich. Ein Beispiel wird in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2: Wirkung des Einsatzes von Stärke in der Masse

	<i>ohne Stärke</i>	<i>2 % kat. Stärke</i>
Grammgewicht [g/m ²]	59	61
Reißlänge [m]	2610	3670
Weiterreißfestigkeit [mJ/m]	470	470
Berstdruck [kPa]	108	124
Asche [%]	20	22
Rupffestigkeit [IGT OS/SS]	65/55	120/110

2% an Stärke verbessern die o.g. Eigenschaften erheblich. Dagegen steigt die Weiterreißarbeit nicht an, weil hier die Einzelfaserfestigkeit der kritische Wert für das Versagen ist.

15.2.7 Andere natürliche Trockenfestmittel

Neben kationischer Stärke kommen in der Masse in Spezialfällen auch andere Produkte zum Einsatz. Dies können sowohl amphotere Stärken, Guar (mit seinem Hauptbestandteil Guarán, einem Galactomannan, Formel siehe Abbildung 15), kationische Polyacrylamide, Alginat, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohol sein. Letztere sind anionisch bzw. praktisch nichtionisch und erfordern meistens zwecks besserer Retention auf dem anionischen Fasermaterial ein kationisches „Fixiermittel“ (z. B. Aluminiumsulfat).

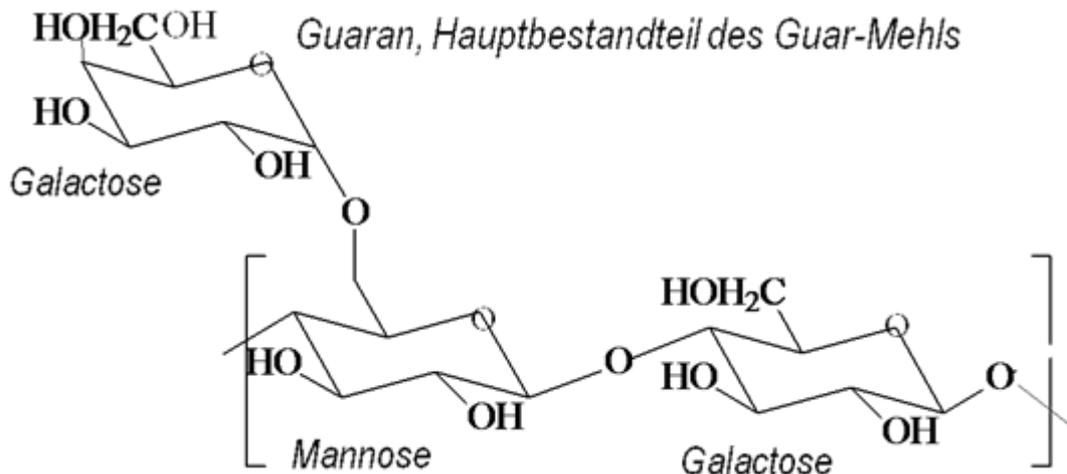


Abbildung 15: Galaktomannan (Guaran)

15.3 Oberflächenleimung

Die wahrscheinlich älteste historische Methode der Papierveredlung besteht darin, dass man es oberflächlich mit einer Stärkelösung („Leim“ oder „Flotte“) bestreicht und anschließend wieder trocknet. Dieses Verfahren wandten die Araber schon im frühen Mittelalter an, lange bevor Papier in Europa überhaupt bekannt war.

Heute wird diese spezielle Oberflächeleimung on-line mit einem speziellen in die Trockenpartie eingeschobenen Aggregat durchgeführt.

15.3.7.1 Stärkeauftrag mittels Leimpresse

Das heute noch gebräuchlichste Aggregat zur Oberflächenleimung ist die Leimpresse (Abbildung 16):

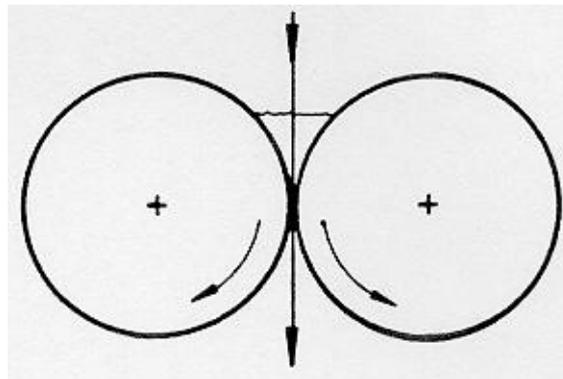


Abbildung 16: Vereinfachtes Leimpressenschema

Die wichtigen Faktoren bei der Leimpressenarbeit sind in Tabelle 1 wiedergegebenen.

Tabelle 1: Einflussfaktoren beim Leimpressenauftrag

Stärke	Konzentration; Viskosität; Temperatur; Art; Abbaufverfahren; Qualität
Leimpresse	Walzendurchmesser; Bahnführung; Art der Seitenabdichtung; Walzendruck; Walzenbezug; Oberflächengüte
Papier	Rohpapiergewicht; Einlauffeuchte; Stoffzusammensetzung; Produktionsgeschwindigkeit

Von besonderer Bedeutung für den Leimpressenauftrag ist die Viskosität der Leimpressenflotte. Sie wird zum einen vom Abbaugrad der Stärke und zum anderen natürlich von der Konzentration der Stärkelösung bestimmt. Praxisnah sind dabei Brookfield- Viskositäten von 40-100 mPas für 10 %ige Lösungen. Diese Vorgabe schließt die Verwendung nativer, also hochmolekularer Stärken aus und erfordert einen gezielten Abbau der hier meist verwendeten Mais- oder Weizenstärke. Dies wird heute

bevorzugt „in situ“, d.h. direkt in der Papier- oder Kartonfabrik nach zweierlei Verfahren durchgeführt, und zwar zum einen enzymatisch und zum anderen thermochemisch. Beim enzymatischen Verfahren lässt man auf konzentrierte Stärkeslurries bei Temperaturen von über 70°C und pH-Werten um 6 das stärkespaltende Enzym α -Amylase solange einwirken, bis der erwünschte Abbaugrad erreicht ist. Thermochemisch wird ein solcher Abbau durch kurzzeitiges Erhitzen von wässrigen Stärkesuspensionen auf 140-150 °C bei Anwesenheit eines Oxidationsmittel (Persulfat, Peroxid) erzielt.

Eine weitere Stärketype ist die oxidativ abgebaute Stärke, ein meist beim Stärkelieferanten durch Einwirkung von Hypochloritlösungen bei ca. 50°C auf vorgegebene Viskositätswerte eingestelltes Produkt. Neben diesen anionischen Modifikationen wird in der Leimpresse auch zunehmend kationische Stärke eingesetzt, die allerdings im Gegensatz zu kationischen Stärken für die Masse abgebaut werden muss.

Entscheidend für die mittels Leimpresenarbeit erzielbaren Effekte ist die vom Papier aufgenommene Menge an Leimpresenflotte und damit die aufgetragene Stärkemenge. Von Einfluss darauf sind u. a.

- Flächengewicht des Papiers (Abbildung 17)
- Konzentration der Stärkeflotte (Abbildung 18)
- Leimpresengeschwindigkeit (Abbildung 18).

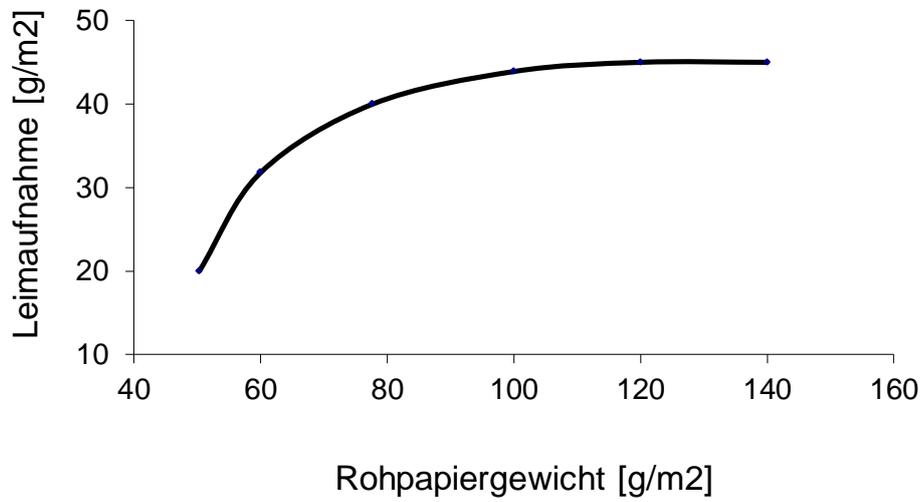


Abbildung 17: Einfluss des Flächengewichtes auf die Stärkeflottenaufnahme

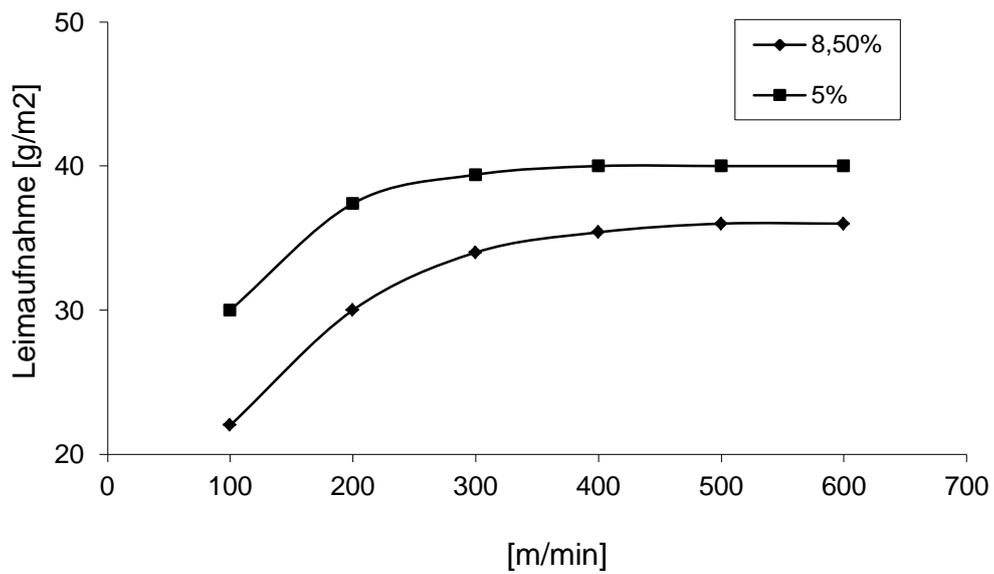


Abbildung 18: Einfluss von Leimpressengeschwindigkeit und Konzentration der Flotte auf die Stärkeaufnahme

Typische Leimpresenbedingungen unter Einbeziehung weiterer Parameter zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Typische Leimpresenbedingungen einer modernen Papiermaschine

Flächengewicht Rohpapier [g/m ²]	45	60	80
Leimpresengeschwindigkeit [m/min]	> 900	800	> 650
Stärkekonzentration [%]	4	6	7
Stärkeviskosität (50 °C, 100 UpM) [mPa · s]	20	28	30
Stärkeaufnahme (Flotte) [ml/m ²]	50	55	57
Stärkeaufnahme (trocken) [g/m ²]	2	3,3	4

Praxisnahe Beispiele für den Zusammenhang zwischen Stärkeauftrag und erzielbaren Festigkeitseigenschaften sind in Abbildung 19 und Abbildung 20 wiedergegeben (holzhaltiges Offsetpapier 80 g/m²).

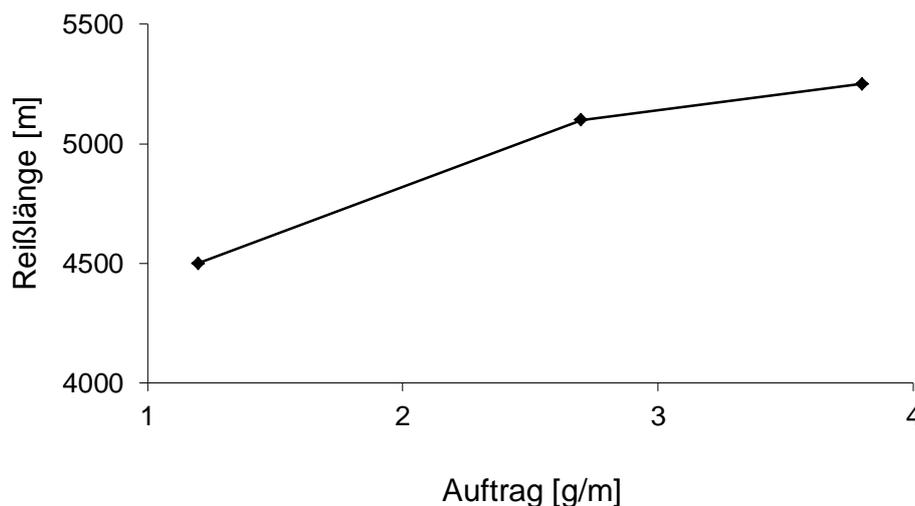


Abbildung 19: Entwicklung der Reißlänge mit steigendem Stärkeauftrag

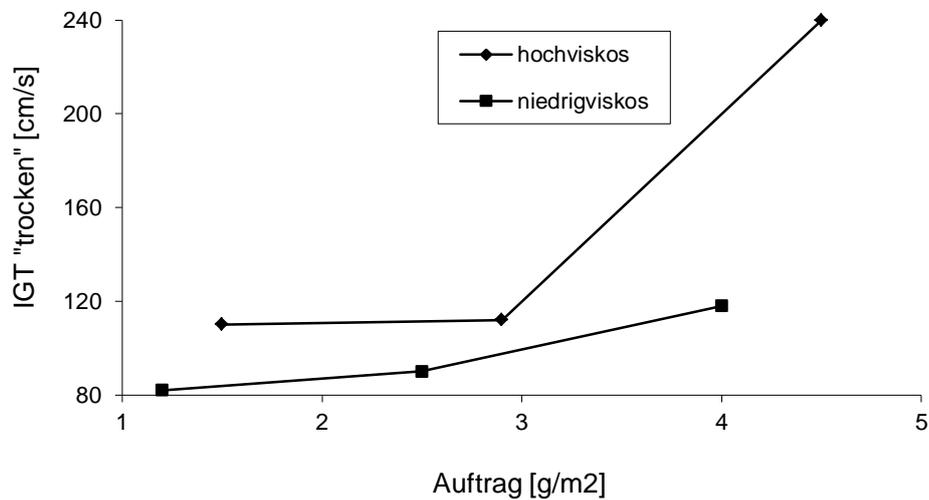


Abbildung 20: Entwicklung der Oberflächenfestigkeit mit steigendem Stärkeauftrag

15.3.7.2 Stärkeauftrag mittels Filmpresse

Die Filmpresse (Abbildung 21) ist eine heute immer stärker eingesetzte Alternative zur Leimpresse.

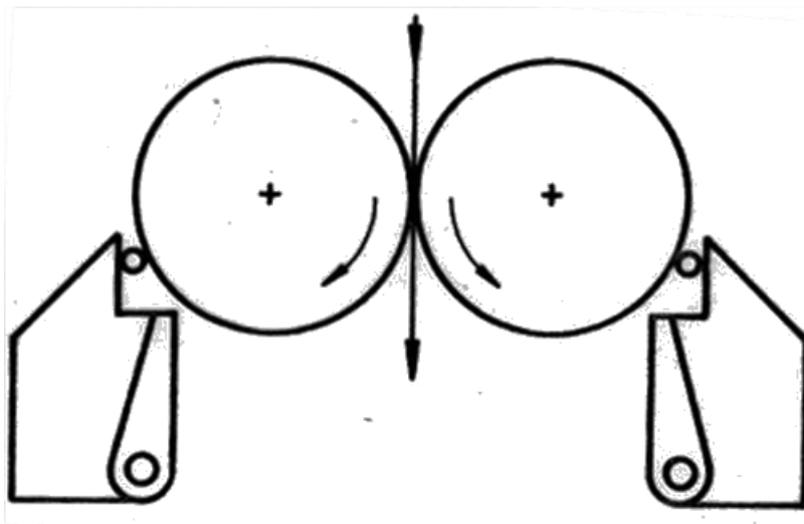


Abbildung 21: Vereinfachtes Filmpressenschema

Sie hat gegenüber der Leimpresse u. a. folgende Vorteile:

- höhere Geschwindigkeiten
- höhere Flottenkonzentration
- dadurch geringere Wasseraufnahme pro g Stärke

Einen Vergleich der beiden Aggregate zeigt Tabelle 3:

Tabelle 3: Vergleich Leimpresse und Speedsizer (Filmpresse) bei der Herstellung eines holzfreien Druckpapiers

	<i>Leimpresse</i>	<i>Speedsizer</i>
Flottenaufnahme [ml/m ²]	45	28
Stärkeauftrag [g/m ² otro]	3	2,8
Wasseraufnahme [ml/m ²]	42	25

15.4 Stärkeinsatz in der Masse

In der Masse werden praktisch ausschließlich kationische Stärken eingesetzt (wegen Retention). Im Vergleich zur Oberflächenstärke sind sie meist deutlich weniger abgebaut, da mit zunehmendem Abbau die Bindekraft und damit das festigkeitserhöhende Potenzial abnimmt. Die Viskositäten solcher Stärken liegen also deutlich höher als die von Leimpresenstärken (z. B. 3 %ige Lösungen ca. 150 m Pas, 10 %ige Lösungen 500 bis 1500 m Pas). Ihre Zugabe erfolgt im Dickstoffbereich, die Zugabemengen liegen zwischen 0,2 und 2,5 % (bez. auf Faserstoff). Die mit Hilfe von kationischen Stärken in der Masse erzielbaren Effekte sind am Beispiel eines holzhaltigen Papiers in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wirkung kationischer Stärke bei holzhaltigem Papier, Langsiebmaschine 800 m/min, Holzschliffanteil 65 %

	<i>ohne Stärke</i>	<i>2 % kat. Stärke</i>
Grammgewicht [g/m ²]	59	61
Reißlänge [m]	2610	3670
Weiterreißfestigkeit [mJ/m]	470	470
Berstdruck [kPa]	108	124
Asche [%]	20	22
IGT OS/SS	65/55	120/110

15.4.8 Vergleich Oberflächen- gegen Masseinsatz von Trockenfestigkeitsmitteln

Vorteile Oberfläche :

- bessere Ausnutzung für spezielle Oberflächeneigenschaften
- keine Retentionsprobleme
- verminderte Verschmutzungsprobleme (Schleim, Abwässer)

Vorteile Masse:

- niedriger Energiebedarf
- hohe Maschinengeschwindigkeit
- höhere Festigkeitswirkung