

## Synthetische Trocken- und Nassfestmittel

Das klassische Trockenfestmittel ist die Stärke, die sich auch durch einen sehr günstigen Preis auszeichnet. Synthetische Mittel sind in der Regel deutlich teurer. Dafür können sie für den speziellen Anwendungszweck besser maßgeschneidert werden und brauchen wegen ihrer hohen spezifischen Wirksamkeit auch nicht so hoch dosiert werden.

### Synthetische Trockenfestmittel

Bestimmte synthetische Polymere sind ebenfalls geeignet, die Trockenfestigkeit zu erhöhen, wenn sie in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu der Cellulose auszubilden und Papierfasern zu verbrücken. Prinzipiell eignen sich Polyamine [mit den funktionellen Gruppen-NH<sub>2</sub>] (bzw. Imine [-NH-]), Polyamide [-CONH] und Polyalkohole [-OH]. Diese Polymeren haben je nach Molmasse und Funktionalität mehr oder weniger auch Flockungs- und Retentionswirkungen.

### Polyacrylamide

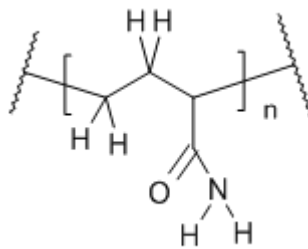


Abbildung 16-1: Polyacrylamid

Neben verschiedenen Polyacrylamiden, die sich in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden, gibt es auch noch Copolymere (z.B. mit Aminen oder Säuren). Dadurch erhält man eine große Zahl möglicher Produkte.

Um als Festigkeitsmittel wirken zu können, müssen sie allerdings auf jeden Fall relativ lang-kettig sein. Die Fähigkeit der Polyacrylamide, ebenfalls Wasserstoffbrücken zur Cellulosefaser zu bilden, geht aus der folgenden Abbildung 16-2 hervor.

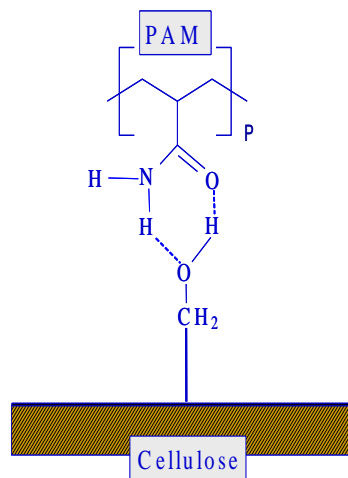


Abbildung 16-2: Ausbildung von Wasserstoff-Brücken zwischen Polyacrylamid und Cellulose

Die Bindung zwischen Amiden und Kohlenhydraten ist sogar etwas stärker als zwischen Kohlenhydraten und Kohlenhydraten. Daher sind diese H-Brücken auch nicht so leicht durch Eindringen von Wassermolekülen zu lösen und weisen eine gewisse Nassfestigkeit auf (damit erhält man allerdings kein richtig nassfestes Papier).

### Polyvinylalkohol und Copolymere Polyvinyl(alkohol –acetat)

Polyvinylalkohol ist ein synthetisches Polymer, das in seinen Eigenschaften in Folge der großen Zahl von Hydroxylgruppen oft der Stärke ähnlich ist. Diese Substanzen werden aus Polyvinylacetaten durch Verseifung der Acetylgruppen hergestellt. Werden dabei nicht alle Acetylgruppen abgespalten erhält man Copolymere mit sehr anpassungsfähigen Eigenschaften. solche Copolymere werden mitunter auch einfach Polyvinylalkohole genannt.

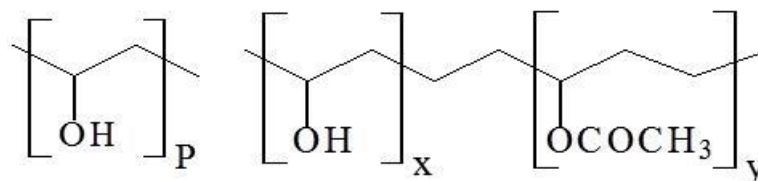


Abbildung 16-3: Polyvinylalkohol und Copolymere Polyvinyl(alkohol – acetat)

Je geringer der Anteil an freien Hydroxylgruppen (entsprechend einem niedrigen Verseifungsgrad), desto hydrophober ist der „Polyvinylalkohol“. Er macht das Papier etwas hydrophobe, d.h. er bringt eine gewisse Leimungswirkung.

### Polyamine und Polyimine

Die wichtigste Gruppe der Polyamine sind die Polyvinylamine (Abbildung 16-4, die durch vollständige oder teilweise Verseifung von Polyvinylformamid gewonnen werden.

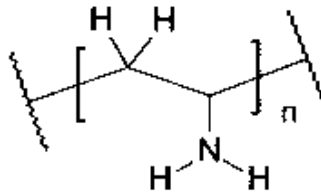
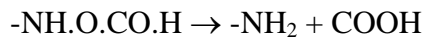


Abbildung 16-4: Polyvinylamin (PVAm)

Diese Polymeren sind durch ihre Aminogruppen temporär kationisch und können daher auch als Retentions- und Flockungsmittel z.T. auch als Fixiermittel dienen (in Abhängigkeit von Kettenlänge, Ladungsdichte ev. Verzweigungsgrad). Dies gilt auch für Polyimine.

Polyimine haben Aminostickstoff in ihrer Hauptkette eingebaut. Das wichtigste dieser Polymeren ist das Polyethylenimin (PEI) dessen lineares Kettensegment in Abbildung 16- 5 gezeigt ist.

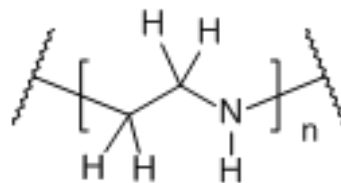


Abbildung 16- 5: Polyethylenimin(PEI)-Kettensegment

Die technischen Produkte weisen allerdings nicht nur lineare Ketten auf, sondern sind meist mehr oder weniger verzweigt.

### **Nassfestmittel**

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern als Hauptträger der Papierfestigkeiten (Reißlänge, Berstdruck u. a.) werden durch Wasser relativ leicht gespalten, wodurch trockene Papiere im Kontakt mit Wasser stark an Festigkeiten verlieren (auf unter 10% der ursprünglichen Werte). Diese geringe Nassfestigkeit wirkt sich auch bei der Papierherstellung sehr ungünstig aus. Insbesondere sollte das nasse Papiervlies bei der Übergabe von der Sieb- an die Trockenpartie eine ausreichende Nassfestigkeit („initiale Nassfestigkeit“) aufweisen, damit es an dieser kritischen Stelle nicht zu Abrissen kommt.

An zahlreiche Papiersorten wird auch die Forderung gestellt, ihre Festigkeiten auch im feuchten bzw. nassen Zustand in jeweils gewünschtem Umfang beizubehalten (diverse Tissueprodukte, Filterpapier, Teebeutel, Wertpapiere, Etikettenpapiere, Sackpapiere u.a.).

Mit Stärke kann man die Nassfestigkeit nur geringfügig erhöhen, weil natürlich auch die Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen der Stärke und der Cellulose der Fasern durch Wasser gelöst und verdrängt werden. Die N-H-O-Brücken synthetischer Polymerer sind etwas stabiler als die O-H-O-Brücken, daher können solche Mittel auch einen Festigkeitsbeitrag liefern, der gegen Wasser beständiger ist.

Nassfeste Papierprodukte muss man besonders mit entsprechenden Additiven (Nassfestmittel) nassfest machen. Diese Maßnahme wird aus historischen Gründen mitunter auch „Nassfest-Leimung“ genannt.

Die eingesetzten Mittel müssen eine festere (am besten eine kovalente) Bindung zu den Fasern entwickeln, die nicht durch Wassermoleküle verdrängt werden kann. Im Einzelnen wirken sie nach einem der im Folgenden beschriebenen Mechanismen.

Man verwendet Polymere oder mehrfunktionale Verbindungen mit reaktiven Gruppen, die erst unter den Trocknungsbedingungen mit den OH-Gruppen der Zellstofffasern reagieren und dabei mehrere Fasern miteinander verbrücken.

Hauptunterschiede zwischen Trockenfestmachung und Nassfestmachung:

<b>Mechanismus</b>	<b>Trockenfestigkeit</b>	<b>Nassfestigkeit</b>
Faser-Faser-Bindung	Temporär verstärkt	Permanent verstärkt
Anhäufung an Kreuzungspunkten	Starker Schwimmhauteffekt	Schwacher Schwimmhauteffekt
Umhüllung von Kreuzungspunkten	Schwacher Manschetteneffekt	Starker Manschetteneffekt
Bindung zur Cellulose und Stabilisierung von Manschetten	Wasserstoffbrücken	Kovalente Bindungen (Ester-, Ether- bzw. Urethanbindungen)
Charakter des Additivs	Hydrophil	Hydrophob

Permanente Brücken entstehen dadurch, dass sich zunächst wie bei der Flockung durch physikalische Anlagerung Polymerbrücken ausbilden, wodurch reaktive Gruppen der Makromoleküle des Nassfestmittels an der Faseroberfläche anliegen und mit deren OH-Gruppen in engen Kontakt kommen. Beim Trocknen verschwindet das Wasser und die Reaktivität der Vernetzungsgruppen nimmt infolge der hohen Temperatur drastisch zu, so dass sie mit der Cellulose reagieren (Abbildung 6).

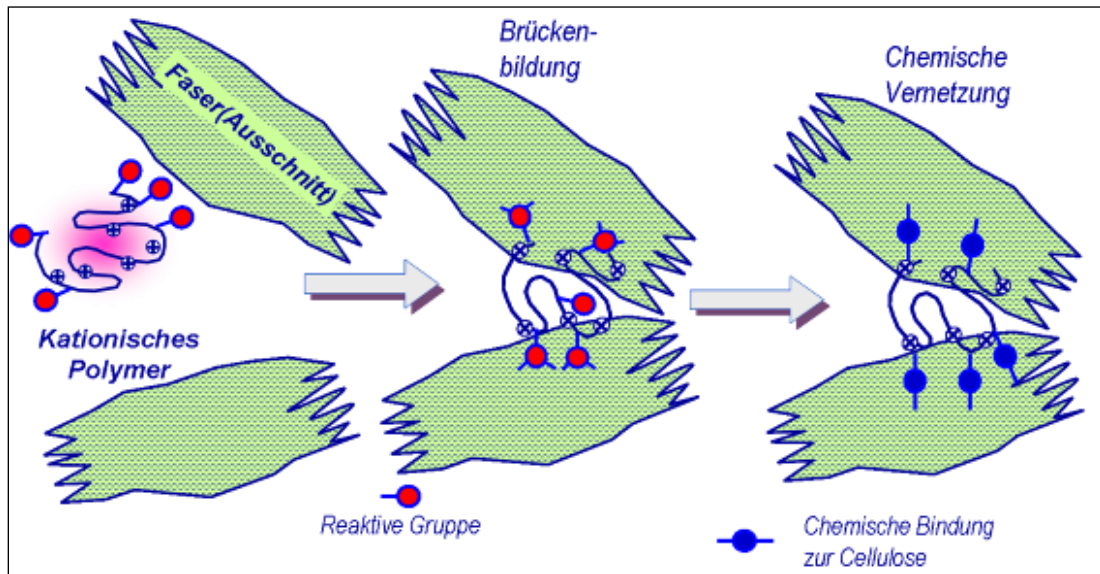


Abbildung 6: Mechanismus der Nassfestmachung durch chemische Vernetzung der Fasern über chemisch gebundene Polymerbrücken

Zur Erzielung vorgegebener Nassfestwerte werden solche Nassfestmittel zugesetzt (vorzugsweise in der Masse), die auch die Faserkreuzungspunkte umhüllen und diese somit vor dem Zutritt von Wasser schützen sollen (siehe Abbildung 16-7):

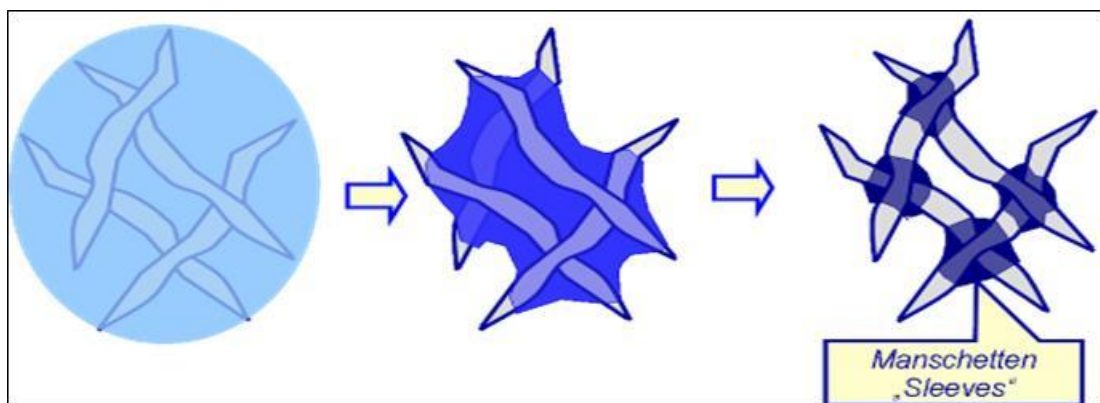


Abbildung 16-7: Entstehung von Manschetten um die Faserkreuzungsbereiche beim Trocknen

Mitunter werden auch noch mehrwertige Aldehyde eingesetzt, die beim Trocknen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose Acetalbindungen ausbilden.

- Glyoxal
- Glutardialdehyd (1,5-Pentandialdehyd)

- Aldehydstärke

Die wichtigsten Mittel für eine wirksame Nassfestmachung sind Harze auf Basis von

- Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE)
- Melamin-Formaldehyd (MF)
- Harnstoff-Formaldehyd (HF)
- Isocyanatharze (seltener)

Abbildung 16-8 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Reaktionen, die an den Hydroxylgruppen der Cellulose bei der Trocknung auftreten:

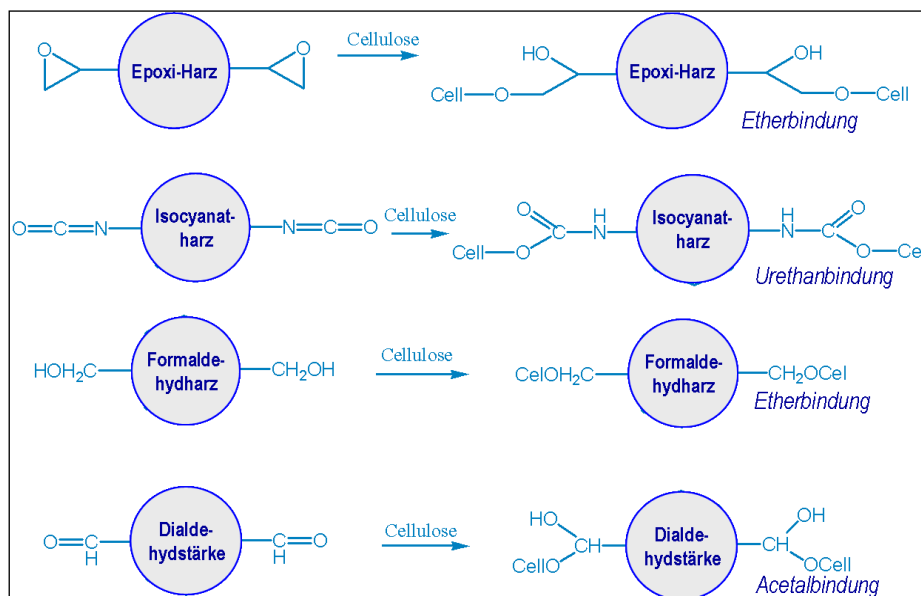


Abbildung 16-8: Reaktionen der wichtigsten Gruppen von Nassfestharzen mit der Cellulose

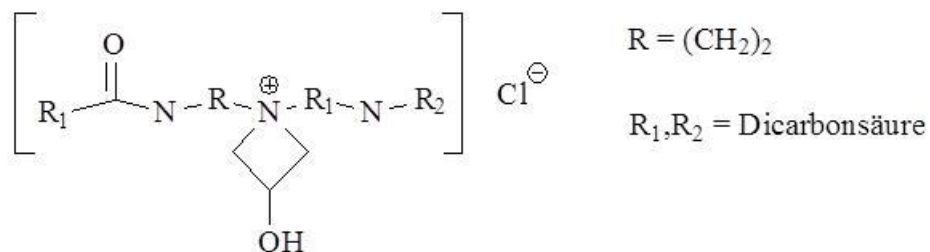
Die Grundstruktur eines PAAE-Harzes ist in Abbildung 16-9 wiedergegeben (oberer Teil). Sowohl die Selbstvernetzung als auch die Reaktion mit cellulosischen OH-Gruppen tragen zur Ausbildung der Nassfestigkeit bei (unterer Teil).

Für eine saure Fahrweise sind die PAAE-Harze weniger geeignet, weil ihre Wirkung dann am besten erreicht wird, wenn der pH-Wert des Papierstoffs bei Zugabe zwischen 6 und 9 liegt.

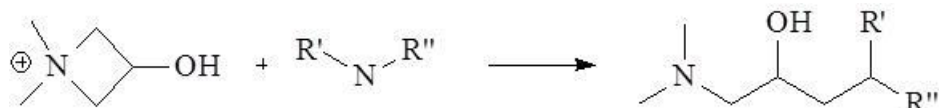
### Recycling nassfester Papiere

Papiere mit erhöhter Nassfestigkeit lassen sich naturgemäß weniger leicht für die Wiederverwendung zur Papierherstellung zerfasern („ausflösen“). Um eine gute Desintegration zu erreichen können die Scherung verstärkt, die Temperatur erhöht und die Behandlungszeit verlängert werden. In holzfreiem Broke kann auch Zusatz von Hypochlorit helfen, der die Nassfestmittel teilweise oxidativ abbaut. Bei holzhaltigem Material ist dies Behandlung nicht sinnvoll, weil dort das Hypochlorit vorwiegend vom Lignin verbraucht wird.

#### Reaktive Form



#### Selbstvernetzung (Homo-Crosslinking)



#### Fremdvernetzung (Co-Crosslinking)

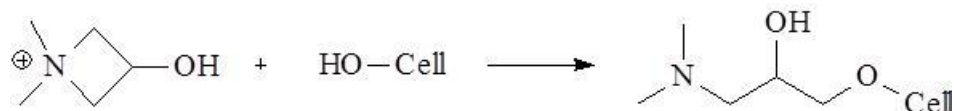


Abbildung 16-10: Struktur und Reaktion eines PAAE-Harztes

Melaminformaldehyd-Harz entsteht durch die Anlagerung von Formaldehyd an Melamin unter Bildung von Methylolmelamin (Abbildung 16-11), welches dann als multifunktionelles Monomer vernetzend auskondensieren kann.



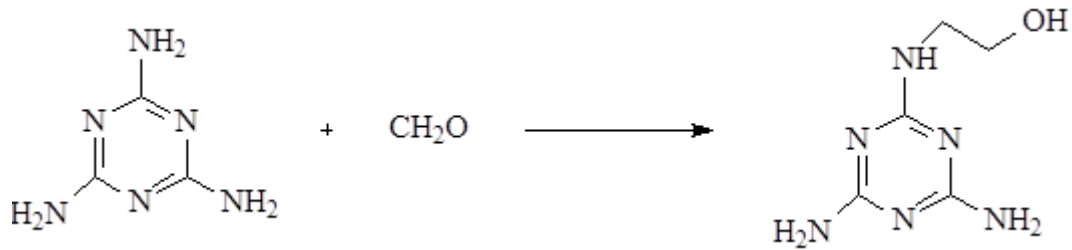


Abbildung 16-11 : Bildung von Methylolmelamin aus Melamin und Formaldehyd

Diese beiden Schritte (Addition und Kondensation) sind für Harnstoff-Formaldehyd-Harze in Abbildung 16-11 und Abbildung 16-12 wiedergegeben.

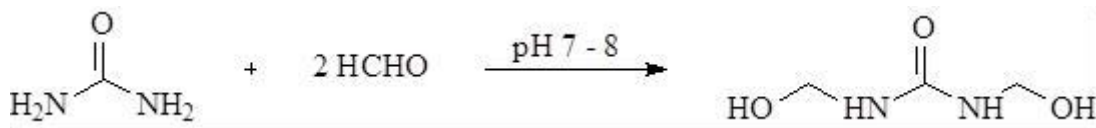


Abbildung 16-12: Bildung von Methylolharnstoff aus Harnstoff und Formaldehyd

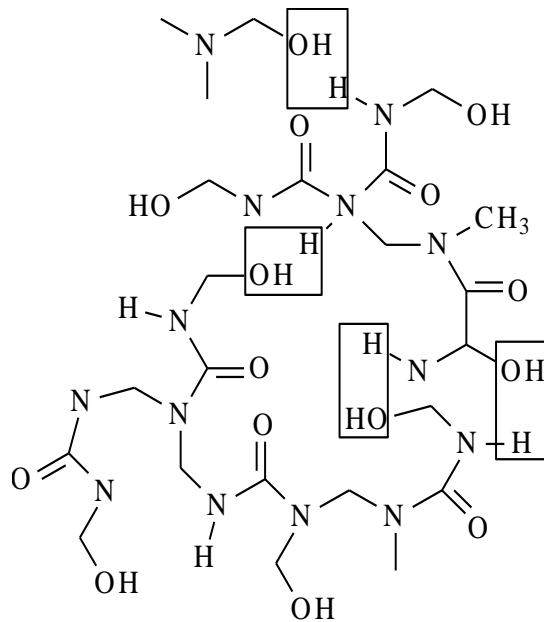


Abbildung 16-13: Polykondensation von Methylolharnstoff

Abbildung 16-13 stellt einen vergleichenden Überblick über die wesentlichsten Eigenschaften bzw. Unterschiede zwischen den drei wichtigsten Nassfestmittel-Typen dar.

Tabelle 16-1: Vergleich verschiedener Nassfestmittel (nach Troemel\*)

	<i>Harnstoff-Formaldehyd-Harze</i>	<i>Melamin-Formaldehyd-Harze</i>	<i>Chlorhydrin-Harze</i>
<b>Ladung</b>	Kationisch, anionisch, amphoter	Kationisch, speziell für Papieroberfläche auch anionisch	Kationisch
<b>Lieferform</b>	Pulver, Lösung (30-40%)	Pulver, Lösung	Lösung (10-15%, teils 20-25%)
<b>Geeignete Rohstoffe</b>	Anionisch: ungebl. Zellstoffe Kationisch: alle Rohstoffe	Alle Rohstoffe	Alle Rohstoffe
<b>Optimaler pH-Bereich</b>	4,5 – 4,8	4,5 – 5,0	6 – 8
<b>Alaun-Zusatz erforderlich</b>	Anionisch u. amphoter: ja Kationisch: nein	Nein	Nein
<b>Übliche maximal erzielbare relative Nassfestigkeit</b>	40 – 50%	40 – 50%	30 – 35%
<b>Retentionswirkung</b>	Nein	Nein	Sehr gut
<b>Aufheller-Beeinflussung</b>	Nein	Sehr gering	Gering

<b><i>Beeinflussung der Saugfähigkeit</i></b>	Ja	Wenig	Wenig
<b><i>Heißlaugen-Beständigkeit</i></b>	Gering	Gut	Gut
<b><i>Formaldehydabspaltung im Papier möglich</i></b>	Ja	Ja	Nein
<b><i>Ausschuss-Verarbeitung</i></b>	Sauer	Sauer	Alkalisch
<b><i>Anwendungsbeispiele</i></b>	Säcke, Tragetaschen, Handtücher, Wellpappen, Spezialpapiere	Etiketten, Laminatpapier	Hygienekrepp, Tissue, Laminatpapier, Kaffe- u. Teefilter

---

\*) G. Troemel und F. Müller (damals Mitarbeiter der Fa. Bayer)

„Anforderungen an chemische Papierhilfsmittel und ihre Anwendung bei der Papierherstellung“

In „Einführung in die chemische Verfahrenstechnik bei der Papierfabrikation“: PTS-Seminar 1999 1/1-18

Die mit diesen Produkten erzielte Nassfestigkeit wird in Prozent der Trockenfestigkeit angegeben. So werden z. B. Nassreißlängen von 15 bis 20 % bezogen auf Trockenreißlänge bei einigen Papiersorten mit Zugabemengen von 1 bis 2 % Nassfestmittel erzielt. Bei Etikettenpapieren sind die erforderlichen Zugabemengen meist deutlich höher.

Die durch bestimmte Zugabemengen theoretisch maximal zu erzielenden Nassfestwerte werden unter den Bedingungen einer Standardtrocknung auf der Papiermaschine normalerweise nicht sofort erreicht, so dass eine „Nachreife“ nötig ist (weitestgehendes Auskondensieren bzw. Vernetzen des Nassfestmittels z. B. durch mehrtägige Lagerung).

### **Bestimmung und Angabe der Nassfestigkeit**

Die Nassfestigkeit wird heute nach DIN ISO 3781 als breitenbezogene Nassbruchkraft angegeben. Bestimmt wird die Zugfestigkeit von Standardprobestreifen, die so lange gewässert wurden, dass das Papier mit Wasser gesättigt ist.

Bei sehr hygroskopischen Papieren wie z.B. Hygienepapieren wird nur der mittlere Abschnitt des Probestreifens befeuchtet, damit die Klemmen am trockenen Papier ansetzen können.

Die Nassbruchkraft ist ein absoluter Wert, der es gestattet, ganz verschiedene Papiere miteinander zu vergleichen.

Alternativ wird die auch die anschaulichere Größe der „relativen Nassfestigkeit“ benutzt. Diese vermittelt eine Orientierung, wie viel das Papier beim Nasswerden an Festigkeit einbüßt, sagt aber nichts darüber aus, wie stark es dann noch absolut ist.

Bestimmung der einzelnen Größen:

#### ***Breitenbezogene Nassbruchkraft [kN/m]***

- Probe-Papierstreifen bis zur Sättigung bei Klimatemperatur gewässert
- Bestimmung wie Trockenfestigkeit

#### ***Relative Nassfestigkeit [%]***

- Bestimmung von Nass- und Trockenbruchkraft am selben Papier

- Nassbruchkraft wird auf Trockenbruchkraft bezogen und in Prozent angegeben  
Rel. Nassfestigkeit =  $100 * \text{Nassbruchkraft} / \text{Trockenbruchkraft}$