

21 Untersuchung von Zellstoffen 1 (Physikalische Eigenschaften)

21.1 Qualitätskriterien von Zellstoffen

Wie jedes technische Produkt, muss auch jede Zellstoff-Sorte ganz bestimmte Qualitätskriterien erfüllen, damit auch die Qualität des unter gleich bleibenden Produktionsbedingungen daraus hergestellten Papiers konstant gehalten werden kann. Dazu werden zwischen dem Zellstoff-Produzenten und –Anwender die Schlüsseleigenschaften definiert. Heute werden nach den ISO 9000 ff –Bestimmungen sowohl Zellstoff- als auch Papierherstellungsbetriebe zertifiziert. Im Zertifizierungsprozess muss Art und Herkunft der Rohstoffe genau festgelegt sein.

Bei zertifizierter Quelle sind die Angaben des Herstellerzertifikats in der Regel ausreichend, um davon ausgehen zu können, dass die vom Hersteller garantierten und vom Anwender benötigten Eigenschaftsniveaus erfüllt sind. Hier sind nur statistische Überprüfungen erforderlich.

21.1.1 Statistische Prüfung

Statistisch heißt, dass bestimmte Eigenschaften unregelmäßig, aber mit einer genau festgelegten mittleren Häufigkeit bestimmt werden. (Z.B. von 100 Ballen werden immer 5 geprüft, die 5 zu prüfenden Ballen werden völlig regellos {mit Hilfe eines Zufallszahlen-Generators} ausgewählt).

Die notwendige Probenzahl hängt ab von

- Gesamtzahl der zu prüfenden Einheiten
- Gleichmäßigkeit des zu prüfenden Merkmals in allen Einheiten
- Zuverlässigkeit (Vertrauensbereich) der Prüfmethode
- Verlangte Prüfsicherheit (wie viele Fehlchargen dürfen maximal unentdeckt bleiben?)

Geprüft wird nach einem mit statistischen Methoden aufgestellten Prüfplan.

21.1.2 Angaben im Stoffzertifikat

Das Stoffzertifikat des Zellstoffs (Datenblatt) gibt Auskunft über die wesentlichen Charakteristika des Faserstoffs.

Typ des Faserstoffs

- Hersteller; Typenbezeichnung des Herstellers; Chargennummer (Lot)

Herkunftsangaben

- Holzquelle (grob: Nadel- oder Laubholz; genauer: Fichte; Kiefer; Eukalyptus; Buche)
- Aufschlussverfahren (Sulfit; Kraft)
- Bleiche (TCF oder ECF; genauer: Angabe der Bleichsequenz)

21.1.3 Weitere Schlüsseigenschaften

Für den Papiermacher sind allerdings noch viel mehr Details wichtig. In der Regel sind aber nur wenige dieser Eigenschaften in den Datenblättern spezifiziert.

Dazu gehören:

- Geometrische Fasereigenschaften
 - Fasermorphologie
 - Fasertyp (Tracheiden, Libriform-Fasern; Frühholz; Spätholz)
 - Ausmaß der mechanische Faserschädigung
 - Defibrillierung der Primär bzw. Sekundärwand
 - Anzahl und Größe von Faserbruchstücken
 - Kinks (geknickte Fasern)
 - Faser-Dimensionen
 - mittlere Länge (Gewichts- bzw. Zahlenmittel)
 - Längenverteilung
 - Coarseness (Flächendichte)
 - Curl (Faserkrümmung)
 - Wasseraufnahmevermögen
- Physikalische Eigenschaften
 - Blatteigenschaften (der Zellstoffblätter)
 - Dicke [thickness]
 - Dichte; Flächengewicht [density; grammage]
 - Feuchtegehalt [moisture content]
 - Festigkeiten (bestimmt an Laborblättern)
 - statische Festigkeiten (Reißlänge; Bruchkraft)

- dynamische Festigkeiten (Fort-(Weiter-)Reißfestigkeit, Berstdruck)
- optische Eigenschaften (bestimmt an Laborblättern)
 - Weißgrad [whiteness]; Helligkeit [brightness]
 - Farbort

Die optischen Eigenschaften werden mit einem Remissionsphotometer (z.B. Elrepho) entweder vor einem Weißhintergrund, einem Schwarzhintergrund oder an einem Blattstapel (auf schwarzem Hintergrund genügend dicker Stapel, damit gewährleistet ist, dass der Hintergrund nicht durchscheint) bestimmt.

Der Blattstapel muss dabei aus so vielen Blättern bestehen, dass ein weiteres Blatt keine Änderung bewirkt. Abbildung 21-1 zeigt schematisch, wie sich die Remission verändert, wenn man zunehmend mehr Blätter auf den Messstapel legt.

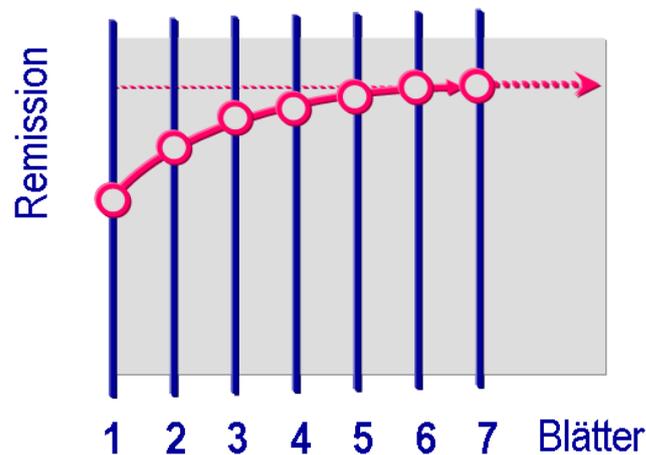


Abbildung 21-1: Änderung des gemessenen Rückstreuvermögens an einem aus einer bestimmten Anzahl von Blättern bestehenden Stapel vor schwarzem Hintergrund

- Chemische Eigenschaften
 - Zusammensetzung
 - Cellulosegehalt
 - Gehalt und Art von Hemicellulosen
 - Ligningehalt
 - Extraktstoffe

- Makromolekulare Eigenschaften
 - Saure Gruppen (-COOH; -SO₃H)
 - Cellulosepolymerisationsgrad
- Verarbeitbarkeit
 - Desintegrier- und Defibrillierverhalten
 - Aufschlagbarkeit; „Auflös“barkeit
 - Mahlverhalten
 - Mahlgrad – Freeness
 - Mahlentwicklung
 - Laborgeräte zur Mahlung
 - JOKRO-Mühle
 - PFI-Mühle
 - Labor-Holländer
 - Labor-Refiner

21.2 Zellstoff-Prüfung

21.2.4 Probenvorbereitung

Manche Messungen werden direkt am Zellstoffkarton durchgeführt. Um die Eigenschaften einzelner Fasern zu bestimmen, muss der Zellstoffkarton zuerst desintegriert werden (Aufschlagen). Dies kann entweder trocken mit einer Kreuzschlagmühle oder in wässriger Suspension mittels Desintegrator erfolgen.

Die meisten Eigenschaften werden an Laborblättern gemessen. Dazu wird der Faserstoff zunächst nass aufgeschlagen und aus der Faserstoff-Suspension mit einem Blattbildner (z.B. Rapid-Köthen) mehrere Laborblätter hergestellt. Diese werden getrocknet, konditioniert und gemessen.

21.2.5 Konditionierung

Vor jeder trockenen Messung muss das Fasermaterial konditioniert werden.

Da die Faserstoffe aufgrund der Hydrophilie der Kohlenhydrate und der Porenstruktur hydrophil sind, nehmen sie bei Lagerung abhängig von Temperatur und Luftfeuchte mehr oder weniger Wasser auf.

Wasser wirkt als Weichmacher und lockert die Faserstruktur. Außerdem verfälscht das Vorhandensein von Wasser die Gewichtsangaben der Zusammensetzung. Daher werden

alle Gewichtsangaben zur Zusammensetzung auf das trockene (ofentrocken = otro) Fasermaterial bezogen.

Um für die Prüfung immer vergleichbare Bedingungen zu haben, lässt man den Stoff so lange bei festgelegter, konstanter Temperatur und Luftfeuchte lagern, bis er sein Gleichgewichtsfeuchte erreicht hat (Abbildung 21- 2).

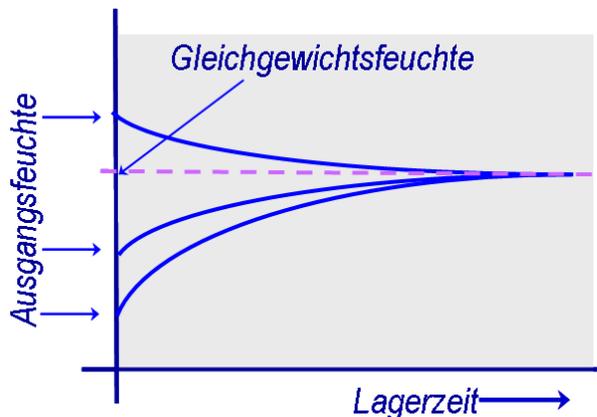


Abbildung 21- 2: Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte durch klimatisierte Lagerung

Lagerung der Proben und die Messung erfolgen in auf Normklima eingestellten Klimaräumen.

Normklima [conditioning atmosphere]

Genormt für Papierprüfung analog für Zellstoff (DIN EN 20187):

$T = (23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ relative Luftfeuchte R.F.=(~50)%

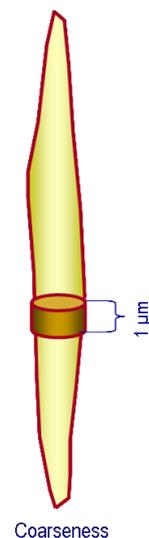
In Tropen werden dem Umweltklima angepasste Normwerte benutzt:

$T = (27 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ relative Luftfeuchte R.F.=(~65)%

21.2.6 Prüfung der Einzelfasereigenschaften

Die Holzart aus der der Faserstoff stammt, kann man an den morphologischen Besonderheiten der Fasern im Mikroskop erkennen. Zur Erhöhung des Kontrasts im Lichtmikroskop werden die Fasern häufig selektiv angefärbt (z.B. durch Kongorot). Charakteristisch für die Pflanzenart sind z.B. Tüpfel; Gefäß- und Markzellen.

Auch zur Identifizierung der Aufschlussart kann eine selektive Anfärbung von Lignin, Polyosen und Cellulose (z.B. Feststellung repräzipitierter Polyosen bei Kraft-Zellstoffen) dienen.



Die Faserdimensionen werden meist in wässriger Suspension gemessen. Normalerweise wird Leitungswasser oder destilliertes (demineralisiertes) Wasser benutzt, eigentlich sollte aber das filtrierte Fabrikationswasser verwendet werden, das alle gelösten Stoffe enthält, die den Quellgrad der Fasern und damit auch deren Morphologie beeinflussen.

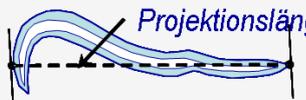
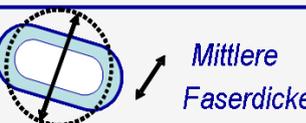
Morphologische Kenngrößen:

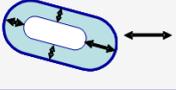
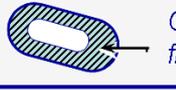
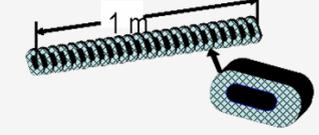
- Mittlere Länge (verschieden gewichtete Mittelwerte), Längenverteilung
- Mittlere Dicke (verschieden gewichtete Mittelwerte), Dickenverteilung
- Faserfeinheit [**coarseness**] (mittlere Masse [mg] pro mittlere Länge [mm])
- Faserkräuselung [**fiber curl**]
- Nachträgliche Kräuselung von Fasern (Latenz [**latency**])
- Faserknicke [**kinks**]

Charakteristische Faserdimensionen

Die folgende Tabelle 18- 1 veranschaulicht einzelne Begriffe zur Beschreibung der Fasergröße und Form:

Tabelle 18- 1: Verschiedene Maßzahlen zur Charakterisierung der Faserdimensionen

Fasereigenschaft	Dimension	Mittelwert von	Erklärung
Konturlänge <i>Contour length</i>	mm	Länge der gestreckten Faser	
Projektionslänge <i>Projected length</i>	mm	Länge der gekrümmten Faser	
Faserkrümmung <i>Curl</i>	%	Ausmaß der Faserkrümmung	$CURL/\% = \left(\frac{\text{Konturlänge}}{\text{Projektionslänge}} - 1 \right) \cdot 100$
Faserdicke <i>Width</i>	µm	Durchmesser des Faserquerschnitts	

Faserwandstärke <i>Wall thickness</i>	μm	Dicke der Faserwand	 Wanddicke
Querschnittsfläche <i>Cross section</i>	μm^2	Fläche des Faser-Querschnitts	 Querschnittsfläche
Faservolumen <i>Fiber volume</i>	μm^3	Gesamtvolumen der gequollenen Faser	 Faservolumen
Coarseness	g/m	Masse pro Längeneinheit	

Die mechanischen Eigenschaften werden an Laborblättern im Normklima gemessen. Dazu gehören

- Flexibilität (Steifigkeit) [*stiffness*]
- Einzelfaser-Zugfestigkeit [*fiber tensile strength*]
- Null-Längen-Reiß-Festigkeit [*zero span tear strength*]

Bestimmung an Einzelfasern

- Einzelfaserfestigkeit
- Faserflexibilität [*fiber flexibility*] bzw. Faser-Biegesteifigkeit

21.2.7 Bestimmung der Faserlängenverteilung

21.2.7.1 Siebfraktionierung

Eine Möglichkeit, um den Anteil von Fasern einer bestimmten Länge im Stoff zu ermitteln, besteht in der Herstellung von Faserlängenfraktionen, durch schrittweises Aussieben der kürzesten Bestandteile. Man kann das mit einem einzigen Filtergerät (Haindl-Fraktionator) durchführen, das man für den ersten Durchgang mit einem sehr feinen Sieb bestückt. Der Stoff mit den längeren, nicht ausgesiebten Fasern wird wieder verdünnt und mit einem Sieb etwas größerer Maschenweite gefiltert. Auf diese Weise erhält man Faserfraktionen, deren hydrodynamischer Querschnitt jeweils kleiner ist als die benutzte Siebmaschenweite.

Häufig genügt es schon, den Anteil an Lang-, Kurzfasern und Feinstoff zu bestimmen. Auf diese Weise kann man z.B. die Faserkürzung bei der Mahlung mit verschiedenen Mahlaggregaten untersuchen (Abbildung 18- 3).

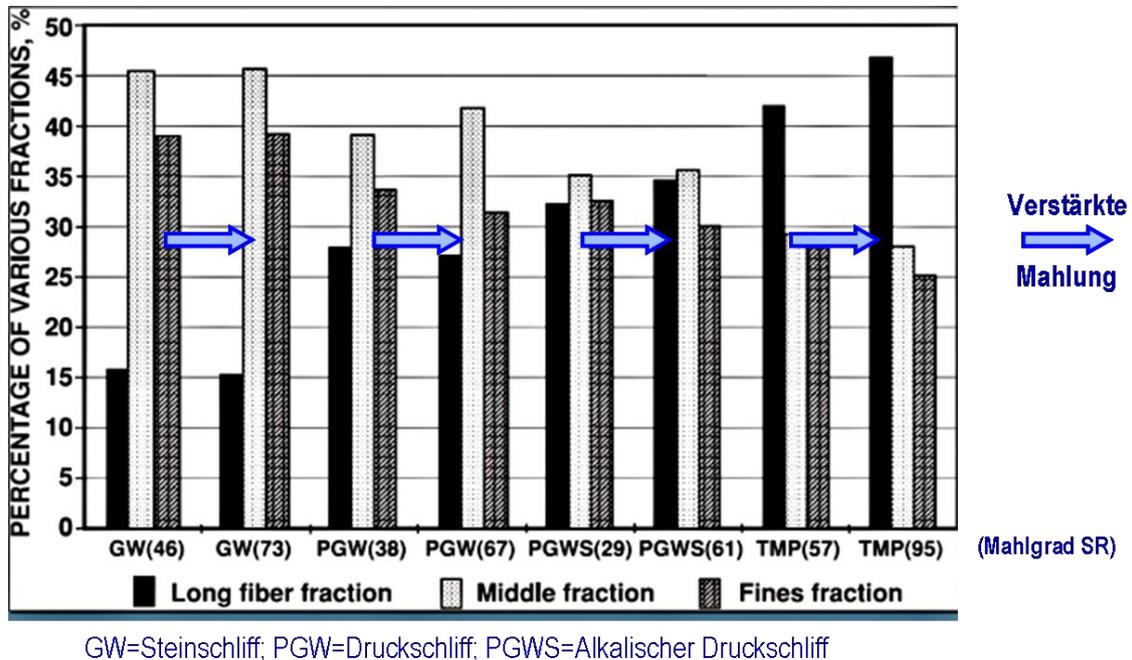


Abbildung 18- 3: Untersuchung der Faserkürzung durch verschiedene Mahlaggregate

Man kann auch in einem einzigen Durchgang eine Faserlängenfraktionierung mit Hilfe einer Siebkaskade (Bauer McNett-Fraktionator) durchführen (Abbildung 21- 4).

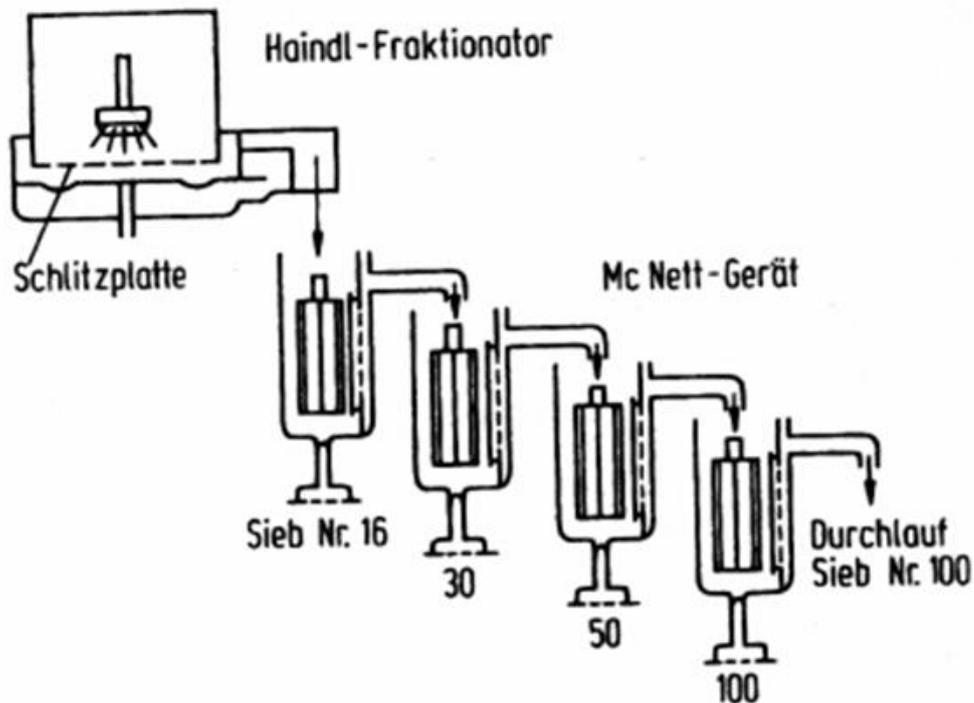


Abbildung 21- 4: Siebkaskade zur Gewinnung von Faserlängenfraktionen (Bauer McNett-Fraktionator) die Siebnummern geben die Anzahl von Maschne pro Zoll an.

21.2.7.2 Optische Einzelfasermessungen

Genauer lassen sich Verteilungen und Mittelwerte der verschiedenen Dimensionen mit speziellen Geräten gewinnen, die die einzelnen Fasern optisch vermessen. Dazu wird die verdünnte Faserstoff-Suspension durch eine so feine Glaskapillare gepumpt, so dass jeweils nur eine einzige Faser durch schwimmt (Abbildung 21- 5).

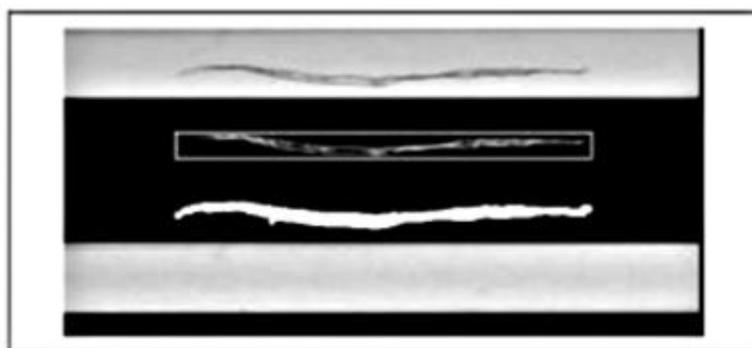


Abbildung 21- 5: Bild einer durch die Glas-Messkapillare schwimmenden Faser, die durch den Flüssigkeitsstrom ausgerichtet wird

Diese Faser wird dann über eine elektronische Bilderfassung und –auswertung ausgemessen. Durch die Analyse sehr vieler einzelner Fasern erhält man dann Mittelwerte und die entsprechenden Verteilungsfunktionen. Nach diesem Prinzip arbeiten z.B. der Kajaani-Faserlängenmesser und der FiberLab Analysator.

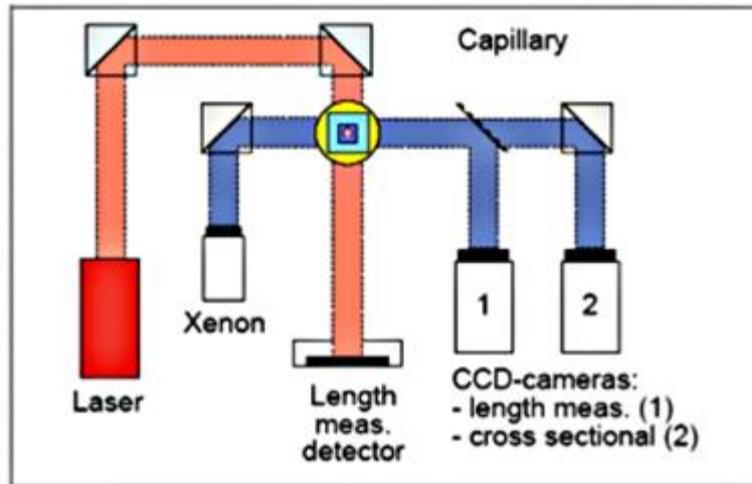


Abbildung 21- 6: Messanordnung des FiberLab-Geräts

Aus der Computerauswertung der Daten erhält man neben den Mittelwerten auch Verteilungsfunktionen der gemessenen Dimensionen.

Abbildung 21- 7 zeigt Verteilungskurven für die Faserlänge, Abbildung 21- 8 für die Zellwanddicke. Solche Verteilungsfunktionen können für alle in Tabelle 18- 1 zusammengestellten Kriterien bestimmt werden.

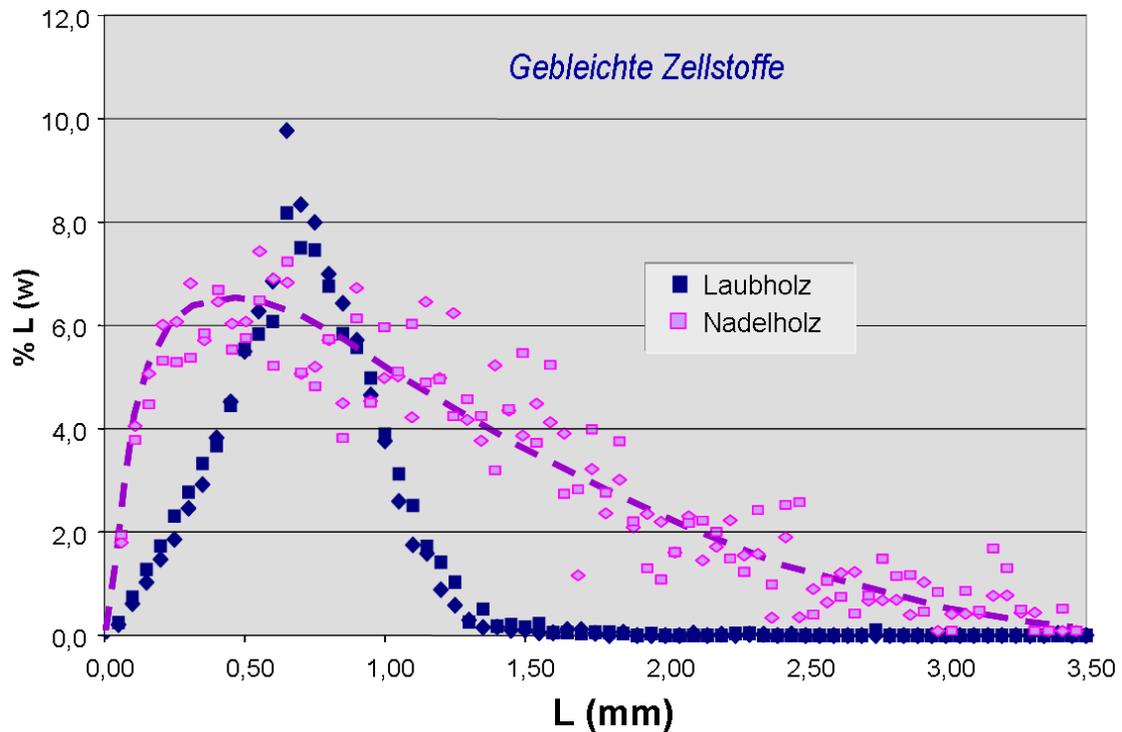


Abbildung 21- 7: Faserlängenverteilungen verschiedener Zellstoffe

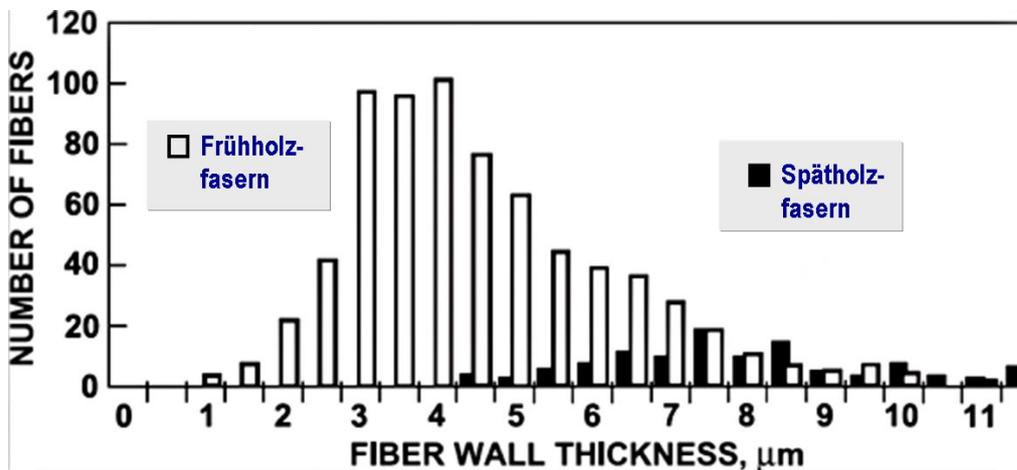


Abbildung 21- 8: Verteilung der Zellwanddicken für Früh- und Spätholzfasern

21.2.8 Bestimmung der wichtigsten Faserwand-Eigenschaften

21.2.8.1 Faser-Kristallinität

Die Festigkeit der Einzelfaser wird vor allem durch den kristallinen Anteil der Cellulose gewährleistet. Als Maß für die Kristallinität dient der Kristallinitätsgrad, der in Prozentanteilen von kristallinem Material (=kristalline Cellulose) am gesamten

Faserfeststoff angegeben wird. Er kann durch Messungen der Röntgenbeugung und anhand der Doppelbrechung des polarisierten Lichts bestimmt werden.

21.2.8.2 Faser-Defibrillierung

In den nativen Zellwänden sind die Cellulosefibrillen mehr oder weniger dicht gepackt. Bei Aufschluss und Mahlung wird diese Fibrillenstruktur gelockert und einzelne Fibrillen werden ganz oder teilweise aus dem Verbund gelöst. Die freien Fibrillen bilden den stark gequollenen Schleimstoff. Die noch teilweise an der Faser verankerten Fibrillen bilden eine wasserreiche Schleimschicht an der Faseroberfläche (gebundener Schleimstoff).

Der Defibrillierungsgrad kann bis jetzt nicht exakt quantitativ bestimmt werden. Er lässt sich aber durch mikroskopische Methoden abschätzen und sichtbar machen:

- Mikroskopie → Bildanalyse
- Rasterelektronenmikroskopie
- AFM (atomic force microscopy)

21.2.8.3 Faser-Porosität

Das Porenvolumen kann indirekt über die zugängliche spezifische Oberfläche bestimmt werden. In einem speziellen Gerät wird die Probe mit Stickstoff (oder Edelgas-) beaufschlagt und gemessen, wie sich das Volumen bei Druckvariation ändert. Unter Zuhilfenahme der Gasgesetze lässt sich daraus die Menge des Gases berechnen, die direkt an der Probenoberfläche adsorbiert wurde. Man erhält dann die gesamte zugängliche Oberfläche.

Eine andere Möglichkeit bietet die Quecksilber-Porosimetrie. Dabei wird bestimmt, wie viel Hg man unter Druck in das Innerer der Fasern pressen kann.

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung kann die Größenausschluss-Chromatographie von Polymeren herangezogen werden.

Man benutzt hierzu verschiedene große Sondenmoleküle (z.B. Dextrane) in wässriger Lösung, die man mit den Proben in Kontakt bringt. Große Moleküle können nur in entsprechend große Poren eindringen, kleine Sonden in kleine und große Hohlräume (Abbildung 21- 9).

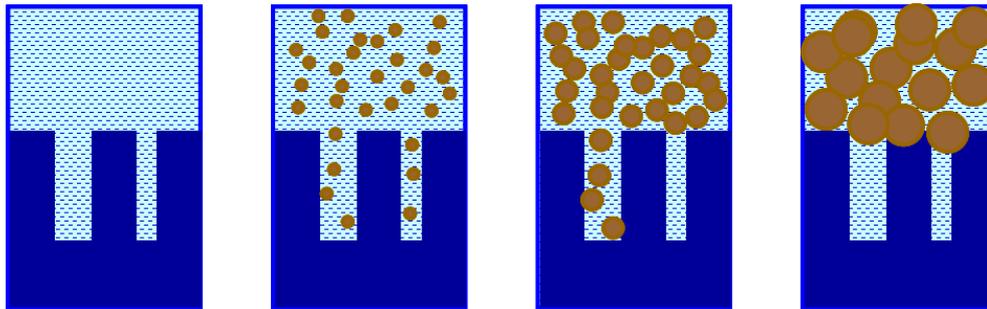


Abbildung 21- 9: Eindringen verschieden großer Sondenmoleküle in das poröse Fasermaterial

Der Faserstoff nimmt eine entsprechend große Menge der verschieden großen Sondenmoleküle auf, die mit diesem abfiltriert werden. Die Lösung enthält entsprechend weniger Sondenmoleküle. Aus der Konzentrationsabnahme kann das für die jeweilige Art zugängliche Porenvolumen errechnet werden.

21.2.9 Bestimmung der Wasseraufnahme

Das Wasseraufnahmevermögen ist eine Schlüsseleigenschaft eines Zellstoffs. Wir unterscheiden zwischen gebundenem und freiem Wasser [bound and free water]. Die Moleküle des gebundenen Wassers bilden direkte Wasserstoff-Brücken-Bindungen zur Cellulose oder zu den Polyosen aus, sie stellen eine echte Hydratschicht dar. Das freie Wasser füllt das Innere der Hohlräume (Poren) aus.

Das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert) [water retention value] gibt die Menge an gebundenem und freiem Wasser an, das in einem gequollenen Faserpfropfen festgehalten wird. Zur Messung wird die Fasersuspension unter definierten Bedingungen zentrifugiert (Einsatz von Siebröhrchen in Zentrifugenbecher) und das im Sediment festgehaltene Wasser wird gravimetrisch bestimmt.

Auch der Mahlgrad [freeness] hängt mit dem Wasser-Speichervermögen des Faserstoffs zusammen. Diese wird aber direkt über die Entwässerbarkeit einer Fasersuspension geprüft. Sie hängt zusätzlich vom hydrodynamisch wirksamen Volumen der Fasern ab. Das hydrodynamische Volumen ist das gequollene Gesamfaservolumen (Fasern + Fibrillenpelz). Es ist umso größer, je stärker die Faser defibrilliert und delignifiziert ist. Auch Feinstoff, insbesondere Schleimstoff beeinträchtigt die Entwässerung erheblich und erhöht daher den Wert des Mahlgrads.

Der Mahlgrad wird in einer Schopper-Riegler-Apparatur (Abbildung 21- 10) oder einem entsprechenden elektronischen Gerät bestimmt. Man erhält den SR-Wert in Einheiten von 0 -100 (0 keinerlei Behinderung der Entwässerung; 100 keine Entwässerung).

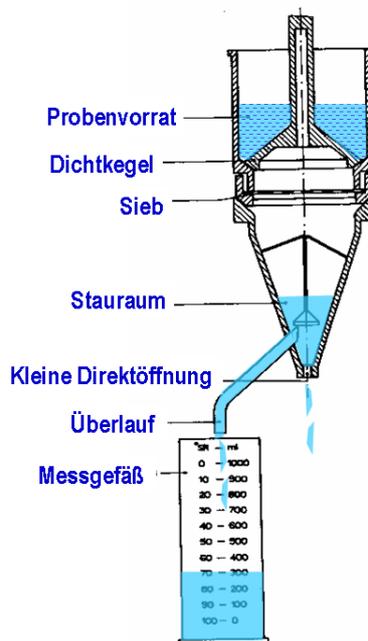


Abbildung 21- 10: Zur Bestimmung des Mahlgrades nach Schopper-Riegler

Als indirektes Maß für den Mahlgrad hat sich auch die Entwässerungs-„Freiheit“ (freeness) eingebürgert. Diese wird als Canadian-Freeness (CF) angegeben, wobei die SR- und CF-Werte korreliert sind (Abbildung 21- 11).

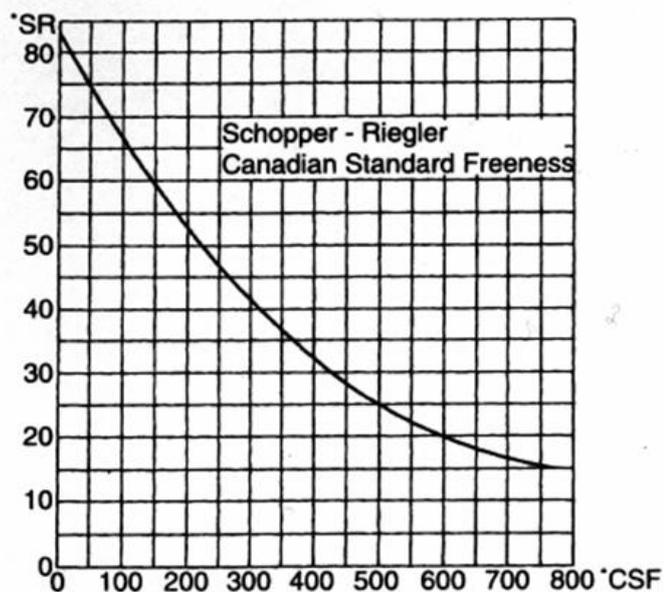


Abbildung 21- 11: Zusammenhang zwischen Grad Schopper-Riegler (SR) und Canadian standard freeness (CSF)

Bezeichnung verschieden stark gemahlener Zellstoffe aufgrund ihres Mahlgrads:

Ungemahlen	13 – 17 SR	
Niedrig gemahlen	20 - 25 SR	„rösch“
Mittel gemahlen	30 – 40 SR	
Hoch gemahlen	50 – 60 SR	„schleimig“
Extrem ausgemahlen	80 - 90 SR	

21.2.10 Mahlverhalten

Bei der Mahlung werden die Fasern stark beansprucht und verändert

Wirkung einer Mahlung an den Fasern:

- Quetschen (plastifizieren)
- Defibrillieren (Faserpelz)
- Kürzung (schneidende Mahlwirkung)
- Bildung von Schleimstoff (abgescherte Fibrillen)

Dadurch ändern sich die Stoffeigenschaften erheblich

Daher ist für die Beurteilung eines Zellstoffs auch wichtig, wie resistent er gegen mechanische Beanspruchung ist. Ein weicher Zellstoff wird im Gegensatz zu einem harten schon durch geringe mechanische Beanspruchung (z.B. Mahlung) stark defibrilliert. Die Mahlresistenz wird anhand einer Labormahlung und der Messung des resultierenden Mahlgrads beurteilt.

21.2.10.1 Labormahlung

Für die Labormahlung haben sich verschiedene, genormte Geräte eingebürgert (siehe Abbildung 21- 12). Am häufigsten wird die PFI-Mühle verwendet, in Deutschland spielt noch die JOKRO-Mühle eine bestimmte Rolle. Ausnahmsweise wird für Spezialfaserstoffe noch ein Labor-Holländer verwendet. Alle diese Geräte beanspruchen die Fasern in verschiedener Weise und die Ergebnisse sind auch nicht direkt auf eine Mahlung im industriellen Maßstab übertragbar (etwa auf eine Refinermahlung). Die Labormahlung dient nur einer relativen Beurteilung und dem Vergleich verschiedener Faserstoffe.



Abbildung 21- 12: Labor-Mahlgeräte

Eine bessere Übereinstimmung mit dem Praxisverhalten kann man mit einem Laborrefiner erzielen, aber auch damit finden wir gewisse Unterschiede zum Großgerät. Nachteilig ist, dass für eine Labor-Refinermahlung wesentlich mehr Faserstoff notwendig ist als für die o.g. ausgesprochenen Laborgeräte.

21.2.10.2 Bestimmung des Mahlverhaltens

Das Mahlverhalten eines Zellstoffs kann sehr gut mit einer Mahlkurve charakterisiert werden, worunter man die Veränderung des Mahlgrads mit der eingebrachten Mahlenergie versteht.

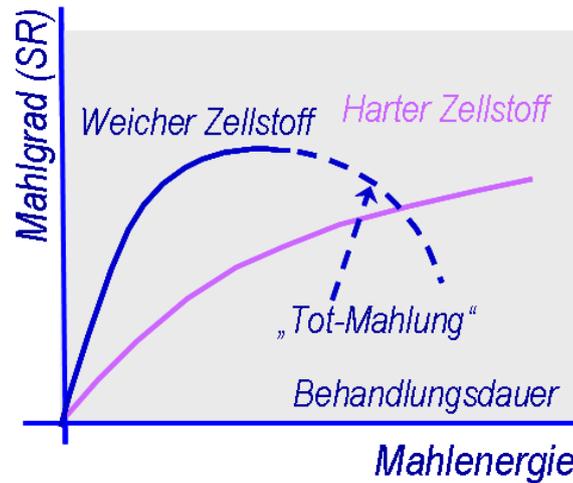


Abbildung 21- 13: Mahlkurven verschieden harter Zellstoffe

Unter der Mahlsensitivität versteht man den Anstieg des Mahlgrads mit der eingebrachten Mahlenergie. Danach unterscheidet man:

- Weiche Zellstoffe (Sulfit weicher als Sulfat)
- Harte Zellstoffe (Sulfat; Hochausbeute)

Da die eingebrachte Mahlenergie bei einem Laborgerät meistens nicht absolut bekannt ist, wird dies einfach der Mahldauer (bei sonst konstante Bedingungen) proportional gesetzt.