

# Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen

Dem Fachbereich Chemie der  
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) angenommene

## Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Melanie Köth  
aus Groß-Gerau

Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehan
Tag der Einreichung:	28.08.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	03.12.2001

Darmstadt 2001

D 17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber in der Zeit von Februar 1998 bis August 2001 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber möchte ich für dieses interessante Thema, für die fachliche und freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit und vor allem für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Herrn Dr.-Ing. W. Schempp danke ich für seine Hilfsbereitschaft, sein Verständnis und sein Organisationstalent, von dem ich während meiner Arbeit sehr viel profitieren konnte.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen für die vorbildliche Teamarbeit und Diskussionsbereitschaft.

Außerdem möchte ich Ulrich Balzert danken, der im Rahmen seiner Studienarbeit einen großen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet hat.

Das Forschungsvorhaben wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technik über die AiF gefördert (AiF Nr. 11765N).

Mein ganz besonderer Dank gilt Jochen Gattermayer, der während der gesamten Zeit immer für mich da war.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Aufgabenstellung.....	4
<b>2 Theoretischer Teil.....</b>	<b>5</b>
2.1 Zellstoffe.....	5
2.2 Füllstoffe bzw. Pigmente.....	5
2.3 Papieradditive.....	6
2.3.1 Papieradditive allgemein.....	6
2.3.2 Eingesetzte polymere Papieradditive.....	7
2.3.2.1 Polyacrylamide (PAM).....	8
2.3.2.2 Polyethylenimine (PEI).....	9
2.3.2.3 Polyvinylformamid-Polyvinylamin (PVFA-PVAm) und Polyvinylamin.....	11
2.3.2.4 Polyvinylalkohole (PVA).....	12
2.3.2.5 Polyethylenoxid (PEO).....	12
2.4 Mögliche Wechselwirkungstypen.....	13
2.5 Flockungsmechanismen.....	15
2.5.1 Flockenbildung durch Ladungsneutralisation.....	15
2.5.2 Mosaikbildungsflockung (Patching).....	16
2.5.3 Brückenbildungsflockung (Bridging).....	17
2.5.4 Mikropartikelinduzierte Flockung.....	17
2.5.5 Bedeutung der Teilchendimensionen.....	18
2.6 Theorie zu den eingesetzten Untersuchungsmethoden.....	19
2.6.1 Charakterisierung der eingesetzten Polymere.....	19
2.6.1.1 Polyelektrolyttitration.....	20

---

2.6.2	Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren .....	21
2.6.2.1	Viskosimetrie.....	21
2.6.2.2	Rayleigh-Lichtstreuung .....	26
2.6.2.2.1	Auswertung der Messergebnisse.....	29
2.6.2.2.2	Berechnung der Assoziationskonstanten aus den Streumassenradien.....	34
2.6.3	Bestimmung der Wechselwirkungen der Polymere mit Faser- und Füllstoffen .....	38
2.6.3.1	Bestimmung der Füllstoffretention.....	39
2.6.3.2	Untersuchte Blatteigenschaften .....	40
2.6.3.2.1	Weißgrad.....	40
2.6.3.2.2	Opazität .....	41
2.6.3.2.3	Reißlänge und Bruchkraft .....	41
2.6.3.2.4	Blattstruktur (Formation) .....	43
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen .....</b>	<b>44</b>
3.1	Ergebnisse und Interpretation der Viskositätsmessungen.....	44
3.1.1	Messungen mit vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration der Polymere .....	45
3.1.1.1	Messungen in deionisiertem Wasser.....	46
3.1.1.2	Messungen in salzhaltigen Lösungen .....	48
3.1.1.2.1	Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .	48
3.1.1.2.2	Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .	50
3.1.2	Messungen bei vergleichbarer Gesamtmassenkonzentration.....	54
3.1.2.1	Messungen in deionisiertem Wasser.....	54
3.1.2.2	Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .	59
3.1.2.3	Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ .	63
3.1.3	Zusammenfassung der Viskositätsuntersuchungen .....	66
3.2	Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen .....	71
3.2.1	Kombinationen von anionischen und nichtionischen Polymeren .....	71
3.2.2	Kombinationen von kationischen und nichtionischen Polymeren .....	73
3.2.3	Kombinationen von kationischen Polymeren untereinander .....	79
3.2.4	Kombinationen von nichtionischen Polymeren untereinander .....	84
3.2.5	Zusammenfassung der Lichtstreuuntersuchungen .....	85

---

3.3	Gesamtdiskussion der Ergebnisse der Untersuchungen an den Polymerlösungen.....	89
3.4	Ergebnisse der Füllstoffretention .....	90
3.4.1	Zusammenfassung der Füllstoffretention .....	104
3.5	Blatteigenschaften der gebildeten Laborblätter .....	112
3.5.1	Weißgrad .....	112
3.5.2	Opazität.....	118
3.5.3	Reißlänge .....	123
3.5.4	Blattstruktur (Formation).....	129
3.5.5	Zusammenfassung der Blatteigenschaften.....	135
3.6	Gesamtdiskussion der Ergebnisse.....	137
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>141</b>
4.1	Materialien .....	141
4.1.1	Faserstoff .....	141
4.1.2	Füllstoff .....	141
4.1.3	Wasserlösliche Polymere.....	141
4.1.3.1	Polyacrylamide .....	141
4.1.3.2	Polyethylenimine .....	142
4.1.3.3	Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Gemisch bzw. Polyvinylamin.....	142
4.1.3.4	Polyethylenoxid .....	143
4.1.3.5	Polyvinylalkohole.....	143
4.2	Methoden .....	144
4.2.1	Viskositätsmessungen.....	144
4.2.1.1	Ansetzen der Stammlösungen.....	144
4.2.1.1.1	Lösen der Festprodukte .....	144
4.2.1.1.2	Verdünnen der flüssigen Polymere .....	145
4.2.1.1.3	Salzgehalte der Natriumchloridlösungen .....	146
4.2.1.2	Viskositätsmessungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration .....	146

---

4.2.1.2.1	Einstellung der Volumenkonzentration in deionisiertem Wasser .....	146
4.2.1.3	Viskositätsmessungen bei gleicher Gesamtmassenkonzentration .....	146
4.2.1.4	Durchführung der Messung .....	147
4.2.2	Messung der Rayleigh-Lichtstreuung .....	147
4.2.3	Dynamic Drainage Jar (DDJ) .....	148
4.2.4	Papiertechnische Untersuchungen .....	149
4.2.4.1	Herstellung der Blätter.....	149
4.2.4.2	Bestimmung der flächenbezogenen Masse .....	150
4.2.4.3	Bestimmung der Blattstruktur (Formation) .....	150
4.2.4.4	Bestimmung der Reißlänge.....	151
4.2.4.5	Bestimmung des Weißgrades und der Opazität .....	151
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>152</b>
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>156</b>

## Verwendete Abkürzungen

anion.	anionisch
DDJ	Dynamic Drainage Jar
deion.	deionisiert
kation.	kationisch
KPVS	Kaliumpolyvinylsulfat
Mill.	Millionen
otro	ofentrocken
PAM	Polyacrylamid
PCD	Particle Charge Detector
PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid
PVA	Polyvinylalkohol
PVAm	Polyvinylamin
PVFA	Polyvinylformamid
Ret	Retention
teilh.	teilhydrolysiert
Visk	Viskosität
vollh.	vollhydrolysiert
WW	Wechselwirkungen
WWF <sub>R</sub>	Wechselwirkungsfaktor der Retentionsuntersuchungen
WWF <sub>v</sub>	viskosimetrischer Wechselwirkungsfaktor

## 1 Einleitung und Problemstellung

Echt oder kolloidal gelöste Polymere tendieren mehr oder weniger dazu, Simplexe, Komplexe, offene oder geschlossene Assoziate, Aggregate und Koazervate zu bilden. Diese Überstrukturen, die hier zusammenfassend als „Cluster“ bezeichnet werden, entstehen durch Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und zeigen oft ein völlig anderes Verhalten als die einzelnen Ausgangsstoffe. In der Praxis spielt das Zusammenwirken verschiedener Polymere in Lösung häufig eine wichtige Rolle. So werden z.B. bei der Papierherstellung meistens gleichzeitig mehrere polymere Additive jeweils zur Erzielung besonderer Effekte eingesetzt, deren Wirkung aber durch gegenseitige Beeinflussung wesentlich verändert wird. Insbesondere die für die Papierherstellung entscheidenden Wechselwirkungen der Additive mit den Zellstofffasern und Füllstoffpartikeln sind davon betroffen.

### 1.1 Ausgangssituation

In den zivilisierten Gesellschaften ist Papier nicht mehr wegzudenken. Papier ist im Allgemeinen ein sehr umweltfreundlicher Stoff. Es wird zu 99 Prozent aus natürlichen Stoffen hergestellt. Aus Holz und Einjahrespflanzen werden Zellstoff und Holzstoff gewonnen, die als Primärfaserstoffe zusammen einen Anteil von 55 Prozent am Rohstoffeinsatz ausmachen. Rezykliertes Altpapier hat einen Anteil von 34 Prozent. Danach folgen mit 8 Prozent Füllstoffe und Pigmente, hauptsächlich in Form von Kreide und Kaolin, die an vielen Stätten der Erde im Tagebau gewonnen werden. Die restlichen 3 Prozent beinhalten chemische Zusatzstoffe. Davon entfallen etwa die Hälfte auf den nachwachsenden Rohstoff Stärke und ein Sechstel auf die traditionelle Papiermacher-Chemikalie „Alaun“ bzw. Aluminiumsulfat. Nur ein Prozent der zur Papiererzeugung eingesetzten Rohstoffe sind synthetische chemische Zusatzstoffe. Aber gerade dieses eine Prozent stellt entweder die Qualitätseigenschaften des Papiers sicher oder ermöglicht es den Herstellungsprozess entscheidend zu verbessern. Die geringen Zugabemengen kommen durch die hohe Effizienz der Polymere zustande. Die angegebenen Mengenanteile der Rohstoffe beziehen sich auf den weltweiten Einsatz in der Papierindustrie von 1995.<sup>1</sup>

Der zentrale Vorgang bei der Papierherstellung ist ein Filtrationsprozess, bei dem eine feste von einer flüssigen Phase getrennt wird. Dieser Prozess findet auf einem Sieb statt, auf dem die festen Stoffe (Fasern, Feinstoff und Füllstoffe) zurückbleiben sollen,



während der flüssige Teil durch das Sieb abfließen kann. Für diesen Prozess werden in der Industrie verschiedene chemische Retentionsmittel eingesetzt, da Füll- und Feinstoffe eine zu geringe Teilchengröße besitzen, als dass sie allein durch den mechanischen Filtrationseffekt des Siebes und des sich dabei bildenden Faservlieses zurückgehalten werden könnten.

Moderne Papiermaschinen für Pressepapiere erreichen heute Geschwindigkeiten von 1500-1700 m/min. Das bedeutet, dass für die Blattbildung, verbunden mit der Entfernung von 90 % der Gesamtwassermenge, mit der die Fasern auf das Sieb aufgebracht werden, häufig weniger als 1/10 Sekunde zur Verfügung steht.<sup>2</sup> Um diese Leistung zu erbringen, muss ein großer Unterdruck erzeugt werden, wodurch ein Teil der eingesetzten Fein- und Füllstoffe durch die Sieböffnungen fallen, da ihre Ausmaße viel kleiner sind als die lichte Maschenweite eines Papiermaschinensiebes.<sup>3</sup> Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Größenvergleich der Eintragsstoffe für die Papierherstellung im Verhältnis zur diagonalen Sieböffnung:

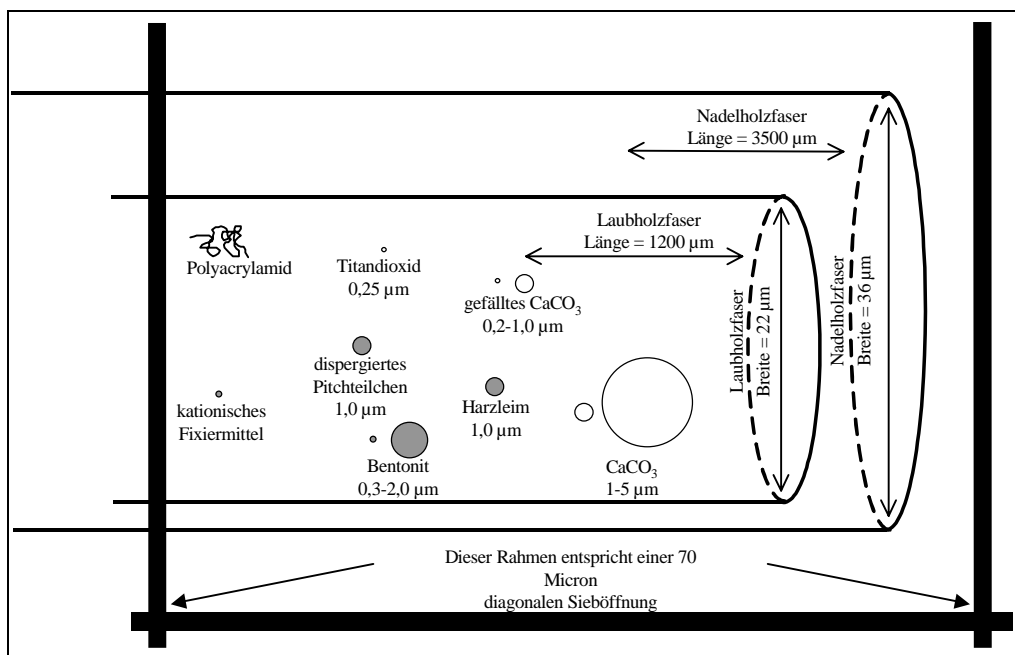


Abbildung 1: Vergleich der Größendimensionen von Papierinhaltsstoffen mit einer Öffnung eines Papiermaschinensiebes<sup>4</sup> (Polyacrylamid nicht maßstabsgetreu)

Ein wichtiges Ziel bei der Papierherstellung ist es, dass ein möglichst großer Anteil der eingesetzten Füllstoffe im Papier verbleibt. Dieser Vorgang wird Füllstoffretention genannt.

Ein hoher Füllstoffanteil im Papier verbessert einige Papiereigenschaften, wie den Weißgrad, die Opazität und die Bedruckbarkeit des Papiers. Ein weiterer Vorteil ist, dass ein höherer Füllstoffanteil Faserstoff ersetzt, der in der Regel teurer ist als Füllstoff.

Einen hohen Füllstoffgehalt im Papier kann man auf zweierlei Art erreichen. Zum einen durch eine gute Retention des eingesetzten Füllstoffs. Dies hat folgende Vorteile: 1. die Sieb- und Abwässer der Papierfabrik sind weniger mit Füllstoff belastet und 2. der Siebverschleiß wird bei einer besseren Retention reduziert. Die abrasiven Füllstoffteilchen bleiben ansonsten vermehrt zwischen Flachsugern und Sieb hängen und verursachen dort einen permanenten Materialabtrag.<sup>5</sup> Zum anderen besteht die Möglichkeit die Retention zu verbessern darin, das mit Füllstoff belastete Siebwasser eng im Kreis zu führen, um den vorher nicht retenierten Füllstoff wieder erneut zu verwenden. Diese Vorgehensweise ist jedoch aus den oben genannten Gründen des Siebverschleißes und des Materialabtrags technologisch nicht sinnvoll.

Wie bei allen industriellen Prozessen steigen auch die Anforderungen an den Papierherstellungsprozess und an bestimmte Papiereigenschaften ständig, so dass in der Regel mehrere Polymerzusatzstoffe gleichzeitig oder hintereinander eingesetzt werden müssen. Zur Bewältigung der ständig steigenden Anforderungen kommen immer neue Papieradditive auf den Markt.

Die Papiermaschinen laufen mit immer höheren Geschwindigkeiten und die Scherkräfte, die am Stoffauflauf wirken, werden immer größer. Dies hat zur Folge, dass die Wechselwirkungen, die zwischen gezielt in Kombination eingesetzten Polymeren wirken, immer größer sein müssen, um den ausgesetzten Scherkräften standhalten zu können. Zudem werden die Kreisläufe immer enger geschlossen und auch dadurch erlangen die Wechselwirkungen zwischen den beim Papierherstellungsprozess zugesetzten Stoffen eine immer größere Bedeutung.

Werden nun mehrere Hilfsstoffe, z.B. zur Verbesserung der Papiereigenschaften, eingesetzt, so können sie so starke Wechselwirkungen untereinander entfalten, dass ihre Wirkung entweder beeinträchtigt oder verbessert wird. Verbessert sich die Wirkung, spricht man von einem „Synergismus“, und wird sie verschlechtert, von einem „Antagonismus“. Durch die systematische Nutzung von Synergismen und das Vermeiden von Antagonismen kann der Einsatz von Polymerzusatzstoffen

vermindert, der Füllstoffgehalt kann erhöht und ökonomische und ökologische Vorteile können erzielt werden.

## **1.2 Aufgabenstellung**

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener polymerer Papieradditive untereinander im Hinblick auf ihre Wirkung. Hierbei sollten, da die Retention der eingesetzten Füllstoffe einen entscheidenden Vorgang beim Papierherstellungsprozess darstellt, hauptsächlich Retentionsmittel betrachtet werden. Hierdurch sollte auch eine vertiefte Kenntnis der Mechanismen der Clusterbildung und der Clustereigenschaften gewonnen werden. Durch eine Qualifizierung der Wechselwirkungen sollten mit Hilfe von Wirkungsmodellen auf der Basis von Strukturparametern Verträglichkeitsregeln aufgestellt werden. Dadurch könnten Synergismen und Antagonismen besser vorhergesagt und der Einsatz von Polymerzusatzstoffen optimiert werden. Allgemein soll durch systematische Nutzung von Synergien der Einsatz von Polymerzusatzstoffen insgesamt vermindert werden.

In dieser Arbeit sollten zunächst marktübliche Hilfsmittel nach Wirkung, chemischer Zusammensetzung und molekularem Aufbau klassifiziert und charakteristische Vertreter für die Untersuchungen ausgewählt werden. Weiterhin sollten die Wechselwirkungen der denkbaren Kombinationen dieser Polymere untereinander und mit Faser- und Füllstoff untersucht werden.

## 2 Theoretischer Teil

Es wird ein kurzer Überblick über die in der Papierindustrie und in der Arbeit eingesetzten Stoffe gegeben. Außerdem werden die verschiedenen Wirkungstypen von Papieradditiven, bisher bekannte Flockungsmechanismen und die eingesetzten Untersuchungsmethoden zur Qualifizierung und Quantifizierung der verwendeten Polymere und deren Wechselwirkung untereinander erklärt.

### 2.1 Zellstoffe

Die Zellstoffe bilden die Hauptbestandteile des Papiers. Unter Zellstoff versteht man ein aus Fasern bestehendes Produkt, das durch den chemischen Aufschluss von Holz oder Einjahrespflanzen gewonnen wird. Beim chemischen Aufschluss wird vor allem der größte Teil des Lignins herausgelöst. Die Zellstofffasern bestehen im Wesentlichen aus Cellulose, Polyosen und Restlignin. In Abhängigkeit vom Aufschlussverfahren unterscheidet man zwischen Sulfit-, Kraft- (Sulfat-) und Natronzellstoff. Die Eigenschaften des Zellstoffs werden sehr stark von dem morphologischen Aufbau des Holzes oder der Einjahrespflanzen beeinflusst. Deswegen unterscheidet man die Zellstoffe nach dem verwendeten Ausgangsmaterial. Durch das Restlignin sind die Zellstoffe nach dem chemischen Aufschluss mehr oder weniger gefärbt und müssen daher noch einer Bleiche unterzogen werden.<sup>6</sup>

In Deutschland wurden 1999 insgesamt 4,3 Millionen Tonnen gebleichter Zellstoff verbraucht, wovon 0,7 Millionen Tonnen auf Sulfitzellstoff und 3,6 Millionen auf Sulfatzellstoff entfielen.<sup>7</sup> Die in der Industrie eingesetzten Zellstoffe sind überwiegend aus Nadelholz gewonnene Langfaserzellstoffe. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Langfaserzellstoff aus 50 % Kiefern- und 50 % Fichtensulfatzellstoff verwendet.

### 2.2 Füllstoffe bzw. Pigmente

Bei den Füllstoffen handelt es sich fast ausschließlich um anorganische Stoffe, die entweder mineralischer Herkunft sind oder chemisch gefällt werden. Der Füllstoffgehalt kann in manchen Papieren bis zu 35 % betragen. Die Verbrauchsmengen an Füllstoffen in Westeuropa betragen im Jahr 2000 insgesamt ca. 4,2 Millionen Tonnen. Davon sind ungefähr 53 % Calciumcarbonat, 31 % Kaolin, 14 % Talkum und 2 % bestehen aus Magnesiumcarbonat, Calciumsilikat, Bariumsulfat, Zinksulfid und Titandioxid.<sup>8</sup> Die Füllstoffe werden der Fasersuspension

vor der Papiermaschine zugegeben. Bei der Blattbildung werden die Füllstoffteilchen teilweise durch Polymeradditive an die Fasern fixiert, teilweise durch den Filtrationseffekt im sich bildenden Papiervlies festgehalten und füllen so die Faserzwischenräume bzw. Poren im Papierblatt teilweise aus. Sie bewirken eine glattere und dichtere Oberfläche und durch ihr Lichtstreuvermögen eine höhere Undurchsichtigkeit (Opazität) und Weiße des Papiers. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich Calciumcarbonat als Füllstoff verwendet, da dieses in Westeuropa den wichtigsten Vertreter unter den Füllstoffen darstellt.

## **2.3 Papieradditive**

In diesem Kapitel wird zunächst ein allgemeiner Überblick über die wichtigsten in der Industrie eingesetzten polymeren Papieradditive gegeben. Danach werden die in dieser Arbeit eingesetzten Produkte vorgestellt.

### **2.3.1 Papieradditive allgemein<sup>9</sup>**

Bei der Herstellung eines Papiervlieses auf dem Papiermaschinensieb handelt es sich um die Trennung einer festen von einer flüssigen Phase, wobei zwischen den Bestandteilen der festen Phase bei der Entwässerung und anschließenden Trocknung chemische Bindungen, vor allem Wasserstoffbrückenbindungen, gebildet werden. Nahezu alle bei der Papierherstellung ablaufenden Vorgänge können ebenso wie die Eigenschaften des Papiers durch spezielle Chemikalien beeinflusst werden. Zusätzlich zu solchen chemischen Hilfsstoffen, mit denen der Herstellungsprozess und die Qualität des Papiers beeinflusst werden, werden auch chemische Produkte eingesetzt, die dazu beitragen, dass die Papiermaschinen in einem arbeitsfähigen Zustand bleiben. Auch für die Abwasserreinigung werden chemische Hilfsstoffe verwendet.

Zur Erreichung einer hohen Produktivität der Papiermaschine müssen Fasern, Füllstoffe und Feinstoffe auf dem Papiermaschinensieb möglichst vollständig im Papiervlies zurückgehalten werden. Je sauberer die Abtrennung verläuft, desto besser werden die Rohstoffe genutzt und desto weniger sind das Siebwasser und das Abwasser belastet. Die Entfernung des Wassers auf dem Sieb muss so weit gelingen, dass das gebildete nasse Papiervlies beim Verlassen des Siebes oder in der Pressenpartie nicht abreißt. Je besser das Wasser abläuft, desto schneller kann das Sieb bewegt werden und desto mehr Papier kann pro Zeiteinheit produziert werden.

Außerdem muss das Wasser, das bereits mechanisch auf dem Sieb („Nasspartie“) oder anschließend in Filzpressen („Pressenpartie“) entfernt wird, nicht mehr in der „Trockenpartie“ mit viel Energieaufwand verdampft werden.

Entwässerungs- und Retentionsmittel helfen bei der Erfüllung der beschriebenen Aufgaben und bilden damit die wichtigste Gruppe der Papieradditive. Es handelt sich um hochmolekulare, meist kationische Polyelektrolyte, die aufgrund ihrer positiven Ladungen die mit negativen Oberflächenladungen behafteten Füllstoff- und Feinstoffteilchen an die ebenfalls negativ geladenen Fasern binden und ihr Durchfallen durch die weiten Poren des sich bildenden Papiervlieses vermindern. Das früher auch für diese Zwecke eingesetzte Aluminiumsulfat genügt den heutigen Ansprüchen nicht mehr. Als Säurebildner kann es auch nicht in Gegenwart von Calciumcarbonat eingesetzt werden.<sup>10</sup> Heute werden z. B. hochmolekulare Derivate des Polyethylenimins und des Polyacrylamids oder anderer wasserlöslicher Polymere verwendet.

Die zunehmende Einsparung von Frischwasser und die vermehrte Verwendung von Altpapier führen zu einer Anreicherung von gelösten anionischen und kolloidalen Stoffen im Wasserkreislauf. Diese beeinträchtigen die Papierqualität und durch die Bildung von Ablagerungen den Maschinenlauf. Neben Aluminiumsalzen werden ebenfalls kationische hochgeladene Polyelektrolyte auf unterschiedlicher chemischer Basis, sogenannte Fixiermittel, eingesetzt, die diese „Störstoffe“ an die Faser binden, so dass diese mit dem Papier ausgetragen werden.

Flockungsmittel, bei denen es sich wie bei den beschriebenen Retentionsmitteln um sehr hochmolekulare kationische, aber auch um anionische Polyelektrolyte handeln kann, dienen dazu, aus einem Teil des Siebwassers den nicht abgetrennten Papierstoff in entsprechenden Aggregaten mittels Flotation, Sedimentation oder Filtration zurückzugewinnen.

### **2.3.2 Eingesetzte polymere Papieradditive**

Für die Untersuchungen wurden die in der Industrie am häufigsten eingesetzten Polymere ausgesucht.

### 2.3.2.1 Polyacrylamide (PAM)<sup>11</sup>

Polyacrylamide sind als Retentionsmittel für die Papierherstellung lange bekannt und weit verbreitet. Die Retentionswirkung moderner Polyacrylamide hängt sehr stark von ihrem Molekulargewicht und ihrer Ladung ab. Bei gegebener Ladung steigt sie mit zunehmendem Molekulargewicht.

Die Polyacrylamide werden auf dem Markt mit unterschiedlichen Ladungen und Molmassen angeboten. Für die Untersuchungen wurden kationische, anionische und ein nichtionisches Polyacrylamid ausgesucht. Von den ionischen Polyacrylamiden wurden jeweils zwei anionische und zwei kationische Produkte ausgewählt, die sich in ihrer Ladung und Molmasse unterscheiden. Die unterschiedliche Ladung der eingesetzten Produkte kommt durch den unterschiedlichen Anteil von kationisch bzw. anionisch geladenen Comonomeren in der Polymerkette zustande.

- Nichtionisches Polyacrylamid

Das verwendete Handelsprodukt des reinen Polyacrylamids wird durch eine Homopolymerisation von Acrylamid unter Verwendung eines radikalischen Starters hergestellt. Die Strukturformel von Polyacrylamid ist in Abbildung 2 dargestellt.

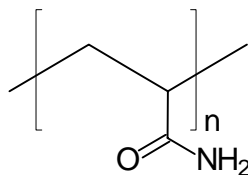


Abbildung 2: Strukturformel der Wiederholungseinheit des Polyacrylamids

- Kationisches Polyacrylamid

Bei den verwendeten Produkten handelt es sich um kationische Copolymerisate aus quaternärem Ammoniumacrylat und Acrylamid, deren allgemeine Strukturformel in Abbildung 3 dargestellt ist.

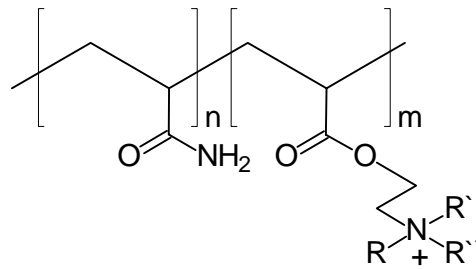


Abbildung 3: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten der verwendeten kationischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen)

Es ist auch möglich, kationisches Polyacrylamid aus dem Homopolymer darzustellen. In polymeranaloger Reaktion wird dazu die Umsetzung mit Dimethylamin und Formaldehyd nach Einhorn herangezogen.<sup>12</sup> Die so eingeführten Seitengruppen enthalten tertiäre Amine, die erst bei niedrigeren pH-Werten durch Protonierung kationisch werden.

- Anionisches Polyacrylamid

Die Darstellung der hier eingesetzten anionischen Polyacrylamide erfolgt durch den Hersteller über eine Copolymerisation von Acrylamid mit Natriumacrylat als Comonomer. Abbildung 4 zeigt deren allgemeine Strukturformel.

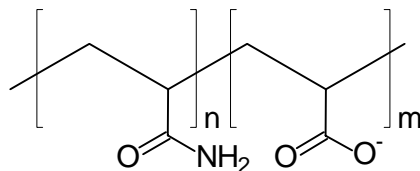


Abbildung 4: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten der eingesetzten anionischen Polyacrylamide („n“ und „m“ statistisch variierende Sequenzlängen)

### 2.3.2.2 Polyethylenimine (PEI)

Polyethylenimine werden in der Papierindustrie zur Verbesserung der Füllstoffretention sowie zur Erzielung einer verbesserten Nassfestigkeit eingesetzt. Es werden reine und modifizierte Produkte auf dem Markt angeboten. Sie enthalten sekundäre Aminogruppen überwiegend in der Hauptkette und seitenständige primäre Aminogruppen. Alle Aminogruppen besitzen einen amphoteren Charakter. Sie sind



allerdings stärkere Basen als Säuren und daher potenziell kationisch. Die Ladung der Polyethylenimine ist vom pH-Wert abhängig.

In der vorliegenden Arbeit wurden ein reines und ein kationisch vernetztes Polyethylenimin eingesetzt.

- Reines Polyethylenimin

Es entsteht durch die sauer katalysierte ringöffnende Polyaddition des hochreaktiven Aziridins (Ethylenimin). Die Strukturformel wird in Abbildung 5 gezeigt.

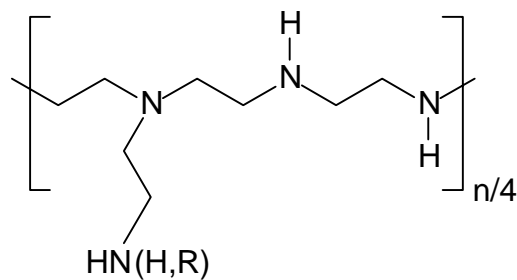


Abbildung 5: Schematische Strukturformel der Wiederholungseinheiten von Polyethylenimin (Verzweigungen, teilweise Vernetzungen, die statistisch verteilt sind)

Aufgrund seiner Verzweigungen enthält Polyethylenimin primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen im ungefähren Verhältnis 1:2:1.<sup>13</sup> Das Handelsprodukt ist durch den Herstellungsprozess ammoniakalisch.

- Kationisch vernetztes Polyethylenimin

Die Vernetzung des verwendeten technischen Produktes erfolgt durch Aufpfropfen von Polyethylen-glycol-bis-chlorhydrinether (Abbildung 6) an den freien sekundären Aminogruppen. Ein derartiges kommerzielles Polyethylenimin (Polymin SK) kommt als neutralisiertes Produkt auf den Markt.

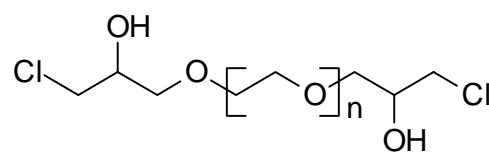


Abbildung 6: Strukturformel von Polyethylen-glycol-bis-chlorhydrinether

### 2.3.2.3 Polyvinylformamid-Polyvinylamin (PVFA-PVAm) und Polyvinylamin

Diese Produktklasse ist ziemlich neu auf dem Markt. Die Synthese von Polyvinylamin gelingt durch die Polymerisation von Vinylformamid mit anschließender Hydrolyse, wobei hier Produkte mit unterschiedlichem Hydrolysegrad auf dem Markt angeboten werden. Die Besonderheit dieser Polymere sind die zahlreichen aktiven Wasserstoffatome, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind. Wenn man bedenkt, dass Papier nur durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird, kann man die Bedeutung der aktiven Wasserstoffatome im Polymermolekül erkennen.<sup>14</sup> Über den Hydrolysegrad kann man sozusagen „maßgeschneiderte Polymere“ herstellen. Diese Polymere werden hauptsächlich als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel eingesetzt. Die Handelsprodukte dieser Substanzklasse sind ammoniakalische Lösungen.

Von den Polyvinylformamiden wurden ein zu 50 % hydrolysiertes (siehe Abbildung 7) und ein vollhydrolysiertes Polymer (siehe Abbildung 8) verwendet.

- Teilhydrolysiertes Polyvinylformamid

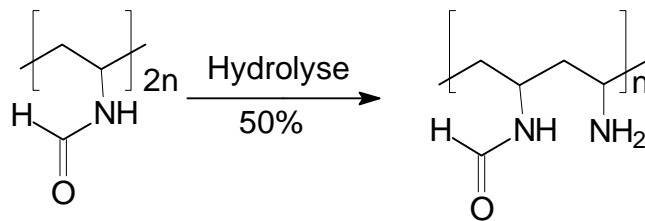


Abbildung 7: Darstellung der Wiederholungseinheit des verwendeten teilhydrolysierten Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymers

- Vollhydrolysiertes Polyvinylformamid

Wird ein Polyvinylformamid vollständig hydrolysiert, entsteht ein Polyvinylamin:

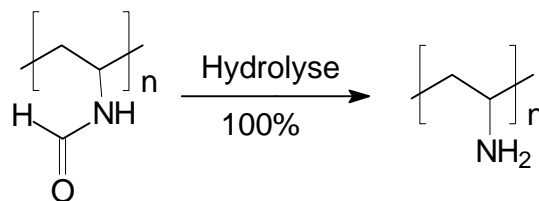


Abbildung 8: Darstellung der Wiederholungseinheit des verwendeten Polyvinylamins

#### 2.3.2.4 Polyvinylalkohole (PVA)

Polyvinylalkohole werden hergestellt, indem Polyvinylacetat mit Methanol und einem Katalysator zu Polyvinylalkohol und Methylacetat verseift wird. Die Produkte sind mit unterschiedlichem Verseifungsgrad und unterschiedlicher Molmasse auf dem Markt. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Produkte besaßen alle einen Hydrolysegrad von über 98 % und unterschiedliche Molmassen. Diese Substanzklasse wurde hauptsächlich ausgesucht, da Polyvinylalkohol zahlreiche OH-Gruppen analog zum Zellstoff besitzt, aber ein wasserlösliches Polymer darstellt. In der Papierindustrie findet der Polyvinylalkohol hauptsächlich Anwendung als Pigmentbindemittel im Papierstrich. In der Abbildung 9 ist die chemische Struktur des Polyvinylalkohols dargestellt.

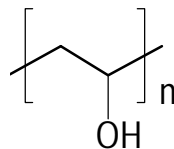


Abbildung 9: Strukturformel der Wiederholungseinheit des Polyvinylalkohols

#### 2.3.2.5 Polyethylenoxid (PEO)

Polyethylenoxid wurde in die Untersuchungen mit einbezogen, obwohl der Retentionseffekt dieses nichtionischen Stoffes gering ist, wenn er allein eingesetzt wird.<sup>15</sup> Diese Substanzklasse ist nur in Kombination mit anderen Polymeren wirksam und wurde aus diesem Grund näher betrachtet.

Die Herstellung von Polyethylenoxid erfolgt durch anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid (Oxiran) meist in Gegenwart von geringen Mengen Wasser. Die Strukturformel von PEO ist in der Abbildung 10 dargestellt.

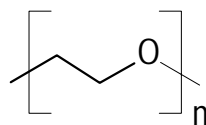


Abbildung 10: Strukturformel der Wiederholungseinheit von Polyethylenoxid

## 2.4 Mögliche Wechselwirkungstypen

Nach Linhart<sup>16</sup> werden im Hinblick auf eine bestimmte Anwendung verschiedene Wechselwirkungstypen für Kombinationen zweier Produkte unterschieden, welche in der Tabelle 1 dargestellt sind.

*Tabelle 1: Verschiedene Typen von Wechselwirkungssystemen bei Kombination zweier Additive in Bezug auf eine bestimmte Anwendungseigenschaft*

	<b>Allein nicht oder wenig wirksames Produkt</b>	<b>Allein wirksames Produkt</b>
<b>Allein wirksames Produkt</b>	Typ B	Typ A
<b>Allein nicht oder wenig wirksames Produkt</b>	Typ C	Typ B

Solche Mehrkomponentensysteme sind schon als Retentionsmittel verbreitet. Effekte vom Typ A und B werden meist durch kationische Polymere mit anderen schwach positiv oder negativ geladenen Polyelektrolyten erreicht. Für die Erklärung der Wirkung solcher Systeme werden vor allem die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Makromolekülen und den verschiedenen Feststoffpartikeln (Fasern, Feinstoff, Füllstoff bzw. zusätzliche Mikropartikelkomponente) in Betracht gezogen.

Bei der Kombination eines positiv und eines negativ geladenen Polyelektrolyten schafft die kationische Komponente die Voraussetzung für die Wirksamkeit des anionischen Produkts. Sicherlich spielen Molekulargewicht, pH-Abhängigkeit und Zahl der geladenen Gruppen eine große Rolle. In der Literatur<sup>17</sup> wurden Mechanismen diskutiert, die von den sogenannten „Mosaik- oder Brückenbildungs“-Modellen für den Wirkungsmechanismus des Synergismus ausgehen, welche in Kapitel 2.5 näher erläutert werden. Diese Theorien beruhen darauf, dass eine kationische Komponente die negativen Oberflächenladungen von Füllstoffen und Fasern wenigstens zum Teil umladen kann und sich danach die anionischen Komponenten auf diese nun positiv geladenen Bereiche anlagern können. Die kationische Komponente zieht auf die Oberflächen von Fasern und/oder Füllstoffen auf und die anionische Komponente

kann nun zwei positiv geladene Oberflächen miteinander in einer Art Brücke verbinden. Durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der entgegengesetzt geladenen Stoffe wird die Retention von Fasern und Füllstoffen wesentlich verbessert.

Der Synergietyp C konnte bisher nur mit einem anorganischen Partner (Kieselöl, Bentonit und Aluminiumoxidhydrat) realisiert werden. Mechanistisch handelt es sich hierbei um eine Mikropartikelflockung.<sup>18</sup> Es wird diskutiert, ob bei der Mikropartikelflockung nicht nur ionische, sondern auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Auch auf diesen Mechanismus wird in Kapitel 2.5 nochmals genauer eingegangen.

Ein Beispiel für den Synergietyp B ist die kombinierte Anwendung von Harzleim und Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharzen.<sup>19</sup>

Abgesehen von einer pauschalen Vorstellung über die Polyelektrolytwirkung sind die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Polymerzusatzstoffen untereinander nicht ausreichend bekannt. Dadurch können bisher keine definitiven Aussagen über die Rolle verschiedener Polymerkomponenten bei Synergismen getroffen und keine Verträglichkeitsregeln aufgestellt werden. Weiterhin kommen immer mehr Zusatzstoffe auf den Markt, deren synergistisches Verhalten mit anderen Zusatzstoffen noch nicht hinreichend erforscht wurde. Zudem wird die Wirksamkeit der polymeren Additive durch die stärkere Belastung der Fabrikationswässer mit niedermolekularen Stoffen beeinträchtigt und die Additive müssen daher immer höher dosiert werden. Damit steigt auch die Bedeutung der Wechselwirkungen unter diesen Zusatzstoffen.

Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen spielt die Dosierreihenfolge eine erhebliche Rolle, da die Adsorptions- und Assoziationsvorgänge im Vergleich zu den zur Verfügung stehenden Kontaktzeiten meistens langsam verlaufen und somit nicht zum thermodynamischen Gleichgewicht führen. So können beispielsweise kationische Polymere zunächst auf die negative Faseroberfläche aufziehen und damit aus der gelösten Phase entfernt werden, ehe ein zweites Polymer zugegeben wird.

Polymere Papieradditive mit entgegengesetzter Ladung können direkt miteinander flocken. Dies wirkt sich erheblich auf die Mechanismen der Clusterbildung aus. Wenn diese Stoffe gleichzeitig oder kurz hintereinander in den Papierverarbeitungsprozess gegeben werden und diese Flockung innerhalb kurzer Zeit geschieht, stehen sie nicht mehr zur Wechselwirkung mit der Faser- oder Füllstoffoberfläche zur Verfügung.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer weitergehenden Untersuchung der Wechselwirkungen der polymeren Zusatzstoffe untereinander im Hinblick auf ihre Wirkung. Dabei muss auch der Einfluss der Dosierreihenfolge betrachtet werden.

## 2.5 Flockungsmechanismen

Vor allem drei verschiedene Flockungsmechanismen werden diskutiert. Diese sind die Flockung über Ladungsneutralisation, die Mosaikbildungsflockung und die Brückenbildungsflockung. Es wird in der Literatur<sup>20</sup> noch die komplexbildende Flockung über ionische und nichtionische Wechselwirkungen beschrieben, wobei man aber diesen Mechanismus als aus den oben genannten drei Mechanismen zusammengesetzt betrachten kann.

Man kann zwei Arten von Flockenbildung unterscheiden. Zum einen die Homoflockulation, d.h. die Flocken bestehen nur aus Teilchen gleicher Natur, und zum anderen die Heteroflockulation, bei der die Flocken aus unterschiedlichen Stoffen bestehen. Um eine gleichmäßige Verteilung von Füllstoffen, Faserstoffen und Polymeren im Papier zu erhalten, strebt man bei der Papierherstellung eine Heteroflockulation an.<sup>11</sup>

Bisher wird angenommen, dass bei den aus zwei polymeren Komponenten gebildeten Systemen („dualen“ Polymersystemen) der Flockungsmechanismus über eine Kombination von Mosaik- und Brückenbildung ausgelöst wird. Ist allerdings eine zusätzliche „Mikropartikelkomponente“ beteiligt, erfolgt statt dessen eine Mikropartikelflockung.<sup>21</sup>

Im Folgenden werden die einzelnen Mechanismen und die Wechselwirkungen der Bestandteile untereinander nochmals näher erläutert.

### 2.5.1 Flockenbildung durch Ladungsneutralisation

Die einfachste in der Papierindustrie benutzte Art der Flockung bzw. Koagulation ist die stufenweise Neutralisation der negativen Ladung der Partikel bzw. eine partielle Umladung ihrer Oberflächen durch Zugabe von Aluminiumsulfat. Dieses wird in den Papiermaschinenkreislauf gebracht, wobei sich unter Einschluss von kationischem Aluminium Isopolyoxo-Kationen der Summenformel  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  die anionischen Fasern zu Flocken zusammenlagern.<sup>22</sup> Dabei entstehen allerdings nur

wenig Zellstoff-Füllstoff-Flocken und eine ungenügende Retentionsverbesserung. Das Zetapotenzial wird bei optimaler Flockung praktisch gleich null sein. Das Zetapotenzial ist eine Maßzahl für die wirksame elektrische Ladung, die sich um Feststoffteilchen in einer elektrolythaltigen Flüssigkeit ausbildet.<sup>23</sup>

Eine stabilere Flockung und effektivere Retentionsverbesserung kann man durch Zugabe von polymeren synthetischen Hilfsmitteln erreichen, die dann im Wesentlichen über die Mosaikhaftung oder die Brückenbildung wirken.

### 2.5.2 Mosaikbildungsflockung (Patching)

Bei diesem Mechanismus der Flockung lagern sich kationische Papieradditive auf den negativ geladenen Faser- oder Füllstoffoberflächen an. Dadurch bilden sich positiv geladene Domänen aus, die mit den noch negativ geladenen Bereichen an der Oberfläche anderer Partikel in Form einer komplementären Ladungsanordnung in Wechselwirkung treten können. Dabei bilden sich durch die elektrostatische Anziehung der unterschiedlichen geladenen Bereiche untereinander verschiedene Partikelflocken aus. Dies ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Dieser Mechanismus tritt vorwiegend auf, wenn kationische Papieradditive mit hoher Ladungsdichte und niedrigen bis mittleren Molmassen eingesetzt werden.

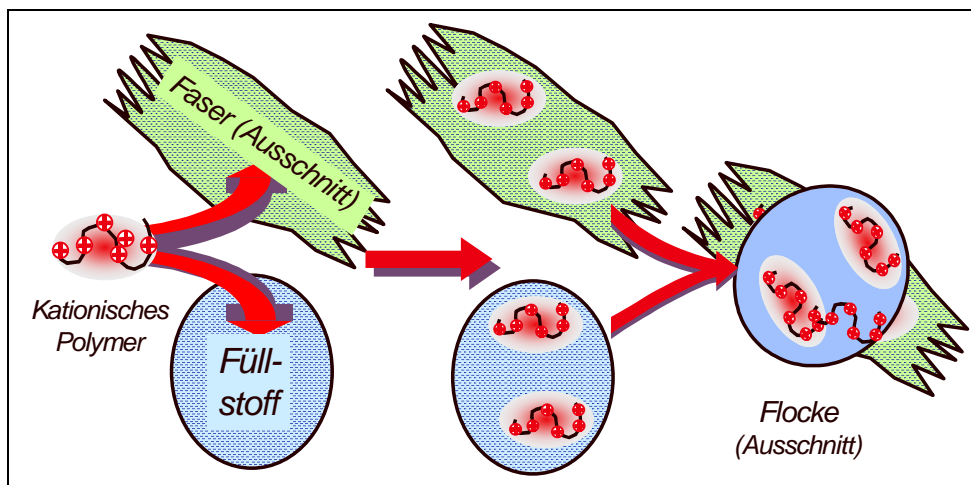


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Mechanismus der Mosaikbildungsflockung (Darstellung nicht maßstäblich)

### 2.5.3 Brückenbildungsflockung (Bridging)

Werden hochmolekulare Polymere mit niedriger Ladungsdichte bei der Papierherstellung eingesetzt, lässt sich die Modellvorstellung der Brückenbildungsflockung anwenden. Nach dieser werden durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Faseroberflächen die langkettigen Makromoleküle über elektrostatische Wechselwirkungen fixiert. Die nicht direkt an die Oberflächen adsorbierten Molekülabschnitte ragen dann in die Lösung und können mit anderen Partikeln in Wechselwirkung treten. Dieser Mechanismus wird in Abbildung 12 gezeigt.

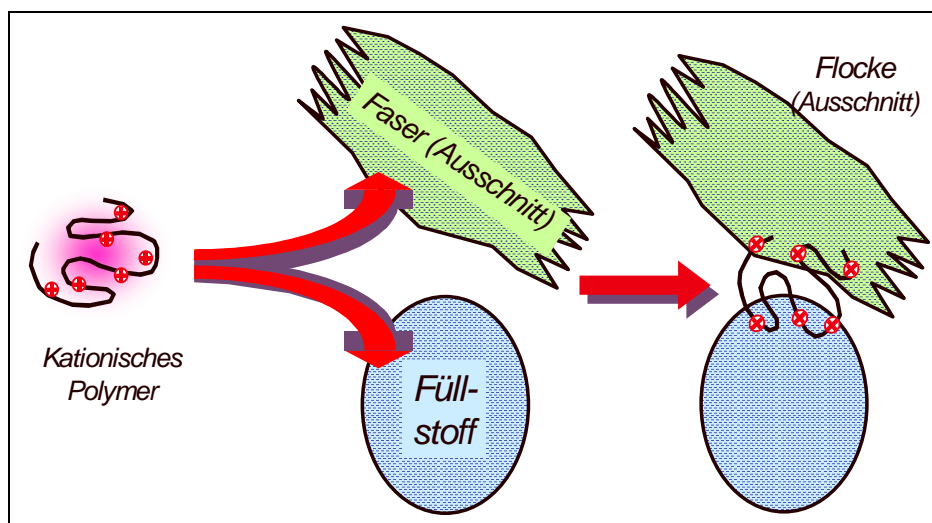


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Flockenbildung nach dem Mechanismus der Brückenbildung (Darstellung nicht maßstäblich)

Die durch weitergehende Assoziation gebildeten Flocken sind sehr voluminös und anfällig gegenüber Scherkräften. Durch die bei der Blattbildung herrschenden Scherkräfte können diese Flocken wieder zerstört werden. Dies ist meist irreversibel, da die Makromoleküle von der anfangs lockeren zu einer dicht an die Oberfläche angelagerten Konformation übergehen.<sup>24</sup> Die Konformation der Polymeren wird mit zunehmender Zeit nach der Adsorption immer flacher.<sup>20</sup>

### 2.5.4 Mikropartikelinduzierte Flockung

Die dominierende Wirkung der elektrostatischen Kräfte trifft grundsätzlich auch für duale Mikropartikelsysteme zu. Diese bestehen aus einem kationischen Polymer, wie modifizierte Polyacrylamide, und einem anorganischen Kolloid, wie anionisch aktiviertes Kieselgel bzw. Bentonit. Das Flockungsverhalten wird durch die



spezifischen Mikropartikeleigenschaften der anionischen Komponente beeinflusst.<sup>25</sup> Die anionische Mikropartikelkomponente benötigt immer eine kationische Komponente, um als Retentionsmittel wirken zu können. Durch die kationische Komponente werden die Mikropartikel in der Stoff suspension aktiviert. Die dabei anfänglich eintretende Brückenflockung wird durch Schereinwirkung wieder zerschlagen. Danach liegen diskrete Faser-, Fein- und Füllstoffteilchen vor, deren Oberflächen partiell mit kationischen Polymeren belegt sind. Allerdings kann die Gesamtladung des Systems durchaus noch negativ sein. Die anionischen Mikropartikel reagieren mit den kationischen Partikeln an der Faseroberfläche und bilden eine Art Brücke. Es bilden sich feine und dichte Flocken.

Eine Steigerung der Retention geht bei Retentionssystemen ohne Mikropartikel normalerweise mit einer Vergrößerung der Flocken einher. Allerdings verschlechtert sich dabei meistens auch die Einheitlichkeit der Blattstruktur. Bei der Verwendung der Mikropartikelsysteme entstehen aber kleine, fein verteilte Flocken, die sich nicht so negativ auf die Einheitlichkeit des Blattes auswirken.

### **2.5.5 Bedeutung der Teilchendimensionen**

Die in Abbildung 11 und Abbildung 12 beschriebenen Flockungsmechanismen sind nicht maßstäblich gezeichnet. Die Erklärungen der Flockungsmechanismen klingen alle einleuchtend. Doch um die Möglichkeiten der Bildung von Flockenstrukturen realistisch beurteilen zu können, müssen die extrem unterschiedlichen Dimensionen der beteiligten Komponenten berücksichtigt werden.

Eine Cellulosefaser besitzt ungefähr einen Durchmesser von ca. 0,05 mm, ein in der Industrie eingesetztes Füllstoffteilchen von ca. 0,002 mm und die Knäuel Durchmesser der gelösten Moleküle der in der Papierindustrie eingesetzten Polymeren liegen bei ca. 80-100 nm.

In der Literatur<sup>3</sup> wurde bereits diskutiert, dass bei dem beschriebenen Brückenmechanismus davon ausgegangen wird, dass ein einziges Makromolekül einer Molmasse von 4 Millionen g/mol die Faser- oder Füllstoffteilchen miteinander verbrücken soll. Die Knäuel Dimensionen eines Makromoleküls sind so klein, dass sie nur sehr kleine Teilchen, die einen geringen Abstand haben, verbrücken können. Günstiger ist die Situation, wenn die Molekülketten weitgehend getreckt sind, wie es

für gleichnamig geladenen Polyelektrolyten diskutiert wird. Es ist daher zu überprüfen, ob die Moleküle in der wässrigen Lösung wirklich in langen Ketten vorliegen, die wenig geknäuelt sind, oder ob trotz der gleichnamigen Ladung weitgehend ungeordnete Molekülknäuel existieren. In der vorliegenden Arbeit sollten auch diese bereits gestellten Fragen behandelt werden.

Für einen Vergleich der Maßstäbe von Fasern und Füllstoffen mit Polymeren ist nicht das Molekulargewicht, sondern die räumliche Ausdehnung entscheidend. Ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Moleküle ist deren Streumassenradius und ein Maß für die Raumerfüllung in einer Lösung die Volumenkonzentration. Betrachtet man die Streumassenradien oder Volumenkonzentrationen der reinen Polymere und die von verschiedenen Polymerkombinationen, kann auf die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Stoffen untereinander geschlossen werden. Die wirksamen Volumenkonzentrationen können mittels Viskositätsmessungen bestimmt werden und die Streumassenradien mit Hilfe der Rayleigh-Lichtstreuung, was in Kapitel 2.6.2.1 und 2.6.2.2 näher erläutert ist.

Um die Mechanismen zwischen gegennamig geladenen Polymeren genauer zu betrachten, wurden Retentionsuntersuchungen durchgeführt, welche in Kapitel 2.6.3.1 beschrieben werden. Zwischen Polymeren, die miteinander zur Flockung führen, können zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwar Viskositätsmessungen, aber aus messtechnischen Gründen keine Untersuchungen mit Hilfe der Rayleigh-Lichtstreuung durchgeführt werden.

## **2.6 Theorie zu den eingesetzten Untersuchungsmethoden**

Hier werden die Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der eingesetzten Polymere und zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren untereinander beschrieben. Außerdem wird ein kleiner Überblick über die Methoden zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren mit Fasern und Füllstoffen gegeben.

### **2.6.1 Charakterisierung der eingesetzten Polymere**

Die Ermittlung der wirksamen Ladung der Polymere erfolgte mittels der Polyelektrolyttitration und die Molmassen, Streumassenradien und 2. Virialkoeffizienten wurden durch Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung bestimmt, was

genauer im Kapitel 2.6.2.2 beschrieben wird. Die chemischen Strukturen der Polymere waren aus den Herstellerinformationen ausreichend bekannt.

### 2.6.1.1 Polyelektrolyttitration

Die Polyelektrolyttitration ist eine geeignete Methode, um die zugänglichen Ladungen eines Polyelektrolytmoleküls zu bestimmen. Die Methode nutzt die Tatsache, dass langkettige Polyelektrolytmoleküle mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytmolekülen Polymerassoziate (Simplexe) bilden.<sup>26,27</sup> Dabei reagieren die gegennamigen ionischen Gruppen in stöchiometrischem Verhältnis, wenn sie eine Leiterstruktur ausbilden. Diese stabilen Simplexe bewirken ein Ausfallen der Polyelektrolyte aus wässrigen Lösungen. Der Grund dafür ist sowohl die in den Simplexen weitgehend neutralisierte Ladung als auch die durch die erzwungene Konformationsänderung entstehende hydrophobe Oberfläche.

Zur Bestimmung der Ladung von Polyelektrolyten werden für gewöhnlich PDADMAC (Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) und KPVS (Kaliumpolyvinylsulfat) eingesetzt, deren Strukturen in Abbildung 13 dargestellt sind.

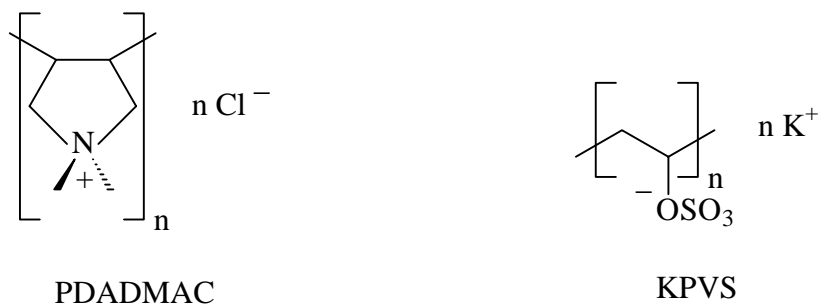


Abbildung 13: Die bei der Polyelektrolyttitration am häufigsten eingesetzten Polyelektrolyte

Die für die Ausbildung von Simplexen benötigte Menge an Polyelektrolyt dient als Maß für die Größe der zugänglichen Ladungen der zu charakterisierenden Probe. Der dazu benötigte Verbrauch an Polyelektrolyt wird durch eine Titration bestimmt.

Zur Bestimmung des Endpunktes einer Titration mit Polyelektrolyten bedient man sich des in Abbildung 14 skizzierten Particle Charge Detectors. In diesem bewegt sich ein Kolben mit konstanter Frequenz in der Probe auf und ab. In dem kleinen Spalt von ca. 1 mm zwischen Kolben und Zylinderwand, in dem sich die Probenflüssigkeit befindet, die entweder gelöste Polyelektrolyte oder geladene suspendierte Teilchen

enthält, entsteht durch diese Bewegung eine der jeweiligen Kolbenbewegung entgegengesetzte Strömung, welche die kleineren Gegenionen stärker mit sich reißt als die Polyanionen. So findet eine partielle Ladungstrennung statt, es fließt ein Netto-Ladungsstrom in Richtung des Flüssigkeitsstroms. Die dadurch induzierte, über zwei Elektroden abgegriffene Wechselfspannung wird an einem Mikrovoltmeter angezeigt.

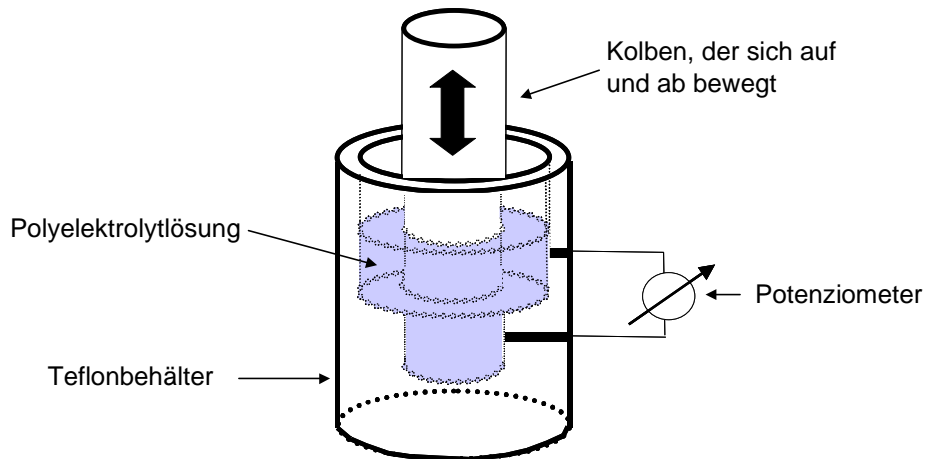


Abbildung 14: Schema des Particle Charge Detectors (PCD)

## 2.6.2 Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen den polymeren Papieradditiven in wässrigen Lösungen beschrieben. Dies sind die Viskosimetrie und die Messung der Rayleigh-Lichtstreuung.

### 2.6.2.1 Viskosimetrie

Da Makromoleküle selbst in geringen Konzentrationen die Viskosität ihrer Lösungen stark beeinflussen und der Lösungszustand der gelösten Moleküle (der sich auf deren hydrodynamisch wirksames Volumen auswirkt) sich in der Viskosität widerspiegelt, ist die Viskosimetrie eine geeignete Methode, um Wechselwirkungen zwischen gelösten Polymeren in einer Lösung zu untersuchen, die sich auf das hydrodynamisch wirksame Volumen der gelösten Partikel auswirken.

Die relative Viskositäts-erhöhung ist ein direktes Maß für das partielle spezifische hydrodynamisch wirksame Volumen der gelösten Teilchen. Lagern sich knäuelartige Makromoleküle an- oder ineinander, bilden sich Teilchen mit verändertem hydrodynamischem Volumen.

In Abbildung 15 wird verdeutlicht, wie sich solche Wechselwirkungen in Lösungen, die verschiedenartige Polymere enthalten, auf Viskositätsmessungen auswirken und aus diesen erschlossen werden können.

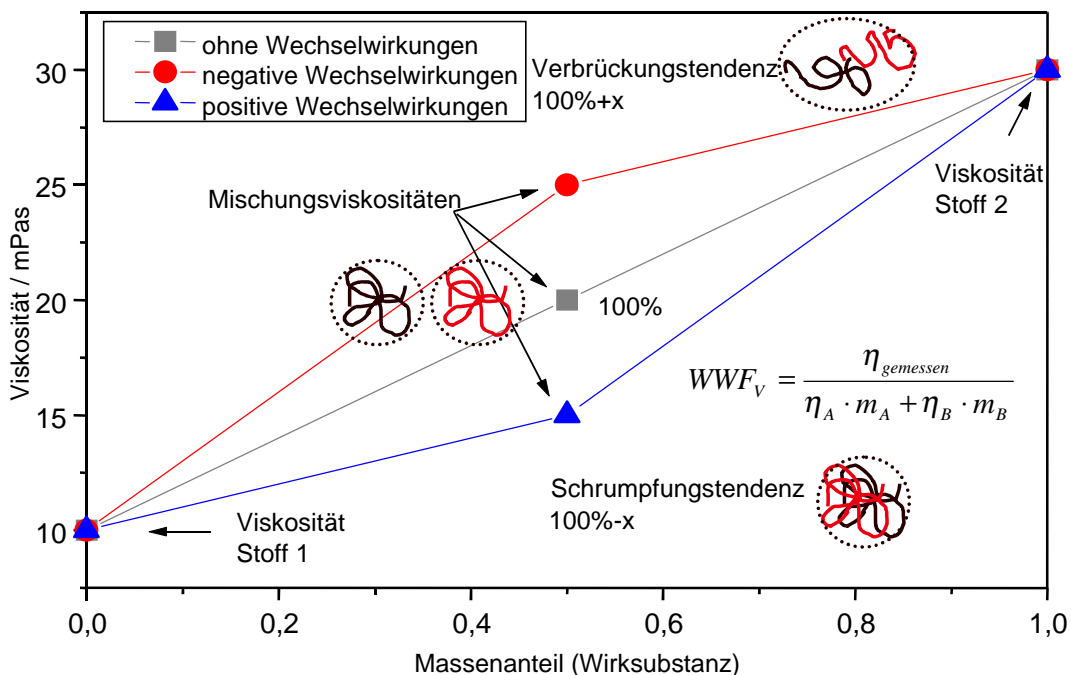


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Interpretation von Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Makromolekülen hinsichtlich ihrer Einzel- und Mischungsviskositäten in Lösungen

Als Maß für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen definieren wir einen „Wechselwirkungsfaktor ( $WWF_V$ )“ der die relative Viskosität der gemessenen Lösungen im Verhältnis zur theoretischen Viskosität bezeichnet, die man erhält, wenn für Viskosität die einfach lineare Mischungsregel gilt.

Es gibt drei Möglichkeiten, wie sich die Viskosität einer Mischung im Vergleich zu den Ausgangsviskositäten der reinen Lösungen verhalten kann:

- Die Mischungsviskosität erniedrigt sich. Dies bedeutet, dass sich in Summe die Volumenkonzentrationen der Polymere erniedrigen. Dies wird in Abbildung 15 als „Schrumpfungstendenz“ bezeichnet, d.h. die Moleküle können durch bestehende Wechselwirkungen „ineinanderklettern“. In der vorliegenden Arbeit wird erst von einer Erniedrigung der Mischungsviskosität gesprochen, wenn der errechnete Wechselwirkungsfaktor  $\leq 80\%$ .

- Die Viskositäten verhalten sich additiv. Es gilt die lineare Mischungsregel (Gleichung 1).

$$\eta = \eta_A \cdot m_A + \eta_B \cdot m_B$$

*Gleichung 1: Viskosität einer Mischung bei additivem Verhalten*

$\eta$  = Mischungsviskosität

$\eta_A$ ;  $\eta_B$  = Viskosität Polymer A bzw. B

$m_A$ ;  $m_B$  = Massenanteil der Komponente A bzw. B

Es stellt sich hier z.B. bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 genau der Mittelwert der beiden Ausgangsviskositäten ein. Zwischen den beiden gelösten Polymeren bestehen in diesem Fall keine Wechselwirkungen. Es wurde definiert, dass der Wechselwirkungsfaktor hier in einem Bereich von 80-120 % liegt.

- Die Mischungsviskosität erhöht sich. Die Ursache hierfür liegt in einer Vergrößerung der Volumenkonzentration der Polymere in der Mischung. Durch die bestehenden Wechselwirkungen scheinen die Moleküle „aneinanderzuhaften“. Dies wird in der Abbildung 15 als „Verbrückungstendenz“ bezeichnet. Von einer Erhöhung der Mischungsviskosität wird bei den durchgeführten Untersuchungen erst bei einem Wert des Wechselwirkungsfaktors über 120 % ausgegangen.

Die Berechnung des Wechselwirkungsfaktors aus den Mischungsviskositäten erfolgt nach Gleichung 2:

$$WWF_V = \frac{\eta_{gemessen}}{\eta_A \cdot m_A + \eta_B \cdot m_B}$$

*Gleichung 2: Berechnung des Wechselwirkungsfaktors in % bei den Viskositätsmessungen*

$WWF_V$  = Wechselwirkungsfaktor der Viskositätsmessung

$\eta_A$ ;  $\eta_B$  = Viskositäten der Polymerlösung A und B

$\eta_{gemessen}$  = gemessene Viskosität der Polymermischung

$m_A$ ;  $m_B$  = Massenanteil Stoff A bzw. B

Beachtet werden muss, dass die praktischen Messungen bei einer endlichen Konzentration der gelösten Polymeren durchgeführt werden, die Viskosität aber nur für eine unendliche Verdünnung ein exaktes Maß für das hydrodynamische Teilchenvolumen darstellt. Die Ergebnisse werden daher durch die Konzentrationsabhängigkeit verzerrt. Dies ist dann besonders ausgeprägt, wenn die beiden gelösten Komponenten sich stark in ihrer Konzentrationsabhängigkeit unterscheiden. Dies trifft immer dann zu, wenn ihre Teilchenvolumina sehr verschieden sind. In diesem Fall liefert die Betrachtung von Mischungen eine zutreffendere Information, in denen die Komponenten in vergleichbaren Volumenkonzentrationen und nicht wie in Abbildung 15 in vergleichbaren Massenkonzentrationen vorliegen.

Für die experimentelle Bestimmung der Viskosität wurde bei diesen Untersuchungen ein Rotationsviskosimeter eingesetzt. Im einfachsten Fall besteht ein solches Gerät aus einem koaxialen Zylinder in einem zylindrischen Gefäß. Bei dem von uns verwendeten Gerät dreht sich der innere Körper, die Spindel, mit einer bestimmten Geschwindigkeit in der Probe und erzeugt bei bekannter Spaltgröße ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle. Die daraus resultierende Schubspannung wird durch Messen des entstandenen Drehmoments an der Spindel ermittelt.<sup>28</sup>

Bei dem verwendeten Rotationsviskosimeter handelt es sich um eine koaxiale Zylinder-Messeinrichtung mit einem ISO/DIN-Sensor nach DIN 53019.

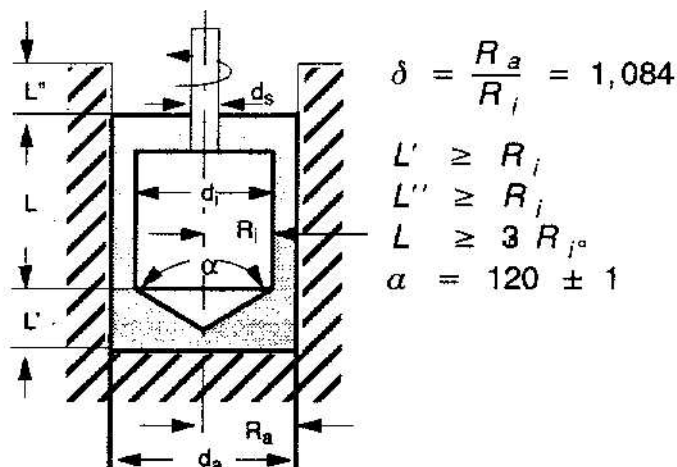


Abbildung 16: Darstellung des verwendeten Viskosimeters nach DIN 53019

Die mathematischen Formeln zur Errechnung der rheologischen Kenngrößen sind von der Art des Viskosimeters unabhängig. Im angewendeten Fall werden sie durch folgende Formeln errechnet:

$$D_i = \left( \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \right) \cdot \Omega = M \cdot \Omega \quad \text{Gleichung 3: Geschwindigkeitsgefälle am Rotorradius}$$

$$\tau_i = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_i^2 \cdot Cl} \quad \text{Gleichung 4: Schubspannung am Radius } R_i$$

$$\tau_a = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot R_a^2 \cdot Cl} \quad \text{Gleichung 5: Schubspannung am Radius } R_a$$

$$\tau_r = \frac{M_d}{2\pi \cdot L \cdot r^2 \cdot Cl} \quad \text{Gleichung 6: Schubspannung an der Radialkoordinate}$$

$$\eta = \frac{M_d \cdot A}{\Omega \cdot M} \quad \text{Gleichung 7: Viskosität}$$

$D_i$  = Geschwindigkeitsgefälle am Rotorradius

$\delta$  = Radienverhältnis = 1,084 bei allen DIN-Sensoren

$\Omega$  = Winkelgeschwindigkeit [rad/s]

$R_a$  = Radius des Außenzylinders – Messbecher [m]

$R_i$  = Radius des Innenzylinders – Rotor [m]

$M$  = Geschwindigkeitsgefälle-Faktor

$\tau_a$  = Schubspannung am Radius  $R_a$ ,

$\tau_i$  = Schubspannung am Radius  $R_i$

$\tau_r$  = Schubspannung an der Radialkoordinate  $r$

$M_d$  = gemessenes Drehmoment

$L$  = Länge des Innenzylinders

$Cl$  = Korrekturfaktor für die Schubspannung, in dem der Endflächeneinfluss des Innenzylinders berücksichtigt wird

$\eta$  = Viskosität



### 2.6.2.2 Rayleigh-Lichtstreuung

Mittels Messung der Rayleigh-Lichtstreuung können die Molmasse und der Streumassenradius sowie der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks einer einfachen Polymerlösung bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode dazu benutzt, Informationen über Kenngrößen von Mischungen von Polymeren in Lösung zu erhalten.

Die Lichtstreuung entsteht dadurch, dass Licht auf Moleküle trifft und deren Elektronen zu simultanen Schwingungen anregt, die ihrerseits wieder elektromagnetische Strahlung aussenden. Wenn es sich bei dem bestrahlten Objekt um einen optisch vollständig homogenen Körper handelt, so interferieren die gestreuten Wellen in alle Richtungen bis auf die Richtung des Primärstrahls destruktiv und ein Beobachter kann den Lichtstrahl nur wahrnehmen, wenn er direkt in die Richtung des einfallenden Lichtstrahls blickt.<sup>29</sup>

Wenn der Körper inhomogen ist, wie z.B. eine Lösung von Makromolekülen, dann wird die Strahlung teilweise gestreut. In die Intensität der Streustrahlung geht auch die Stärke der Wechselwirkungen des Lichtes mit den Molekülen ein, die wiederum von deren Polarisierbarkeit abhängt. Aus diesem Grund eignet sich die Messung der Lichtstreuung so gut zur Untersuchung von Makromolekülen, denn die großen Moleküle haben eine erheblich größere Polarisierbarkeit als das umgebende Medium; die Rayleigh-Lichtstreuung wird also im Wesentlichen von diesen bestimmt.<sup>30</sup> Die Messgröße, die die Information über Teilchenmasse und -größe enthält, ist ein normiertes Intensitätsverhältnis des gestreuten zum eingestrahlten Licht  $R_\theta$  (Rayleigh-Verhältnis). Zur Auswertung der Lichtstreuungsuntersuchungen benutzt man am häufigsten Gleichung 8:

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2A_2 c$$

*Gleichung 8: Gleichung zur Auswertung der Lichtstreuungsuntersuchungen*

Die Konstante K errechnet sich aus der Gleichung 9, wobei der Streukontrast zwischen Gelöstem und Lösungsmittel durch das Brechungsindexinkrement beschrieben wird.

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{(\lambda_0^4 N_A)}$$

*Gleichung 9: Berechnung der Konstanten K*

$R_\theta$  = Rayleigh-Verhältnis beim Streuwinkel  $\theta$

$c$  = Konzentration in g/l

$M_w$  = gewichtsmittleres Molekulargewicht

$P_\theta$  = Formfaktor bzw. Streufunktion

$A_2$  = zweiter Virialkoeffizient des osmotischen Drucks (kurz „Virialkoeffizient“)

$n_0$  = Brechungsindex des Lösungsmittels

$dn/dc$  = Brechungsindexinkrement bei der Wellenlänge, bei der die Messung der Lichtstreuung erfolgt

$\lambda_0$  = Vakuumwellenlänge des einfallenden Lichts

$N_A$  = Avogadro-Konstante

Die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung wird durch die Streufunktion beschrieben.

Für Teilchen, die größer sind als  $\lambda/10$ , gilt nach Guinier die Gleichung 10.

$$R_\theta = R_{\theta=0} \cdot e^{-kR^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

*Gleichung 10: Winkelabhängigkeit der Streustrahlung nach Guinier*

$R$  = Streumassenradius

$\theta$  = Streuwinkel

$R_{\theta=0}$  = Rayleigh-Verhältnis extrapoliert auf Streuwinkel  $\theta = 0$

Für die Auswertung gibt es verschiedene Verfahren. Die bekannteste ist wohl die nach Zimm, die von der Tatsache ausgeht, dass sich jede negative e-Potenz als Potenzreihe darstellen lässt. Bei kleinen Winkeln kann man die Glieder höherer Potenzen vernachlässigen, so dass man in einer Auftragung  $1/R_\theta$  die Streufunktion auf  $\theta = 0$  extrapolieren kann und die Nullintensität ( $R_{\theta=0}$ ) erhält. Dies kann in einer einzigen Auftragung für die an Lösungen verschiedener Konzentration gemessenen Streuwerte

geschehen (Zimm-Diagramm). Ein Beispiel für ein Zimm-Diagramm ist in Abbildung 17 dargestellt.

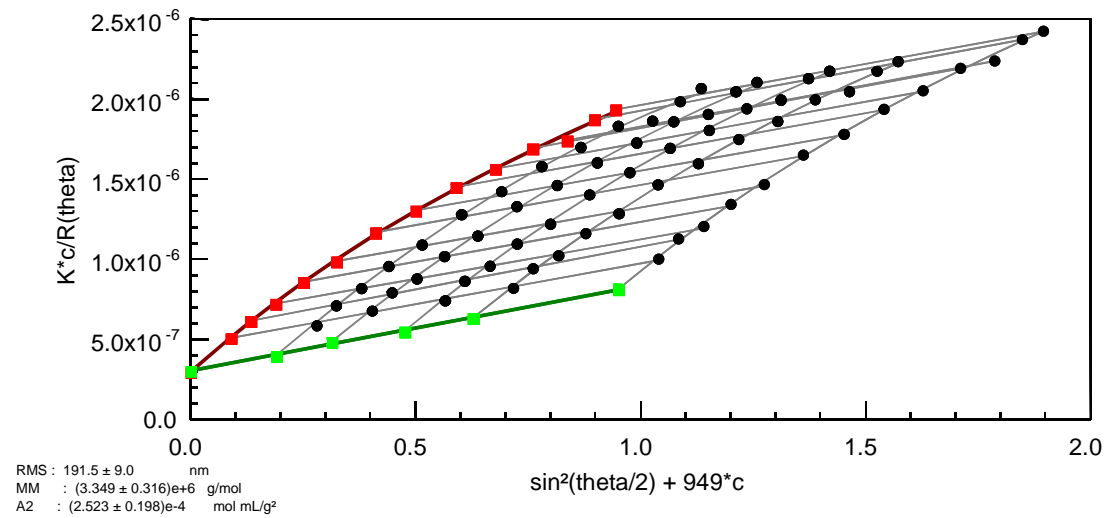


Abbildung 17: Zimm-Diagramm (Die Zahl 949 ist eine willkürliche Konstante, die nur der Art der Darstellung dient)

Eine andere Art der Auswertung erfolgt nach Debye, wobei hier nur die Auftragung der Werte auf der y-Achse unterschiedlich ist.

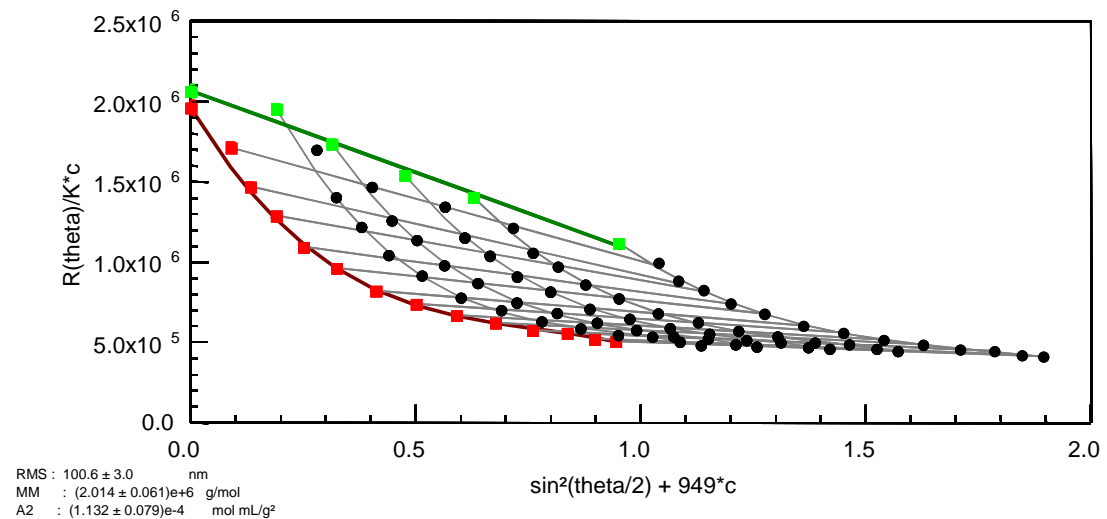


Abbildung 18: Debye-Diagramm (Die Zahl 949 ist eine willkürliche Konstante, die nur der Art der Darstellung dient)

Die gewichtsmittlere Molmasse ergibt sich aus dem Schnittpunkt der y-Achse, wenn die Streuwerte auf einen Streuwinkel und eine Konzentration von null extrapoliert werden. Die Konzentration der Messwerte kann in der reziproken Zimm-Auftragung meistens linear erfolgen, während in der direkten Darstellung nach Debye eine angepasste polynomische Kurve verwendet werden muss.

Der Virialkoeffizient, der ein Maß für die Güte der Lösung darstellt, ergibt sich aus der Steigung der Kurve, die man erhält, wenn man die reduzierte Nullstreuintensität gegen die Konzentration aufträgt.

#### 2.6.2.2.1 Auswertung der Messergebnisse

Durch Messung der Rayleigh-Lichtstreuung sollten Hinweise auf Wechselwirkungen der Moleküle verschiedener Papieradditive untereinander in verdünnter Lösung gesucht werden. Es kann von positiven Wechselwirkungen zwischen den Polymeren gesprochen werden, wenn diese untereinander Assoziate bilden. Wenn in einer Lösung solche Assoziate neben nicht assoziierten Molekülen vorhanden sind, ist dies in der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung zu erkennen.

Die Assoziate können folgendermaßen bestimmt werden: Trägt man die reduzierten Streuwerte  $R_{\theta}/Kc$  gegen  $\sin^2(\theta/2)$  ( $\theta$  = Streuwinkel) auf, ergibt sich ein Diagramm wie in der Abbildung 19. In diesem Beispiel sind die Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchung einer Polymermischung von Percol 47, einem kationischen Polyacrylamid, und Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aufgetragen. Die Gesamtkonzentration an Polymer betrug immer 0,50 mg/ml.

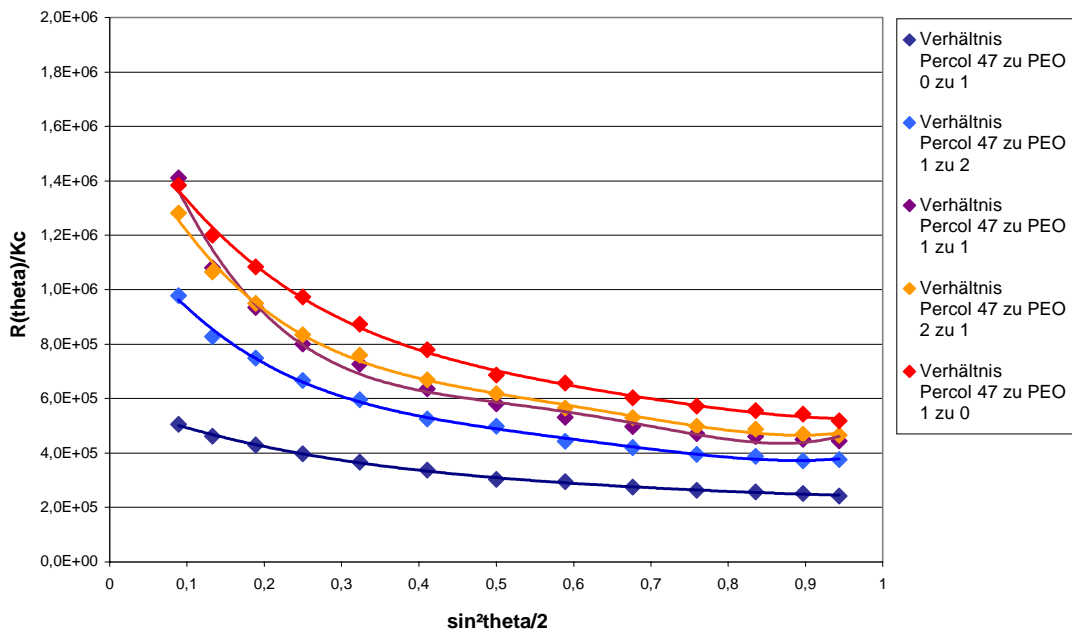


Abbildung 19: Ergebnisse der Lichtstreuung von Percol 47 und Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bei einer Gesamtkonzentration an Polymer von 0,50 mg/ml

In den Kurven spiegelt sich die Polydispersität der untersuchten Polymermischungen wider. Die Polymere und insbesondere Mischungen dieser bestehen immer aus verschieden großen Teilchen, wobei bevorzugt „kleine“ Teilchen bei großen und „große“ Teilchen bei kleinen Winkeln streuen.

Bei den „großen“ Teilchen kann es sich um die großen Moleküle entsprechend der normalen Molmassenverteilung (Polydispersität erster Ordnung) handeln oder um Molekül-assoziate, die sich aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Polymeren gebildet haben.

Ist die Krümmung der Streukurve einer Mischung stärker als die, die der Polydispersität erster Ordnung der Komponenten entspricht, kann dies auf das Vorhandensein von Assoziaten zurückgeführt werden.

Über eine Kurvenzerlegung findet man einen charakteristischen Wert für diese beiden „Fraktionen“, einerseits die kleinen Moleküle und andererseits die großen Moleküle inklusive Assoziate. Hierbei werden die Steigungen und die Achsenabschnitte der Kurven für kleine und große Winkel getrennt berechnet. Für die Kurvenzerlegung legt man die folgende mathematische Gleichung zugrunde:

$$y = A \cdot e^{(-bx)} + C \cdot e^{(-dx)}$$

*Gleichung 11: Mathematische Gleichung zur Streukurvenzerlegung ( $y =$  reduzierte Rayleigh-Streuintensität;  $x = \sin^2(\Theta/2)$ ;  $A, b, C, d =$  Konstanten)*

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Lichtstreuung additiv ist und dass sich die Streustrahlung einer monodispersen Teilchenlösung durch die Guinier-Beziehung beschreiben lässt. Diese wird durch Gleichung 12 wiedergegeben. Diese entspricht Gleichung 10 mit  $R_{\theta=0} = M$ .

$$R_{red,\theta} = M \cdot e^{-kR^2 \sin^2(\frac{\theta}{2})}$$

*Gleichung 12: Guinier'sche Näherung der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung einer monodispersen Teilchenlösung*

$R_{red,\theta} =$  reduzierte Rayleigh-Streuintensität

Sowohl der aus der Gleichung 12 erhaltene Wert für die Teilchenmasse als auch der Wert für den Streumassenradius sind konzentrationsabhängig. Um die echten für die gelösten Teilchen gültigen Größen zu erhalten, müssen die bei einer endlichen Konzentration gefundenen Werte („scheinbare Teilchenmasse“ und „scheinbarer Streumassenradius“) auf die Konzentration null extrapoliert werden.

Wertet man die Kurven aus der Abbildung 19 nach Gleichung 11 aus, kommt man zu den Werten, die in der folgenden Tabelle dargestellt sind:

*Tabelle 2: Ergebnisse der Streukurvenzerlegung*

Verhältnis Percol 47 zu PEO	A	b	C	d
1,00	945023	3,54	828341	0,51
0,66	1028697	8,70	841984	0,60
0,50	1783072	12,22	849844	0,74
0,33	709340	6,832	610061	0,56
0,00	293576	3,648	296012	0,25

Die Faktoren  $b$  und  $d$  entsprechen in der logarithmischen Auftragung den Steigungen der Kurven, woraus die nicht auf die Konzentration extrapolierten „scheinbaren“ Streumassenradien der beiden Fraktionen errechnet werden können. Die Faktoren  $A$  und  $C$  sind die Schnittpunkte mit der  $y$ -Achse für die beiden Fraktionen, die sich aus dem jeweiligen Produkt der scheinbaren Molmassen  $M_i$  mit ihrem entsprechenden Gewichtsanteil  $w_i$  ergeben.

Zur Berechnung der Streumassenradien wird die Gleichung 13 verwendet. Die numerischen Konstanten enthalten die Umrechnung auf die absolute Streuintensität entsprechend Gleichung 8 und Gleichung 9.

$$R = \sqrt{\frac{-x}{52,578}} * 475,8$$

*Gleichung 13: Berechnung des Streumassenradius aus der Steigung der Streukurve*

*$x$  = Steigungen  $b$  bzw.  $d$  der Streukurven entsprechend der Gleichung 11 nach der Streukurvenzerlegung*

Anhand dieser Gleichung kommt man zu den Werten der scheinbaren Streumassenradien der kurzkettigen und langkettigen Anteile, welche für das oben genannte Beispiel in Tabelle 3 gezeigt werden.

*Tabelle 3: Scheinbare Streumassenradien der kurzkettigen und langkettigen Anteile anhand der Streukurvenzerlegung*

Verhältnis Percol 47 zu PEO	Streumassenradius kleiner Teilchen [nm]	Streumassenradius großer Teilchen [nm]
1,00	47	124
0,66	51	194
0,50	57	229
0,33	49	172
0,00	33	125

Die Zerlegung der Kurven führte im Rahmen der Messgenauigkeit zu einer weitgehend logarithmisch-linearen Abhängigkeit der für den kurzkettigen Anteil charakteristischen Kenngrößen  $C$  und  $d$  von  $\sin^2(\theta/2)$ .

Als Maß für die Assoziationstendenz und damit für die positiven Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen werden die Kenngrößen für den Streukurvenast bei kleinen Winkeln betrachtet.

Die Messergebnisse der Untersuchungen der Wechselwirkungen von verschiedenen Polymeren mit dem Polyvinylalkohol Mowiol 66-100 konnten allerdings nicht in dieser Weise ausgewertet werden, da bei diesen Systemen nichtmonotone Streufunktionen erhalten wurden. In dem folgenden Diagramm ist als Beispiel für das Auftreten solcher ungewöhnlicher Streufunktionen die Messung des Polyvinylalkohols Mowiol 66-100 mit Polymin P, einem Polyethylenimin, in Kombination dargestellt:

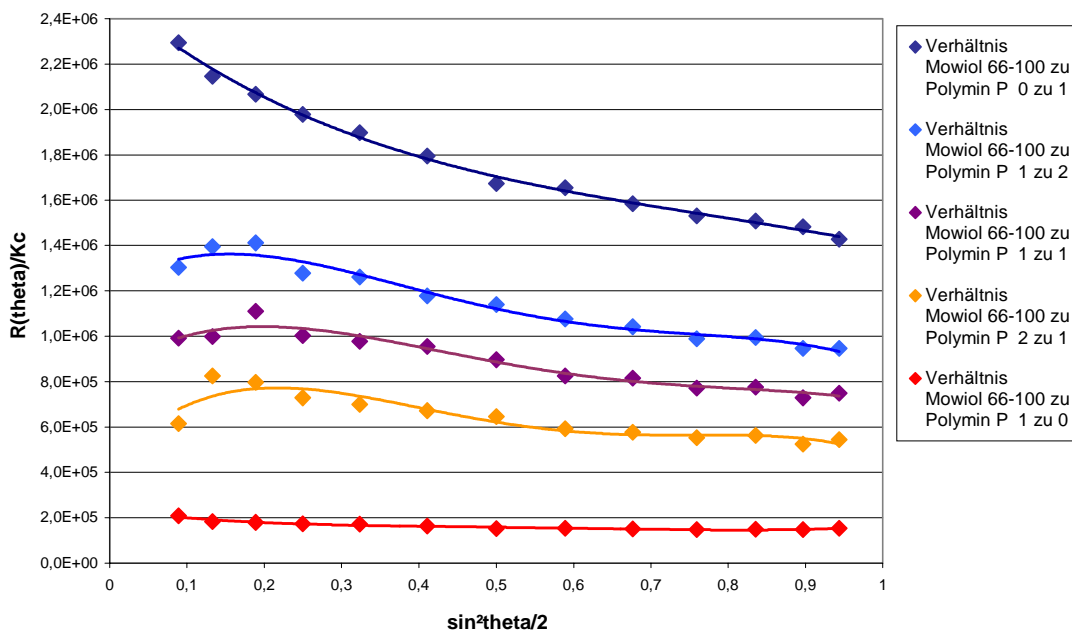


Abbildung 20: Ergebnisse der Lichtstreuung von Mowiol 66-100 und Polymin P in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bei einer Gesamtkonzentration an Polymer von 0,20 mg/ml



Dieses besondere Phänomen wurde bereits in der Literatur beschrieben und wird auf die Ausbildung einer intermolekularen Ordnung und auf das Entstehen geordneter übermolekularer Strukturen zurückgeführt.<sup>31</sup>

#### 2.6.2.2.2 Berechnung der Assoziationskonstanten aus den Streumassenradien

Assoziate („Multimere“) unterscheiden sich in ihrer Größe und damit in ihrem Streumassenradius von den beteiligten nicht assoziierten Makromolekülen („Unimeren“). Die Assoziationstendenz wird durch die Abweichung von der Additivität in der Lösung einer Mischung nach Gleichung 14 beschrieben, wenn man eine rein quadratische Wechselwirkung zwischen A und B annimmt:

$$R_{AB} \gg R_A \cup R_B$$

$$R_{AB} = w_A R_A + w_B R_B + K_{AB} w_A w_B R_A R_B = w_A R_A + (1 - w_A) R_B + K_{AB} w_A (1 - w_A) R_A R_B$$

*Gleichung 14: Gemessener Streumassenradius in einer Polymerlösung mit zwei assoziierenden Komponenten*

$R_A; R_B$  = Streumassenradius der reinen Komponente A bzw. B

$R_{AB}$  = Streumassenradius des Assoziates

$w_A; w_B$  = Massenanteil der reinen Komponente A bzw. B

$K_{AB}$  = spezifische Assoziationskonstante

In einem Mischungsdiagramm entsprechend Abbildung 21 erhält man dann eine parabolische Funktion.

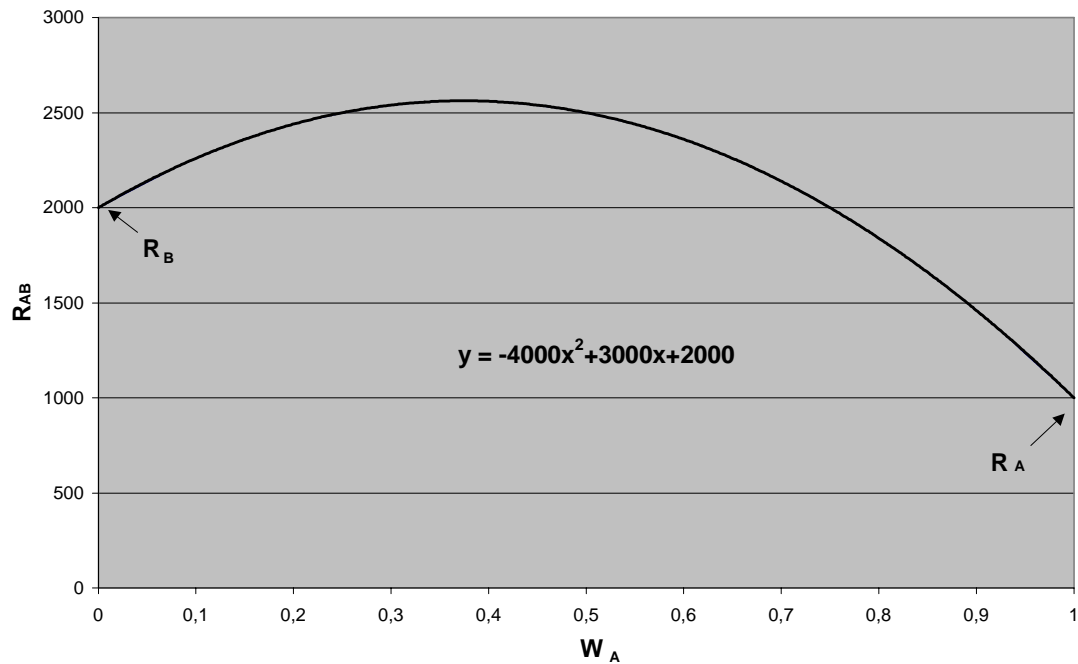


Abbildung 21: Gemessener Streumassenradius in einer Lösung zweier Polymere mit Assoziationstendenz gemäß Gleichung 14

Die Funktion des Streumassenradius im Mischungsdiagramm wird durch Gleichung 15 beschrieben:

$$R_{AB} = k + mW_A - nW_A^2$$

Gleichung 15: Parabelform der Mischungsfunktion

$k; m; n =$  Parameter der quadratischen Gleichung der Mischungsfunktion

Auf diese Weise wurden die gemessenen Funktionen durch die entsprechenden Ausgleichsparabeln parametrisiert, wie am Beispiel der Abbildung 22 zu sehen ist.

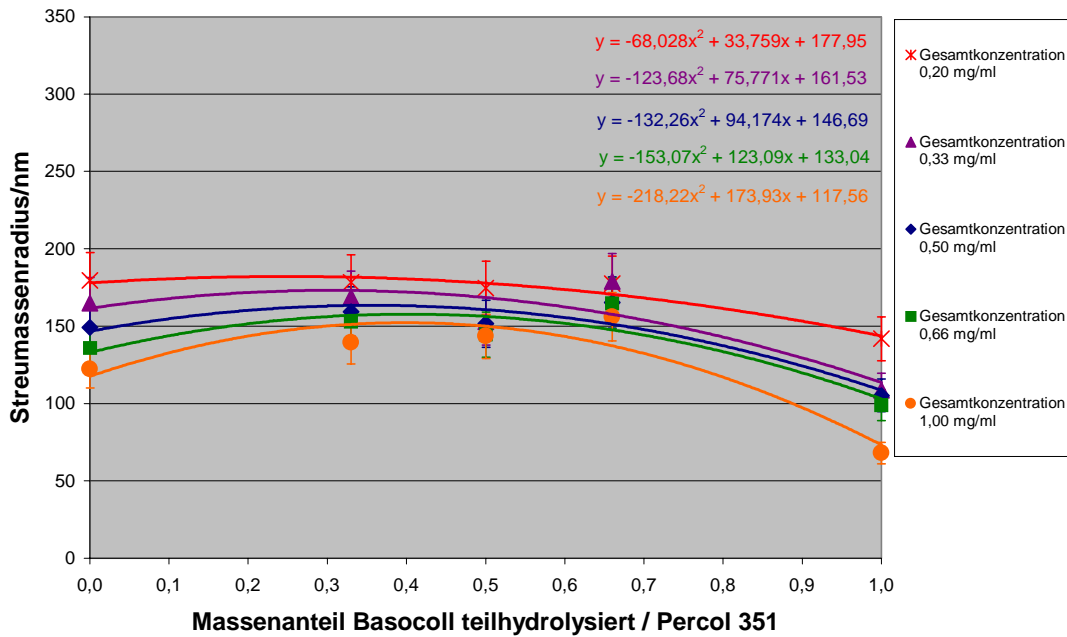


Abbildung 22: Beispiel eines Mischungsdigramms für den Streumassenradius der assoziierten Komponente mit Angabe der Gleichungen für die Ausgleichsparabeln (Mischungen von Basocoll teilhydrolysiert mit Percoll 351)

Aus den Parametern  $k$ ,  $m$  und  $n$  können die Streumassenradien der beteiligten Polymeren in den Lösungen ohne Anwesenheit des zweiten Polymers  $R_A$  und  $R_B$  und der speziellen Assoziationskonstanten  $K_{AB}$  nach den folgenden Gleichungen (Gleichung 13) berechnet werden:

$$R_A = k + m + n$$

$$R_B = k$$

$$K_{AB} = \frac{n}{k(k + m + n)}$$

Gleichung 16: Berechnung der Streumassenradien und speziellen Assoziationskonstanten aus den Parametern der quadratischen Mischungsfunktion

Die bei endlicher Konzentration der Lösungen ermittelten Werte der Streumassenradien sind scheinbare Streumassenradien und müssen noch auf die Konzentration null extrapoliert werden (siehe Abbildung 23).

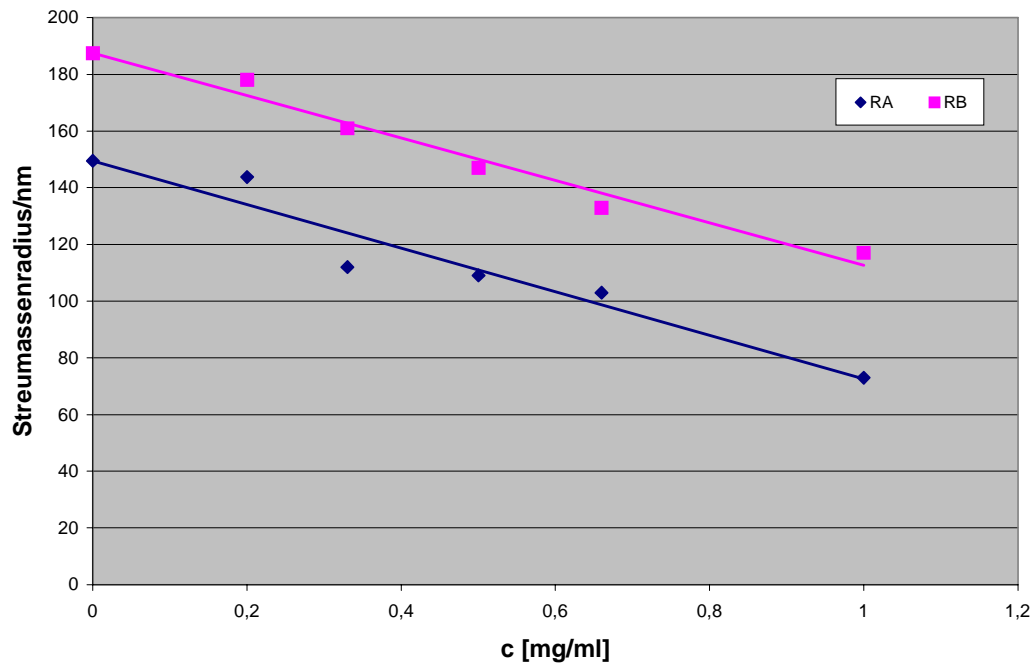


Abbildung 23: Konzentrationsabhängigkeit der bestimmten (scheinbaren) Streumassenradien der Polymeren Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylamin, A) und Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid, B)

Die streumassenradien-spezifische Assoziationskonstante spiegelt die bei der jeweiligen Gesamtkonzentration herrschende Tendenz zur Bildung von Assoziaten wider. Diese steigt mit steigender Konzentration an, wie am Beispiel der Abbildung 24 zu sehen ist. Von den Polymerkombinationen, die Wechselwirkungen untereinander gezeigt haben, wurden die spezifischen Assoziationskonstanten ( $K_{AB}$ ) wie in Abbildung 24 aufgetragen und deren Wert bei einer Konzentration von 1 mg/ml abgelesen. Die so bestimmten Konstanten können miteinander verglichen werden, um Aussagen über die Tendenzen Assoziat zu bilden treffen zu können.

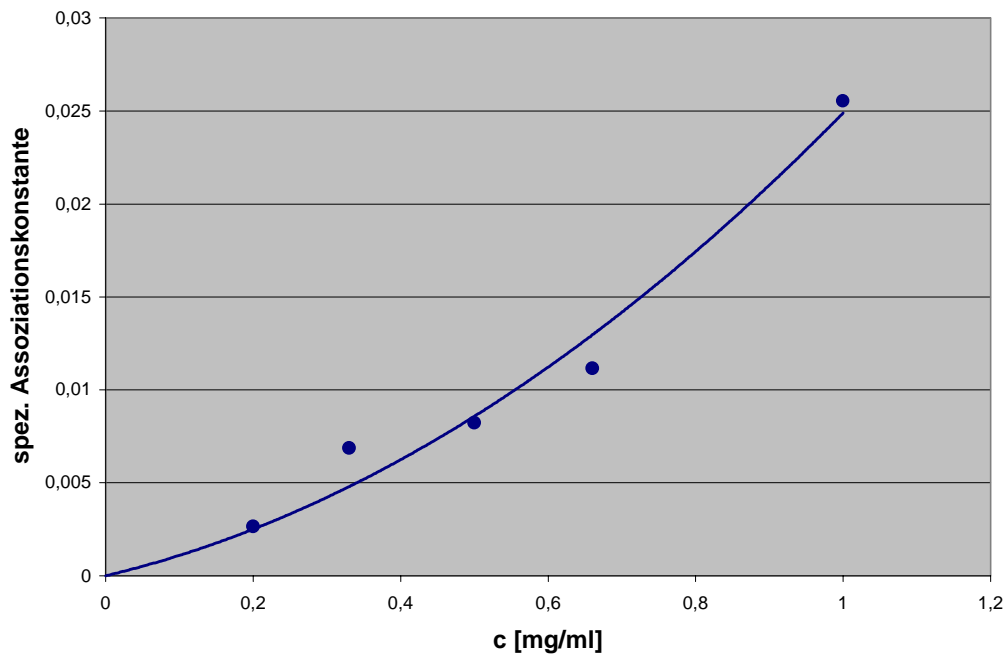


Abbildung 24: Abhängigkeit der Assoziationstendenz von der in der Lösung vorhandenen Gesamtkonzentration der Polymeren (Beispiel: Mischungen von Basocoll teilhydrolysiert, ein Polyvinylamin, mit Percol 351, ein nichtionisches Polyacrylamid)

### 2.6.3 Bestimmung der Wechselwirkungen der Polymere mit Faser- und Füllstoffen

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen der Papieradditive mit den Fasern und Füllstoffen wurden verschiedene Methoden angewandt.

Es wurden die Füllstoffretentionen unter Verwendung verschiedenener Polymere und Polymerkombinationen mittels des Dynamic Drainage Jar bestimmt. Außerdem wurden Laborblätter hergestellt, bei denen in die Faserstoffsuspension verschiedene Polymere als Papieradditive zugegeben wurden. Die Eigenschaften der im Labor hergestellten Blätter lassen ebenfalls Rückschlüsse auf Synergismen oder Antagonismen zwischen den einzelnen Polymeren zu und können die Basis für die Aufstellung von Verträglichkeitsregeln zwischen den Papieradditiven bilden. Die untersuchten Blatteigenschaften werden in Kapitel 2.6.3.2 eingehender erklärt.

### 2.6.3.1 Bestimmung der Füllstoffretention

Da es sich bei den eingesetzten Polymeren hauptsächlich um Retentionshilfsmittel handelt, ist es durchaus sinnvoll, zur Quantifizierung und Qualifizierung der Wechselwirkungen dieser Stoffe untereinander die Füllstoffretention zu untersuchen.<sup>32</sup> Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Füllstoffretention erfolgt im sogenannten „Dynamic Drainage Jar“. Diese Methode versucht alle Einflussgrößen, die auf einer Papiermaschine wirken, weitgehend zu berücksichtigen. In der Abbildung 25 ist die Apparatur zur Ermittlung der Füllstoffretention dargestellt.

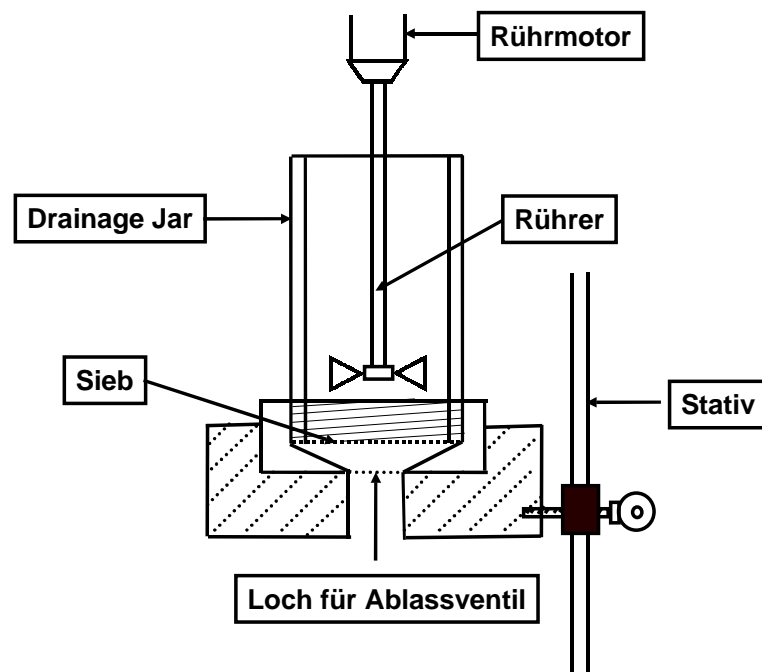


Abbildung 25: Darstellung des Dynamic Drainage Jar (DDJ)

Durch den Rührer werden die auf einer Papiermaschine wirkenden Scherkräfte simuliert. Der Rührmotor kann auf unterschiedliche Umdrehungszahlen eingestellt werden.

In den Drainage Jar wird die Zellstoffsuspension gegeben und der Rührer eingeschaltet. Danach werden der Füllstoff und die zu untersuchenden Papieradditive zugegeben. Nach einer bestimmten Zeit wird durch das Ablassventil Flüssigkeit abgelassen und durch Eindampfen deren Feststoffgehalt bestimmt. Der Eindampfrückstand erfasst den nicht retenierten Feststoff.

### 2.6.3.2 Untersuchte Blatteigenschaften

Mit den papiertechnischen Untersuchungen sollte überprüft werden, ob die von den Polymermischungen gezeigten Wechselwirkungen Auswirkungen auf charakteristische Papiereigenschaften haben. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine hohe Füllstoffretention, bedingt durch synergistisch wechselwirkende Polymere, einen hohen Füllstoffgehalt im Papier hervorruft und antagonistisch wechselwirkende Polymere wiederum einen niedrigeren Füllstoffgehalt zur Folge haben. Der Füllstoffgehalt beeinflusst viele Blatteigenschaften wie z.B. den Weißgrad, die Opazität, die Reißlänge und die Formation bzw. Einheitlichkeit der Blattstruktur.

Generell kann gesagt werden, dass sich eine Erhöhung des Füllstoffgehalts im Papier positiv auf den Weißgrad und die Opazität und negativ auf die Reißlänge und die Blatteinheitlichkeit auswirkt, was in den folgenden Kapiteln erklärt wird.

Allerdings ist für die Blatteigenschaften nicht nur von Bedeutung, wie hoch der Gehalt an Füllstoff ist, sondern auch in welcher Form er an die Fasern oder die Papieradditive gebunden wird. Deswegen ist es sinnvoll zum einen die Füllstoffretention und zum anderen die Blatteigenschaften von Laborblättern unter Verwendung verschiedener Papieradditivkombinationen zu betrachten.

#### 2.6.3.2.1 Weißgrad

Im Allgemeinen haben Füllstoffe einen höheren Weißgrad als Faserstoffe, dadurch steigt der Weißgrad von Papier mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Die einfachste genormte Näherung an eine korrekte Weißbeschreibung stellt der spektrale Reflexionsfaktor  $R_{457}$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 457$  nm dar. Dieser Faktor wird mit dem eines Weißstandards (Bariumsulfat) verglichen. Die Größe „Weißgrad“ ist mehrfach national und international genormt und wird bei der Weißcharakterisierung von Papier und dessen Füllstoffen noch immer bevorzugt.<sup>33</sup>

### 2.6.3.2.2 Opazität

Unter Opazität versteht man die Lichtundurchlässigkeit eines Papiers. Zur objektiven und quantitativen Bewertung der Opazität wird Gleichung 17 angewendet.<sup>34</sup>

$$O = \frac{R_0}{R_\infty} \cdot 100 [\%]$$

*Gleichung 17: Formel zur Berechnung der Opazität*

*O = Opazität*

*R<sub>0</sub> = Reflexionsfaktor eines Probeblatts über einer vollkommen schwarzen Unterlage in [%]*

*R<sub>∞</sub> = Reflexionsfaktor des gleichen Probeblatts über einem Stapel von Blättern des gleichen Papiers, der dick genug ist, kein Licht hindurchtreten zu lassen in [%]*

Füllstoffe erhöhen die Opazität im Papier. Die opazitätserhöhende Wirkung der Füllstoffe kommt durch die vermehrte Lichtstreuung des Papiers zustande, bei der drei Phänomene eine Rolle spielen: die Lichtstreuung an den Füllstoffteilchen selber, die Lichtstreuung durch Offenhalten der sonst durch direkten Faser-Faser-Kontakt verlorenen freien Faseroberfläche und die Lichtstreuung durch die äußere Faserfibrillierung, deren Zusammenklappen beim Trocknen durch den Füllstoff verhindert wird. Die opazitätserhöhende Wirkung ist bei den verschiedenen Füllstoffen unterschiedlich. Sie ist abhängig vom Brechungsindex, der spezifischen Oberfläche, der Teilchengröße und der Teilchenform des Füllstoffs.

### 2.6.3.2.3 Reißlänge und Bruchkraft

Die Größe "Reißlänge" ist ein in der Papierindustrie übliches, sehr anschauliches Maß für die Reißfestigkeit eines Papiers. Die genormte Reißlänge *R* ist diejenige Länge eines Streifens von beliebiger, aber an allen Stellen gleicher Breite und Dicke, bei der er, an einem Ende aufgehängt gedacht, infolge seines Eigengewichtes am Aufhängepunkt abreißen würde. Nachteilig für die praktische Anwendung ist, dass diese Größe vom spezifischen Gewicht des Papiers abhängt.

Eine physikalisch unmittelbar nur für die Reißfestigkeit charakterische Größe ist der Bruchwiderstand. Unter der genormten Größe Bruchwiderstand *P* wird die



Höchstkraft verstanden, die zum Zerreißen einer Probe von bestimmter Breite erforderlich ist.<sup>35</sup>

Nicht nur die Weiße und die Opazität, sondern auch die Reißlänge des Papiers wird durch vermehrten oder verminderten Füllstoffgehalt beeinflusst. Normalerweise erwartet man, dass die Reißfestigkeit mit zunehmendem Füllstoffgehalt und gleichbleibender Dichte des Blatts sinkt, da die Zahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern durch die Füllstoffteilchen vermindert wird, wie in Abbildung 26 dargestellt. Tritt aber der Fall ein, dass die Füllstoffteilchen agglomerieren (Abbildung 27), dann ist der resultierende Festigkeitsverlust geringer,<sup>36</sup> denn dann stören sie in Summe nicht so viele Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Fasern wie bei gleichmäßiger Verteilung.

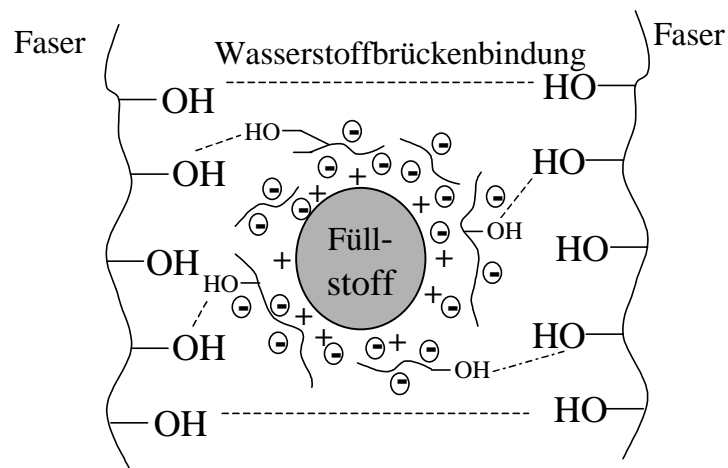


Abbildung 26: Störung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern durch Füllstoffteilchen im Papier (Darstellung nicht maßstäblich)

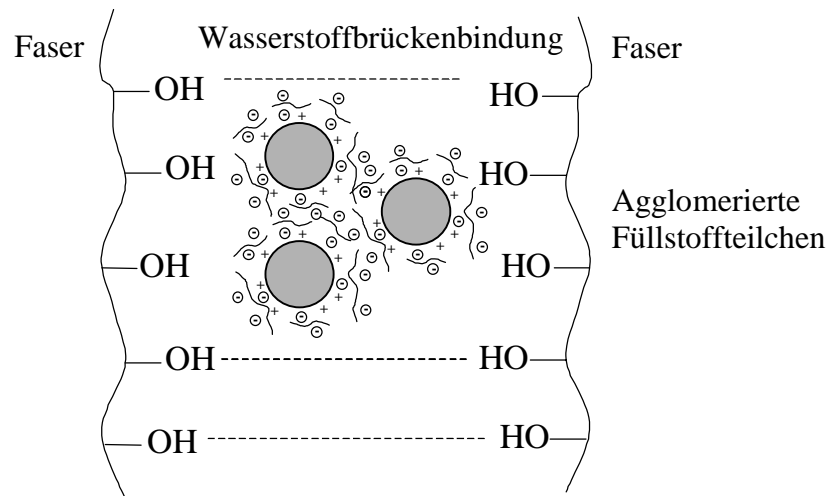


Abbildung 27: Verminderte Störung der Wasserstoffbrückenbindungen durch Agglomeration der Füllstoffteilchen (Darstellung nicht maßstäblich)

#### 2.6.3.2.4 Blattstruktur (Formation)

Unter der Formation eines Papierblatts versteht man die optisch sichtbare Massenschwankung. Eine „schlechte“ Formation liegt dann vor, wenn ein Papier „wolzig“ erscheint. Dies bedeutet, dass es viele Flächenelemente gibt, an denen größere Faser- bzw. Füllstoffanhäufungen im Verhältnis zu den benachbarten Flächen vorhanden sind. Ist der Füllstoffanteil im Papier sehr hoch, besteht die Gefahr von Füllstoffanhäufungen in bestimmten Papierbereichen. Das Papierblatt weist dann eine geringe optische Einheitlichkeit auf.

### 3 Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen vorgestellt und interpretiert.

#### 3.1 Ergebnisse und Interpretation der Viskositätsmessungen

Es wurden die Polymere, die in Tabelle 4 beschrieben sind, untersucht.

*Tabelle 4: Übersicht über die verwendeten Produkte, deren gemessene Ladungen, Molmassen ( $M_w$ ), Streumassenradien ( $R$ ) und 2. Virialkoeffizienten ( $A_2$ )*

Handelsname	Polymer	Ladung (moleq/kg)	$M_w$ (g/mol)	$R$ (nm)	$A_2$ (molml/g <sup>2</sup> )
Percol 164	kationisches Polyacrylamid	1,9	ca. 3,8 Mill.	124,4	3,6*10 <sup>-4</sup>
Percol 47	kationisches Polyacrylamid	1,1	ca. 3,0 Mill.	104,9	2,0*10 <sup>-4</sup>
Percol 351	nichtionisches Polyacrylamid	0,0	ca. 4,5 Mill.	114,5	1,3*10 <sup>-4</sup>
Percol 173	anionisches Polyacrylamid	-0,6	ca. 3,0 Mill.	116,3	1,6*10 <sup>-4</sup>
Percol 155	anionisches Polyacrylamid	-1,6	ca. 3,7 Mill.	119,8	2,7*10 <sup>-4</sup>
Basocoll teilh.	Polyvinylformamid /Polyvinylamin	0,6	ca. 340.000	68,7	1,3*10 <sup>-3</sup>
Basocoll vollh.	Polyvinylamin	1,1	ca. 200.000	42,0	8,0*10 <sup>-4</sup>
Polymin P	Polyethylenimin	1,7	ca. 1,6 Mill.	60,3	4,1*10 <sup>-5</sup>
Polymin SK	Polyethylenimin	6,3	ca. 2,5 Mill.	103,6	4,0*10 <sup>-5</sup>
Mowiol 3-98	Polyvinylalkohol	0,0	ca 16.000	37,6	5,4*10 <sup>-3</sup>
Mowiol 20-98	Polyvinylalkohol	0,0	ca 125.000	44,6	1,5*10 <sup>-3</sup>
Mowiol 66-100	Polyvinylalkohol	0,0	ca 200.000	97,0	7,1*10 <sup>-4</sup>
PEO	Polyethylenoxid	0,0	ca. 1,8 Mill.	104,2	4,1*10 <sup>-4</sup>

Die Molmassen, Streumassenradien und 2. Virialkoeffizienten wurden durch die Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung bestimmt und die Ladungen mittels Polyelektrolyttitration. Die Ladungen der Polyethylenimine (Polymin P und

Polymin SK) sind potenziell kationisch. Ihre kationische Ladung kommt dadurch zustande, dass die Aminogruppen Protonen aufnehmen. Die Menge der angelagerten Protonen ist vom pH-Wert abhängig. Die in der Tabelle 4 beschriebenen Ladungen sind bei einem pH-Wert von ca. 10 bestimmt worden, das ist der pH-Wert der mit deionisiertem Wasser verdünnten Handelsprodukte, die Ammoniak enthalten.

In den folgenden Diagrammen ist der Wechselwirkungsfaktor, der in Gleichung 2 definiert wurde, in Prozent dargestellt. Zunächst wurde in Einpunktmessungen der Wechselwirkungsfaktor zwischen zwei Polymerlösungen mit vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration, d.h. das hydrodynamische Volumen, das durch Viskositätsmessungen ermittelt werden kann, bestimmt.

Von den Polymerkombinationen, die untereinander Effekte zeigten, wurden dann die Messungen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und gleicher Gesamtmassenkonzentration der Polymere in der Lösung wiederholt.

### **3.1.1 Messungen mit vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration der Polymere**

Bei den Messungen mit vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration wurden alle Ausgangslösungen auf eine Viskosität von 5 mPas eingestellt und im Konzentrationsverhältnis 1:1 gemischt. Aus den Viskositäten der Lösungen wurden die viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktoren nach Gleichung 2 berechnet, diese sind in den folgenden Tabellen angegeben.

In den Tabellen bedeutet F, dass die Mischungen miteinander zur Flockenbildung führten, diese Felder wurden in den folgenden Tabellen dunkelblau unterlegt. Von diesen Mischungen wurde bei den Screeningmessungen der Wechselwirkungsfaktor nicht quantitativ bestimmt, da bei einer Flockenbildung die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polymeren offensichtlich sind.

In den hellblau unterlegten Feldern kommt es bei den untersuchten Kombinationen zu einer deutlichen Erniedrigung der Mischungsviskosität, aber nicht zu einer sichtbaren Flockung.

Bei den Kombinationen, deren Felder rot unterlegt sind, zeigt sich, dass eine Kombination dieser Lösungen zu erhöhten Wechselwirkungsfaktoren führt. Bei den pink unterlegten Feldern ist diese Erhöhung besonders stark.

Die grauen Felder bedeuten, dass keine wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Lösungen erkennbar sind. Hier wird davon ausgegangen, dass weitgehend additives Verhalten der Polymere in Lösung bezüglich ihrer Viskositäten vorliegt.

### 3.1.1.1 Messungen in deionisiertem Wasser

In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen bei vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration der Polymere in deionisiertem Wasser dargestellt.

*Tabelle 5: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren zwischen den Polymeren mit vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration in deionisiertem Wasser*

	Percol 155 anion.	Percol 173 anion.	Percol 164 kation.	Percol 47 kation.	Basocoll teilh. kation.	Basocoll vollh. kation.	Polymin P kation.	Polymin SK kation.	Percol 351 neutral
PEO	99	97	101	109	142	132	84	127	92
Percol 351	94	101	120	116	161	149	84	133	
Polymin SK	193	132	84	83	100	94			
Polymin P	F	F	F	56	82	84			
Basocoll vollh.	F	F	81	89					
Basocoll teilh.	F	F	87	83					
Percol 47	F	F	103						
Percol 164	F	F							
Percol 173	102								

<b>F=Flockung</b>
1-40%
41-80%
81-120%
121-160%
161-193%

Tabelle 6: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren der Polymere mit Polyvinylalkoholen bei vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration in deionisiertem Wasser

	Mowiol 3-98 neutral	Mowiol 20-98 neutral	Mowiol 66-100 neutral
PEO	84	86	90
Percol 351	83	83	88
Polymin SK	116	119	126
Polymin P	99	91	92
Basocoll vollh.	138	132	138
Basocoll teilh.	139	138	144
Percol 47	70	87	102
Percol 164	77	92	101
Percol 173	67	78	87
Percol 155	73	86	97

41-80%
81-120%
121-160%

Alle anionischen und kationischen Polymere zeigen untereinander eine starke Wechselwirkung, die zur Flockung führt. Nur bei der Wechselwirkung des Polymins SK, eines kationisch modifizierten Polyethylenimins, mit den anionischen Polyacrylamid-Typen Percol 173 und Percol 155 ist keine Flockung, aber eine enorme Erhöhung des Wechselwirkungsfaktors zu beobachten. Es lässt sich vermuten, dass das Polymin SK mit den anionischen Polyacrylamid-Typen in einem anderen Mischungsverhältnis zur Flockenbildung führt. Diese Vermutung konnte durch weiterführende Untersuchungen bestätigt werden. Das Polymin SK flockt in dieser Kombination, wenn mehr von dem anionischen Polymer zugegeben wird. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass man hier näher am Punkt der Ladungsneutralität liegt. In deionisiertem Wasser besitzt eine ca. 2 %-ige Lösung Polymin SK eine Viskosität von 5 mPas. Von dem anionischen Percol 173 benötigt man, um dieselbe Viskosität zu erreichen, allerdings nur eine ca. 0,025 %-ige Lösung. Wenn man nun die Ladungen berücksichtigt, kommt man zu einem Ladungsverhältnis von 1:0,0022 kationischer zu anionischer Ladung. Durch den Überschuss an kationischer Ladung können sich lösliche Assoziate zwischen den langkettigen Polyanionen und kurzkettingen Polykationen bilden, die nun insgesamt einen Überschuss an kationischer Ladung

tragen und in einer vorwiegend kationischen Umgebung stabil sind.

Besonders auffällig ist in Tabelle 5 die Flockung des potenziell kationischen Polymins P, eines reinen Polyethylenimins, mit den ebenfalls kationischen Polyacrylamiden Percol 164 und Percol 47. Diese Flockung kommt durch das Ammoniak, der im Handelsprodukt Polymin P vorhanden ist, zustande. Dieser führt zur Verseifung des kationischen Polyacrylamids und zur Ausflockung des dadurch entstandenen anionischen Produktes wie es in Abbildung 4 dargestellt ist mit dem kationischen Polymin P. Außerdem ist auffällig, dass das Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer (Basocoll teilhydrolysiert), das reine Polyvinylamin (Basocoll vollhydrolysiert) und das kationisch modifizierte Polyethylenimin (Polymin SK) mit allen nichtionischen Polymeren, den Polyvinylalkoholen (Mowiolen), Polyethylenoxid und dem unmodifizierten Polyacrylamid (Percol 351), einen hohen Wechselwirkungsfaktor zeigen. Das Polymin P, welches genau wie das Polymin SK ein Polyethylenimin ist, allerdings nicht modifiziert, zeigt diese Wechselwirkungen nicht. Der niedermolekulare Polyvinylalkohol (Mowiol 3-98) zeigt dagegen eine Erniedrigung des Wechselwirkungsfaktors mit allen Polyacrylamiden (Percolen).

### *3.1.1.2 Messungen in salzhaltigen Lösungen*

#### *3.1.1.2.1 Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$*

In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Untersuchungen der Mischungsviskositäten und deren Wechselwirkungsfaktoren bei vergleichbarer wirksamer Volumenkonzentration der gelösten Polymere in einer Natriumchloridlösung einer Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dies entspricht einer Salzkonzentration von 1,05 g/l, gezeigt.

Tabelle 7: Wechselwirkungsfaktoren zwischen den Polymeren mit vergleichbarer Volumenkonzentration in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

	Percol 155 anion.	Percol 173 anion.	Percol 164 kation.	Percol 47 kation.	Basocoll teilh. kation.	Basocoll vollh. kation.	Polymin P kation.	Polymin SK kation.	Percol 351 neutral
PEO	101	99	101	103	123	121	79	108	96
Percol 351	108	102	109	105	122	130	77	107	
Polymin SK	251	102	97	90	100	99			
Polymin P	99	102	47	56	84	85			
Basocoll vollh.	F	F	91	93					
Basocoll teilh.	F	F	98	94					
Percol 47	F	F	102						
Percol 164	F	F							
Percol 173	103								

<b>F=Flockung</b>
1-40%
41-80%
81-120%
121-160%
160-251%

Tabelle 8: Wechselwirkungsfaktoren der Polymere mit Polyvinylalkoholen mit vergleichbarer Volumenkonzentration in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

	Mowiol 3-98 neutral	Mowiol 20-98 neutral	Mowiol 66-100 neutral
PEO	90	84	88
Percol 351	82	83	102
Polymin SK	103	102	108
Polymin P	98	90	95
Basocoll vollh.	139	130	138
Basocoll teilh.	123	116	124
Percol 47	88	89	97
Percol 164	97	98	103
Percol 173	92	94	101
Percol 155	96	95	102

81-120%
121-160%



Die Wechselwirkungsfaktoren sind im Allgemeinen kleiner als in deionisiertem Wasser. Das liegt daran, dass die Wechselwirkungen, die rein ionischer Natur sind, in Natriumchloridlösung viel schwächer bis gar nicht mehr feststellbar sind. Die in deionisiertem Wasser beobachteten Wechselwirkungen des Polymins SK, einem modifizierten Polyethylenimin, mit den nichtionischen Stoffen werden hier nicht mehr beobachtet, die der Basocolle (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und reines Polyvinylamin) schon, allerdings in geringerem Maße. Auch bei einer Leitfähigkeit des Lösungsmittels von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ist immer noch eine starke Flockung des potenziell kationischen Polymin P, das Polyethylenimin, mit den gleichnamig geladenen Polyacrylamiden (Percol 47 und Percol 164) zu beobachten, welche auch hier auf eine Verseifung der kationischen Polyacrylamide durch den Ammoniak, der im Polymin P vorhanden ist, zurückzuführen ist. Die dadurch entstehenden anionischen Polyacrylamide können mit den kationischen Polymeren zur Flockenbildung führen. Mit den anionischen Polyacrylamiden (Percol 173 und Percol 155) hingegen ist mit den Polyethyleniminen (Polymin P und Polymin SK) keine Flockung mehr zu erkennen und der Wechselwirkungsfaktor liegt, außer in Kombination von Polymin SK (kationisch modifiziertes Polyethylenimin) mit dem Percol 155 (anionisches Polyacrylamid), bei fast 100 %. Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Leitfähigkeit des Lösungsmittels keine nennenswerten Wechselwirkungen mehr vorhanden sind. Da, analog zu den Messungen in deionisiertem Wasser, durch das Einstellen auf dieselbe Viskosität von 5 mPas die Konzentration des anionischen Polyacrylamids Percol 173 viel niedriger ist als die des Polymin SK, wurden die Lösungen nochmals in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zusammengegeben. In der Tat stellt sich bei einem Überschuss der Lösung des anionischen Polyacrylamids Percol 173 eine Flockung ein.

#### 3.1.1.2.2 Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  dargestellt. Die Leitfähigkeit des Lösungsmittels entspricht einem Gehalt an Natriumchlorid von 3,68 g/l.

Tabelle 9: Wechselwirkungsfaktoren zwischen den Polymeren mit vergleichbarer Volumenkonzentration in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

	Percol 155 anion.	Percol 173 anion.	Percol 164 kation.	Percol 47 kation.	Basocoll teilh. kation.	Basocoll vollh. kation.	Polymin P kation.	Polymin SK kation.	Percol 351 neutral
PEO	88	95	98	101	113	112	76	97	94
Percol 351	98	98	102	102	126	123	70	98	
Polymin SK	160	90	91	90	98	95			
Polymin P	F	82	47	60	89	85			
Basocoll vollh.	F	F	94	96					
Basocoll teilh.	F	F	98	97					
Percol 47	F	74	100						
Percol 164	F	F							
Percol 173	99								

<b>F=Flockung</b>
1-40%
41-80%
81-120%
121-160%

Tabelle 10: Wechselwirkungsfaktoren der Polymere mit Polyvinylalkoholen mit vergleichbarer Volumenkonzentration in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

	Mowiol 3-98 neutral	Mowiol 20-98 neutral	Mowiol 66-100 neutral
PEO	86	88	93
Percol 351	86	85	86
Polymin SK	104	105	107
Polymin P	100	92	89
Basocoll vollh.	119	117	119
Basocoll teilh.	116	116	116
Percol 47	95	94	95
Percol 164	100	93	95
Percol 173	90	88	90
Percol 155	96	92	93

81-120%
---------

Es zeigt sich in den Ergebnissen ein fast ähnliches Bild wie bei  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Die meisten Abweichungen im Wechselwirkungsfaktor im Vergleich zu den Messungen bei  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  liegen im Bereich des Messfehlers. Was deutlich heraussticht, ist, dass das niedrig kationische Polyacrylamid (Percol 47) mit dem niedrig anionischen Polyacrylamid (Percol 173) in Kombination nicht mehr zur Flockenbildung führt. Dies liegt offensichtlich daran, dass die kationischen und anionischen Ladungen durch die Ionen des Natriumchlorids abgeschirmt werden.

Die Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Lösung ist für die gut messbaren Systeme, bei denen kationische mit neutralen Polymeren kombiniert wurden, in Abbildung 28 zu sehen. Trägt man den Logarithmus des Wechselwirkungsfaktors gegen die Wurzel aus der Salzkonzentration auf, erhält man weitgehend lineare Funktionen.

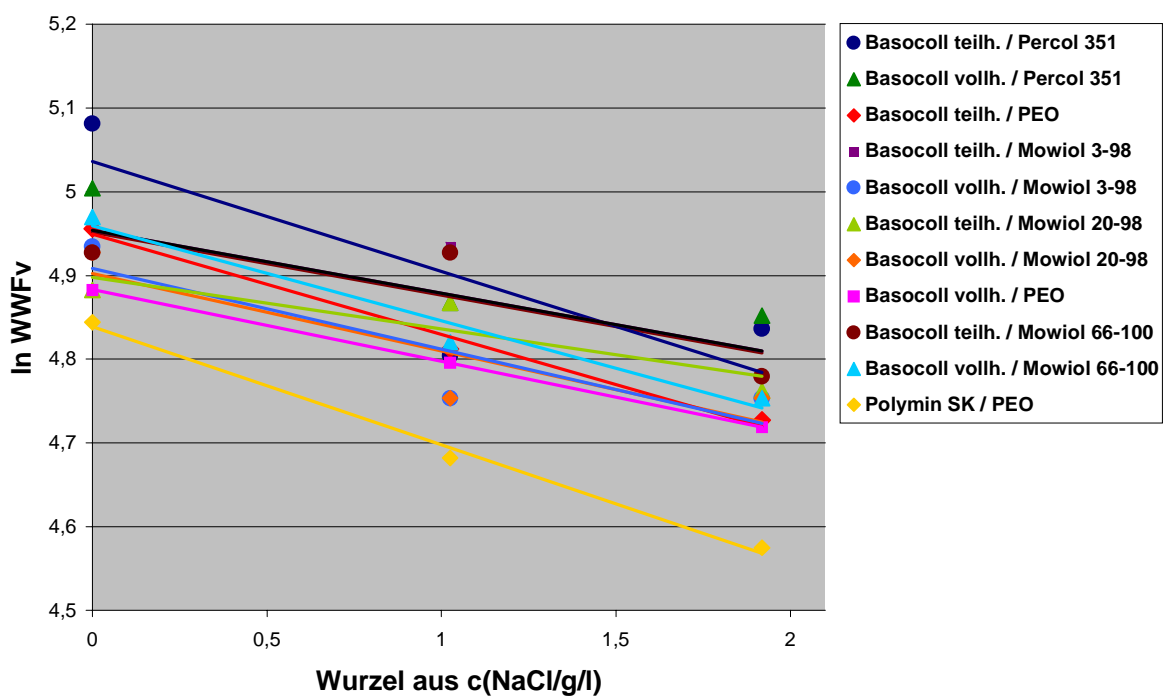


Abbildung 28: Abhängigkeit des viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktors von der Salzkonzentration für kationische mit neutralen Polymeren

Der viskosimetrische Wechselwirkungsfaktor  $\text{WWF}_v$  hängt damit von der Salzkonzentration in der durch Gleichung 18 beschriebenen Weise ab.

$$WWF_V = \frac{A}{e^{b\sqrt{cNaCl}}}$$

Gleichung 18: Abhängigkeit des viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktors von der Neutralsalzkonzentration

$c NaCl$  = Natriumchloridkonzentration in der Lösung

Natürlich gibt es auch eine Abhängigkeit der Viskositäten der reinen Polymerlösungen von der Natriumchloridkonzentration, welche in der Abbildung 29 an einigen Beispielen exemplarisch beschrieben wird. Diese kommt dadurch zustande, dass durch das Neutralsalz die Polymere in Lösung ihre wirksame Volumenkonzentration verkleinern. Dieser Effekt ist bei ionischen Polymeren größer. In deionisiertem Wasser stoßen sich die gleichnamigen Ladungen innerhalb der Polymerketten ab und die Polymere besitzen somit eine größere Volumenkonzentration, als wenn die Ladungen durch Gegenladungen aus dem Neutralsalz abgeschirmt werden und die Abstoßung der gleichnamigen Ladungen geringer ist.

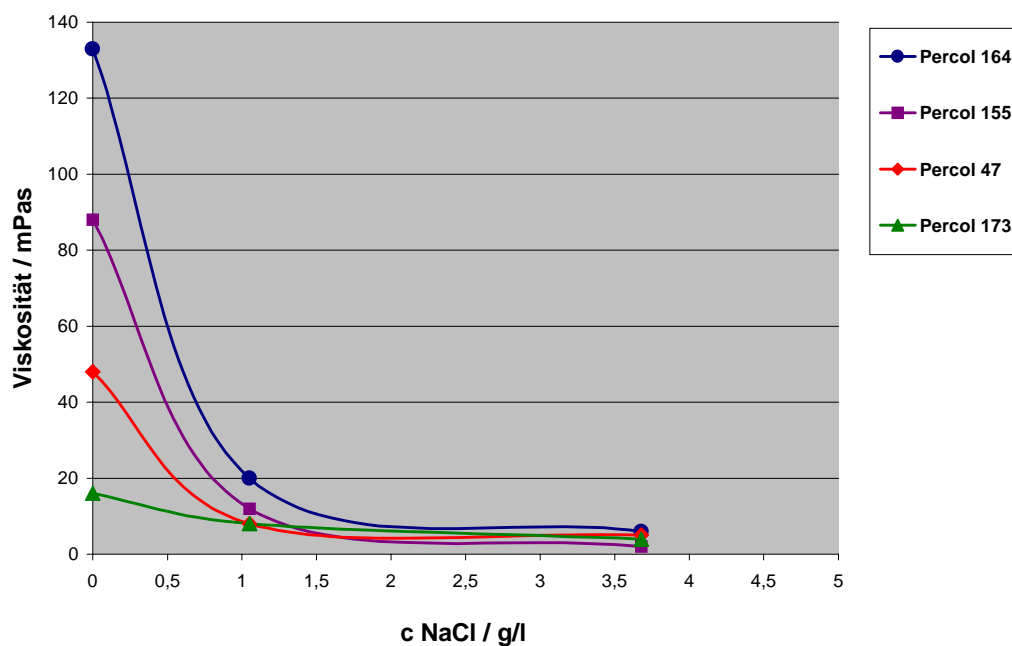


Abbildung 29: Abhängigkeit der Viskosität reiner wässriger Polymerlösungen von der Neutralsalzkonzentration bei einer konstanten Gesamtkonzentration der Polymere von 1 mg/ml

Die in der Abbildung 28 beschriebene Abhängigkeit der viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktoren ist aber unabhängig von der in Abbildung 29 beschriebenen Abhängigkeit von der Neutralsalzkonzentration durch die Volumenkontraktion der Molekülknäuel zu sehen, da bei der Bestimmung der viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktoren immer bei der gleichen Volumenkonzentration der Polymere gemessen wurde. Da auf diese Weise der Wirkung des ersten elektroviskosen Effekts Rechnung getragen wurde, ist die Elektrolytempfindlichkeit des Wechselwirkungsfaktors ein Indiz dafür, dass es sich hier um eine besondere Form des zweiten elektroviskosen Effekts handelt.

### **3.1.2 Messungen bei vergleichbarer Gesamtmassenkonzentration**

Bei den Messungen mit gleicher Gesamtmassenkonzentration betrug die Gesamtkonzentration von Polymeren in der Lösung immer 0,1 Gew.-%. Bei diesen Untersuchungen sollte die Abhängigkeit der Wechselwirkungen vom Konzentrationsverhältnis betrachtet werden, wobei die Polymere, die untereinander bei vergleichbarer Volumenkonzentration Wechselwirkungen erkennen ließen, genauer untersucht werden sollten. Es wurden auch die Wechselwirkungsfaktoren zwischen Substanzen betrachtet, die miteinander flocken, um zu überprüfen, ob die Wechselwirkungen, wie zu vermuten ist, tatsächlich an dem Punkt der Ladungsneutralität am stärksten sind.

#### *3.1.2.1 Messungen in deionisiertem Wasser*

In Abbildung 30 ist der Wechselwirkungsfaktor gegen den Massenanteil an Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) in Kombination mit verschiedenen Polymeren aufgetragen.

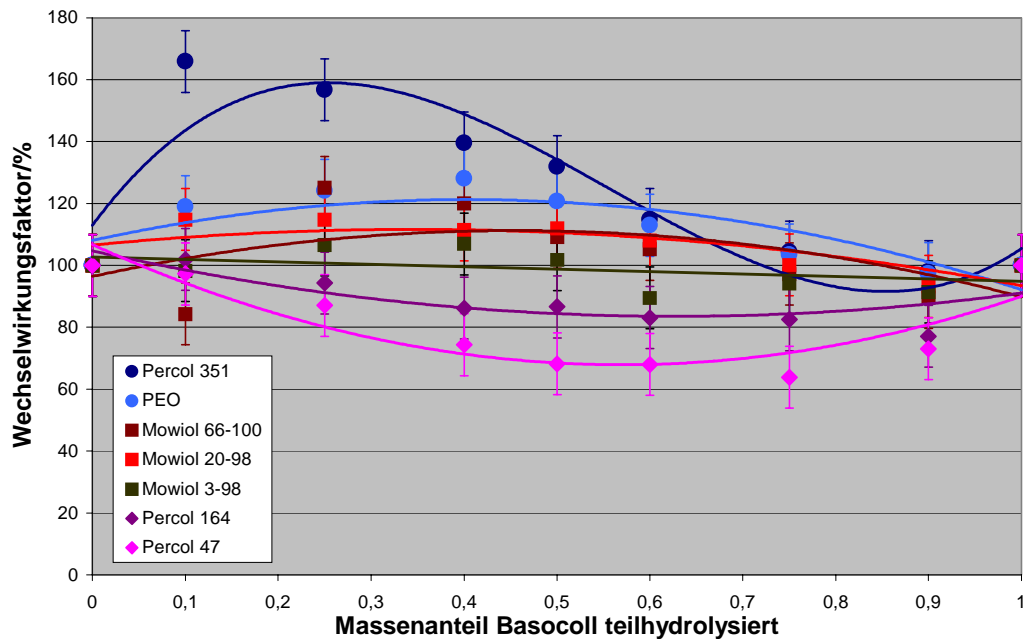


Abbildung 30: Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit verschiedenen Polymeren in deionisiertem Wasser

Die Ergebnisse der Einzelmessungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration konnten auch bei gleicher Gesamtmassenkonzentration bestätigt werden. Es scheint tatsächlich eine starke Wechselwirkung des teilhydrolysierten Basocolls mit den nichtionischen Verbindungen Polyethylenoxid und nichtionischem Polyacrylamid (Percol 351) zu geben. In diesem Diagramm wird auch deutlich, dass zwischen dem teilhydrolysierten Basocoll und den kationischen Polyacrylamiden (Percol 164 und Percol 47) eine negative Wechselwirkung besteht. In solchen Mischungen wird die wirksame Volumenkonzentration in der Mischung verringert. Da die Basocolle als leicht ammoniakalische Lösungen auf den Markt gebracht werden, entstehen hier wahrscheinlich durch die Verseifung zum anionischen Produkt Assoziate mit den kationisch derivatisierten Polyacrylamiden (Percol 47 und Percol 164), die sich teilweise während der Messung in der Lösung absetzen, so dass sie keinen Beitrag zur Viskosität der Lösung mehr leisten.

In Abbildung 31 ist der viskosimetrische Wechselwirkungsfaktor gegen den Massenanteil an Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylamin) in verschiedenen Kombinationen aufgetragen.

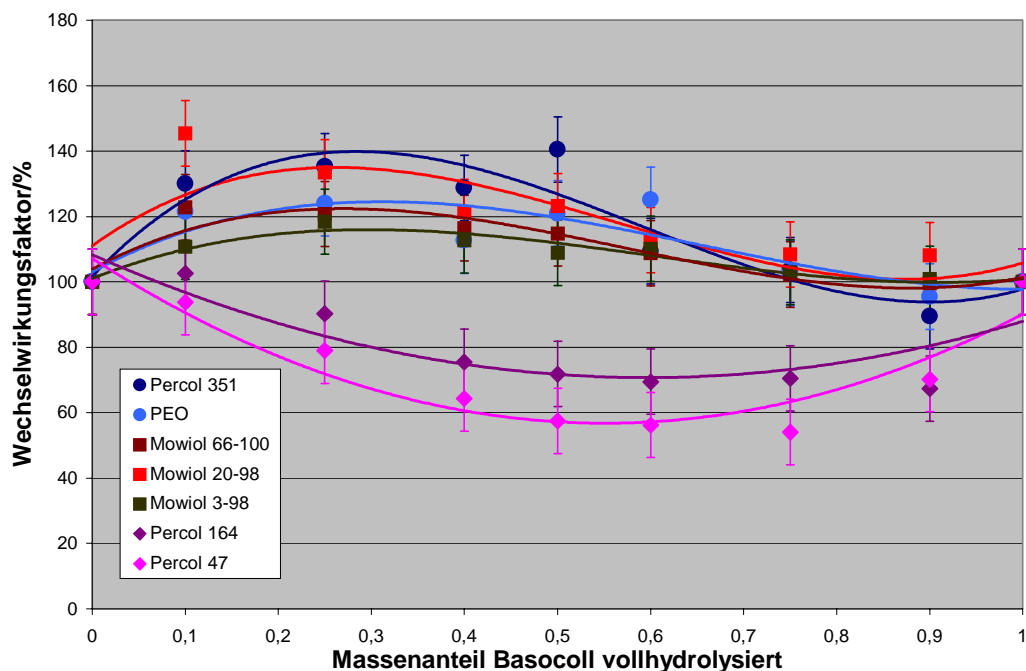


Abbildung 31: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll vollhydrolysiert, Polyvinylamin, mit verschiedenen Polymeren in deionisiertem Wasser

Es scheint auf die Wechselwirkungsfaktoren keinen Einfluss zu haben, ob teilhydrolysiertes oder vollhydrolysiertes Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer oder Polyvinylamin) verwendet wird. Die Abweichungen liegen alle im Fehlerbereich.

Abbildung 32 zeigt eine Auftragung des viskosimetrischen Wechselwirkungsfaktors in Abhängigkeit vom Massenanteil von Polymine P (Polyethylenimin) in der Mischung mit den untersuchten Polymeren in deionisiertem Wasser.

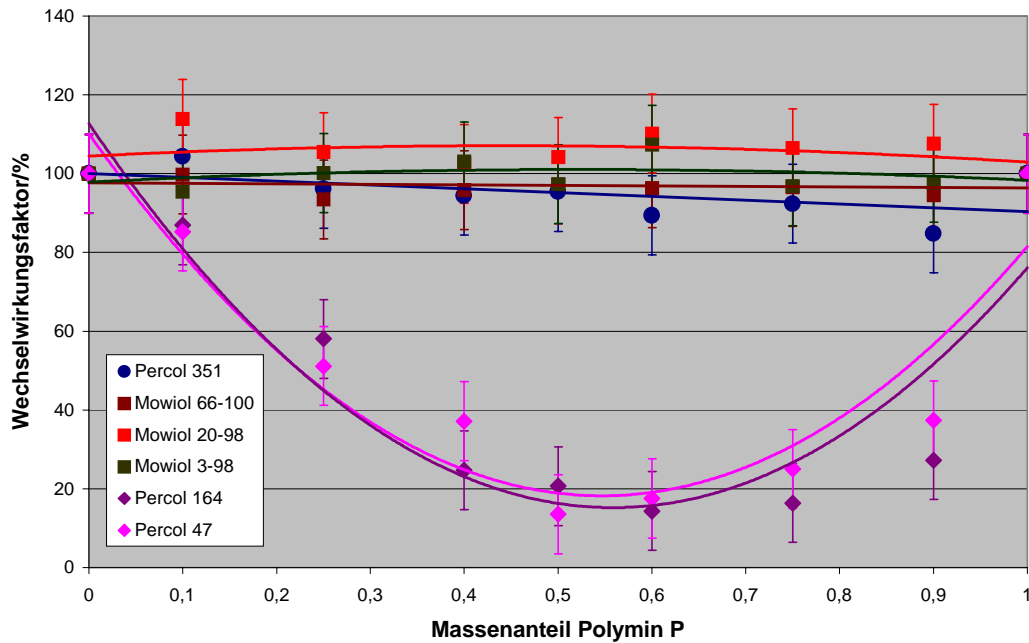


Abbildung 32: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polymin P (Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in deionisiertem Wasser

Von den untersuchten Kombinationen zeigen nur die Messungen mit den kationischen Polyacrylamiden (Percol 47 und Percol 164) einen wesentlichen Einfluss auf die Viskosität der Mischungen. Durch den im Polymin P vorhandenen Ammoniak verseifen die Polyacrylamide und können dadurch mit dem potenziell kationischen Polyethylenimin zur Flockung führen. Die anderen Kombinationen, die bei den Einpunktmessungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration ein fast additives Verhalten gezeigt haben, lassen auch bei den konzentrationsabhängigen Messungen keine bemerkenswerten Wechselwirkungen erkennen.



Abbildung 33 zeigt eine Auftragung des Wechselwirkungsfaktors in Abhängigkeit vom Massenanteil von Polymin SK in der Mischung mit den untersuchten Polymeren in deionisiertem Wasser.

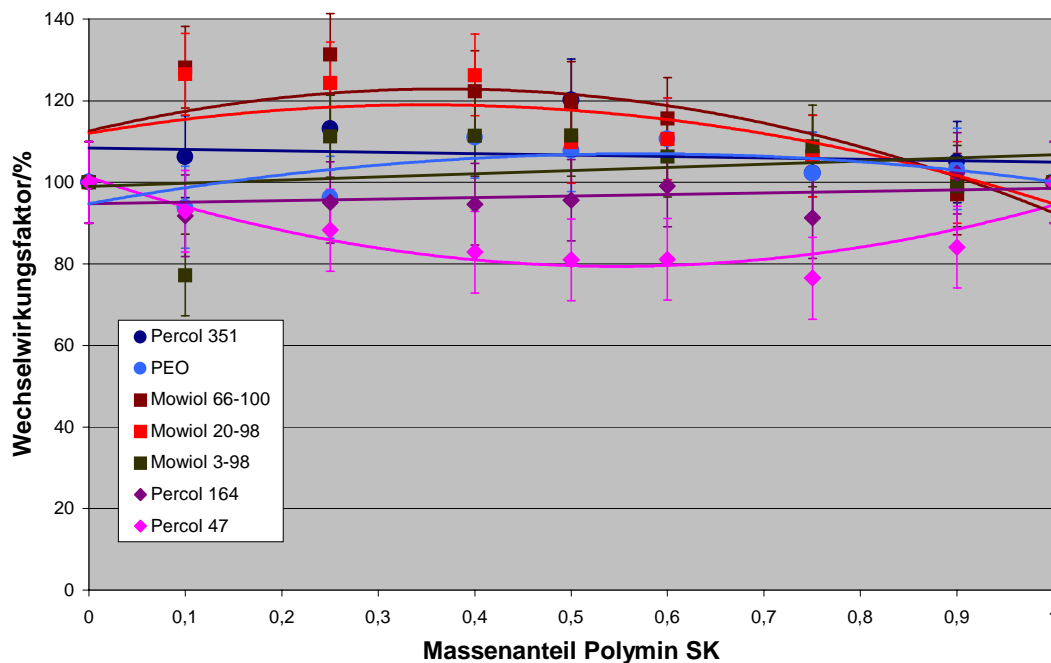


Abbildung 33: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in deionisiertem Wasser

Es bestätigen sich die Ergebnisse aus den Viskositätsuntersuchungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration der Polymere.

Nur die Wechselwirkungsfaktoren mit dem Polyethylenoxid sind nicht mehr so hoch. Dies kann daran liegen, dass hier die Wechselwirkungsfaktoren bei gleicher Gesamtkonzentration der Polymere gemessen wurde. Bei den Viskositätsmessungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration lagen unterschiedliche Massenverhältnisse der Polymere untereinander vor. Durch die höhere Molmasse des Polyethylenoxids ist dessen Viskosität in Lösung höher, als die des Polymin SK, bei gleichen Massenkonzentrationen. Dadurch liegen unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse bei den Untersuchungen vor. Demnach können die gefundenen Wechselwirkungen unterschiedlich stark sein, da man davon ausgehen kann, dass die Wechselwirkungsfaktoren konzentrationsabhängig sind.

Das Polymin SK hat in der Mischung mit den Mowiolen keinen additiven Einfluss auf die Viskosität. Das Polymin SK zeigt keine Wechselwirkungen mit den kationischen Polyacrylamiden, da das Handelsprodukt als neutralisierte Lösung auf den Markt kommt und nicht, wie das Polymin P, als basische Lösung angewendet wird. Dadurch kommt es zu keiner Verseifung der kationischen Polyacrylamide zu anionischen Produkten wie im Falle der Kombinationen mit Polymin P.

### 3.1.2.2 Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$

In den folgenden Abbildungen sind die Wechselwirkungsfaktoren von verschiedenen Polymerkombinationen bei einer Leitfähigkeit des Lösungsmittels von  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$  (1,05 g/l Natriumchlorid) dargestellt:

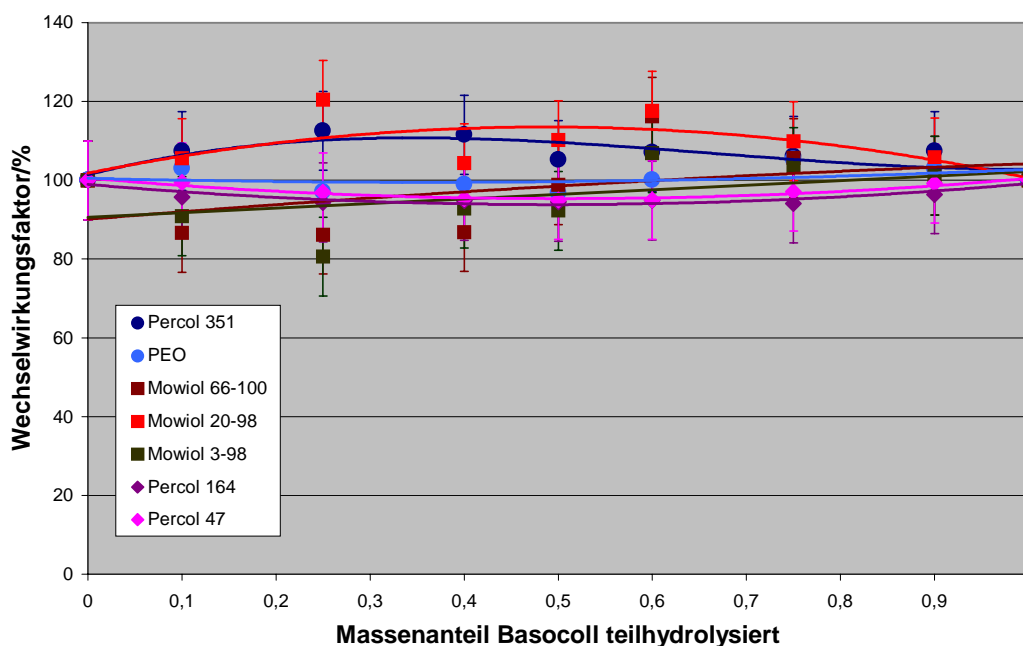


Abbildung 34: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$

Hier kann eigentlich nicht mehr von besonderen Wechselwirkungen zwischen den Polymeren gesprochen werden. Die Wechselwirkungsfaktoren liegen alle um 100 %.

In Abbildung 35 zeigt sich für Kombinationen mit Polyvinylamin das gleiche Bild.

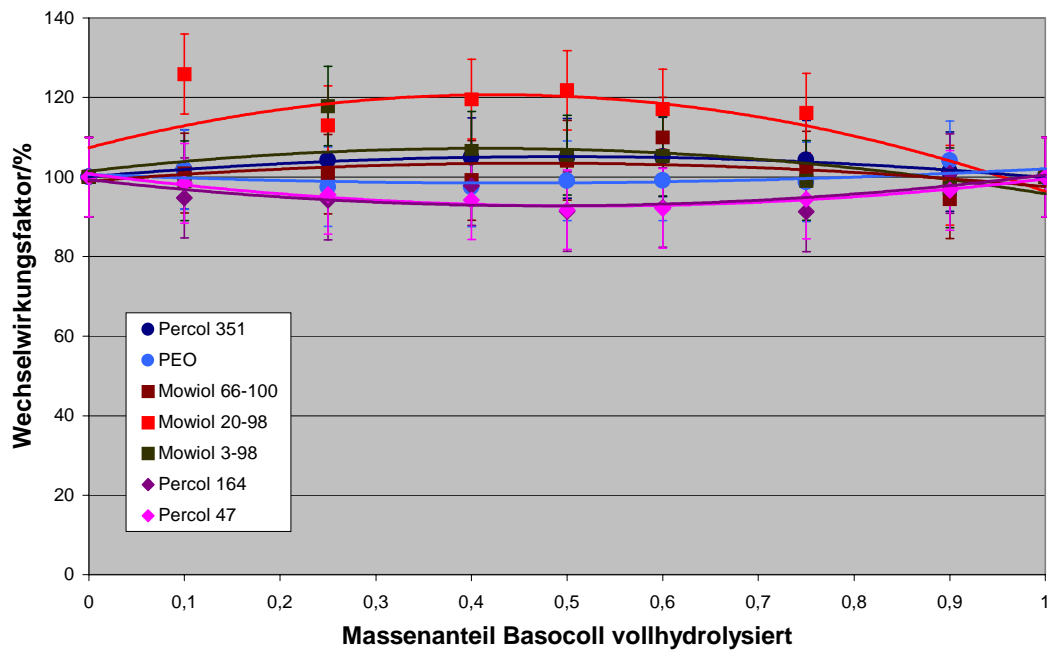


Abbildung 35: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylamin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$

In Abbildung 36 und Abbildung 37 werden die Wechselwirkungsfaktoren der Polyethylenimine, Polymin P und Polymin SK, mit verschiedenen Polymeren gezeigt.

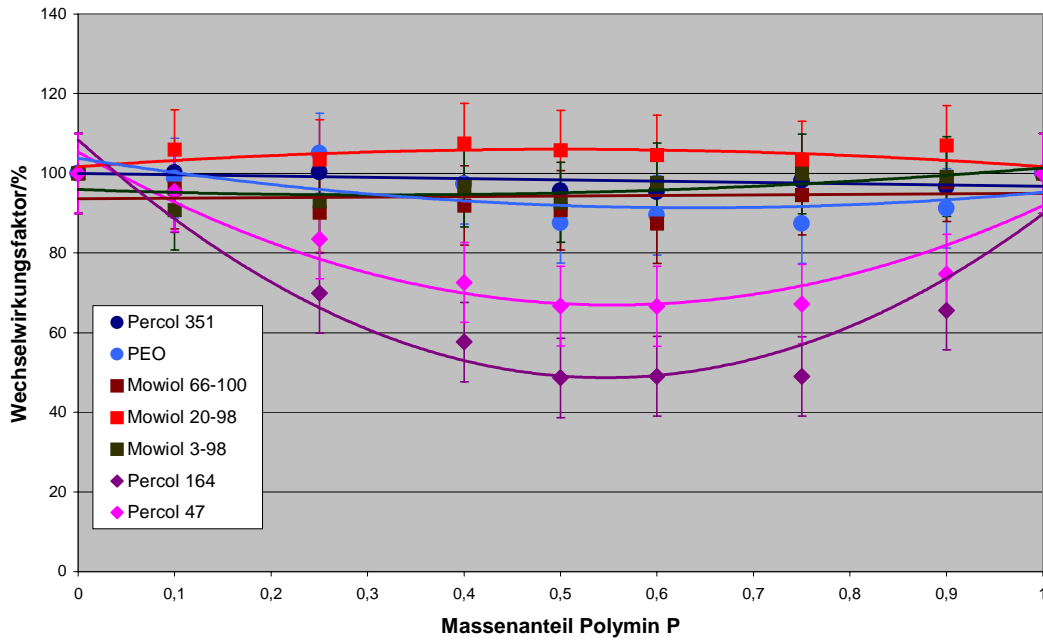


Abbildung 36: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polymin P (Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

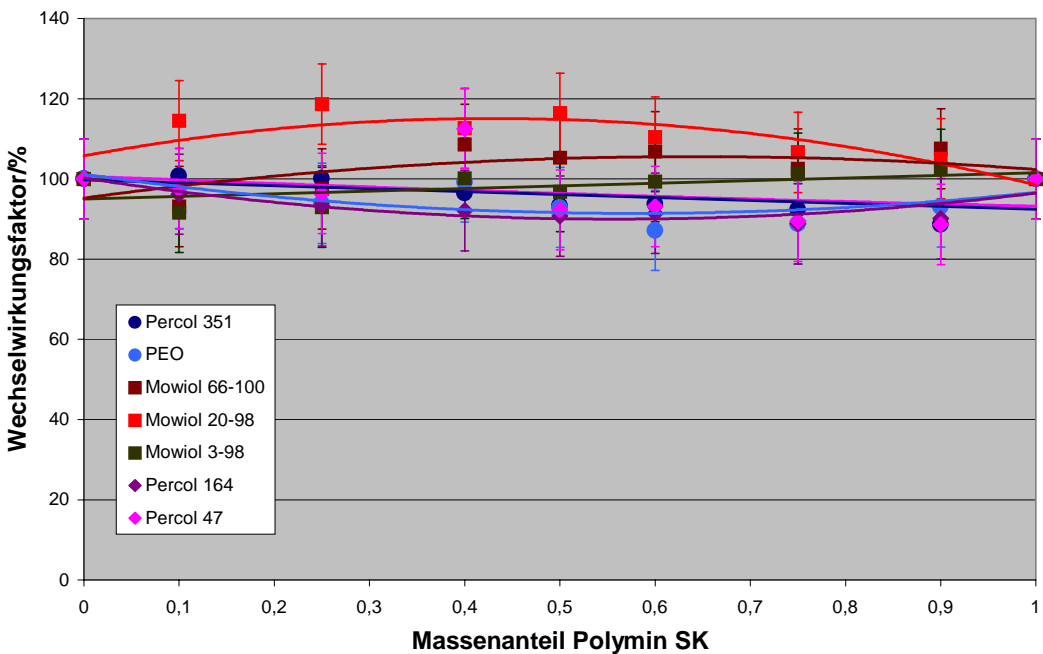


Abbildung 37: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

Auch die Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen, dass durch die erhöhte Leitfähigkeit des Lösungsmittels die Wechselwirkungsfaktoren schwächer werden. Nur im Falle der Kombination von Polymin P mit den kationischen Polyacrylamiden kann man noch von entscheidenden Wechselwirkungen zwischen den Stoffen sprechen. Das bedeutet, dass die Verseifungsreaktion der kationischen Polyacrylamide mit dem Ammoniak des Polymin P durch den Salzgehalt der Lösungen nicht übermäßig beeinflusst wird.

In Abbildung 38 werden die Ergebnisse der Untersuchungen der kationischen Polyacrylamide (Percol 164 und Percol 47) mit den anionischen Polyacrylamiden (Percol 155 und Percol 173) in Kombination dargestellt. In dem Diagramm sind die Punkte der Ladungsneutralitäten eingezeichnet, das sind die Punkte, an denen zwischen den Polymeren die positiven und negativen Ladungen ausgeglichen sind.

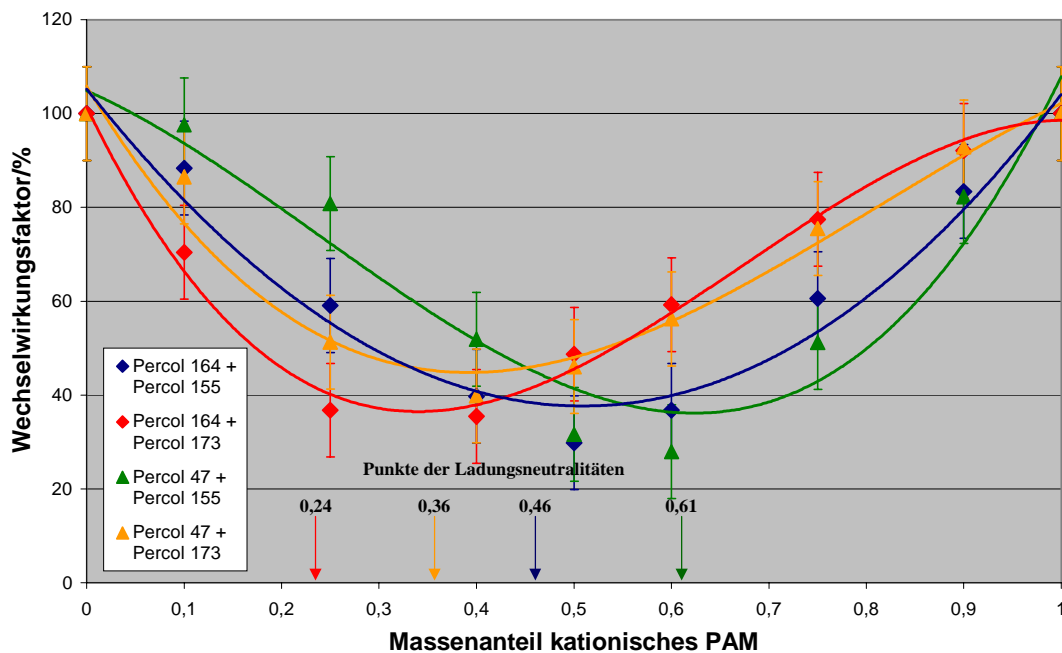


Abbildung 38: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von kationischen mit anionischen Polyacrylamiden in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von  $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$

Wie zu erwarten, zeigen diese Kombinationen von kationischen mit anionischen Polymeren starke Wechselwirkungen. Alle gemessenen Kombinationen führen zur Flockung (siehe Tabelle 7). Die Wechselwirkungen sind immer am Punkt der Ladungsneutralität am stärksten. Es erfolgte unter den Untersuchungsbedingungen keine nennenswerte Sedimentation der Flocken. Das Absinken der Viskosität ist also

nur darauf zurückzuführen, dass die sich bildenden Flocken eine höhere hydrodynamisch wirksame Dichte aufweisen als die einzelnen Makromoleküle.

### 3.1.2.3 Messungen in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von $7000 \mu\text{S}/\text{cm}$

In den folgenden Abbildungen sind die Wechselwirkungsfaktoren von verschiedenen Polymerkombinationen bei einer Leitfähigkeit des Lösungsmittels von  $7000 \mu\text{S}/\text{cm}$  (3,68 g/l Natriumchlorid) dargestellt. Dabei wurden die Untersuchungen aus Kapitel 3.1.2.2 mit erhöhter Leitfähigkeit des Lösungsmittels wiederholt.

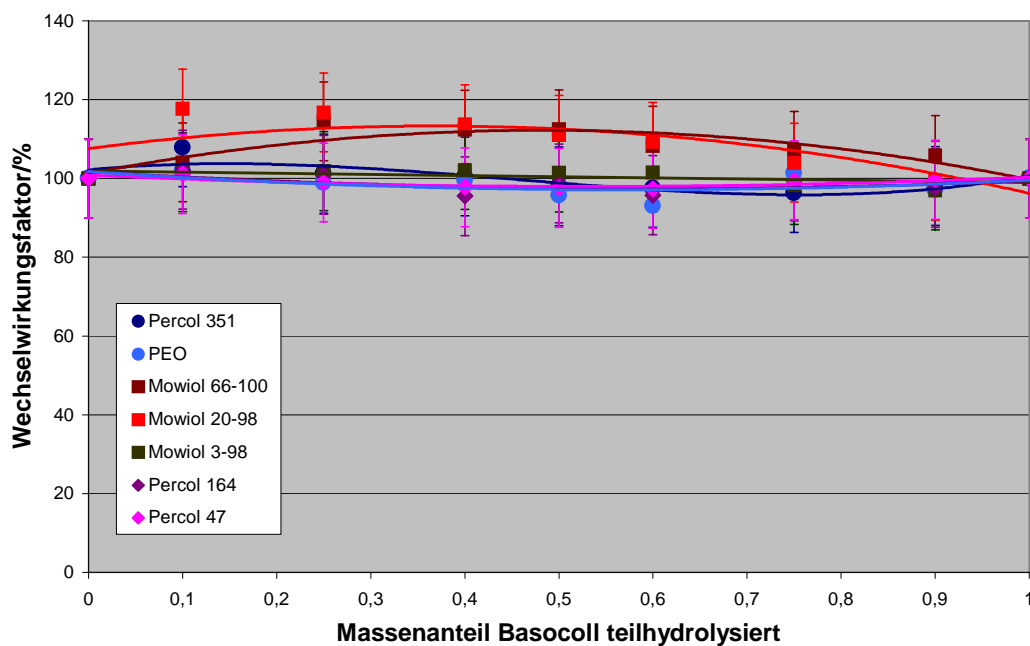


Abbildung 39: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von  $7000 \mu\text{S}/\text{cm}$

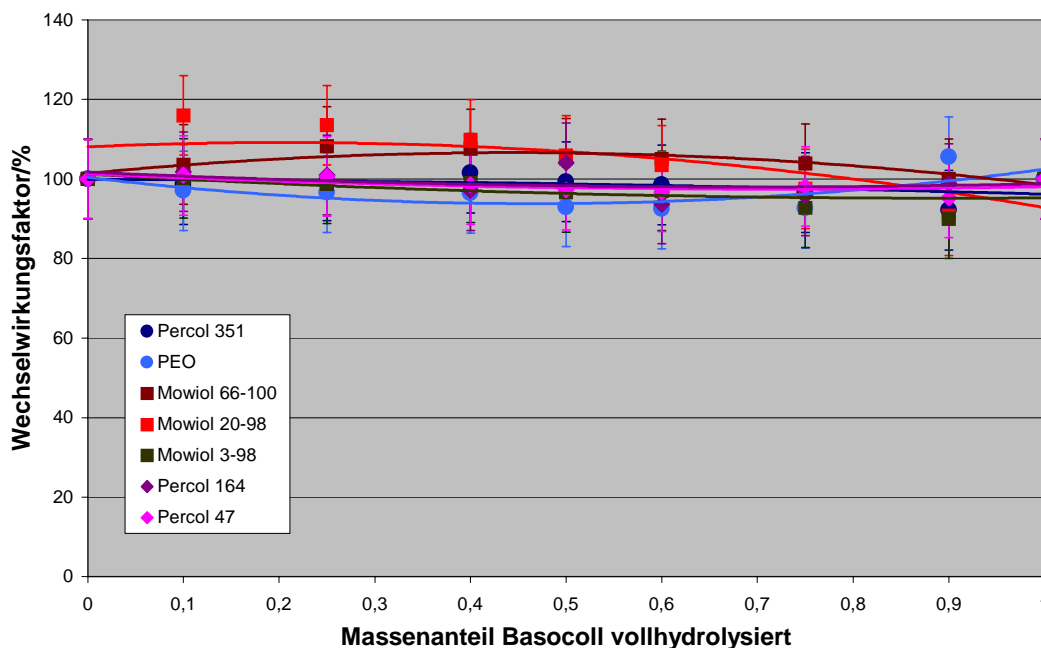


Abbildung 40: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylamin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

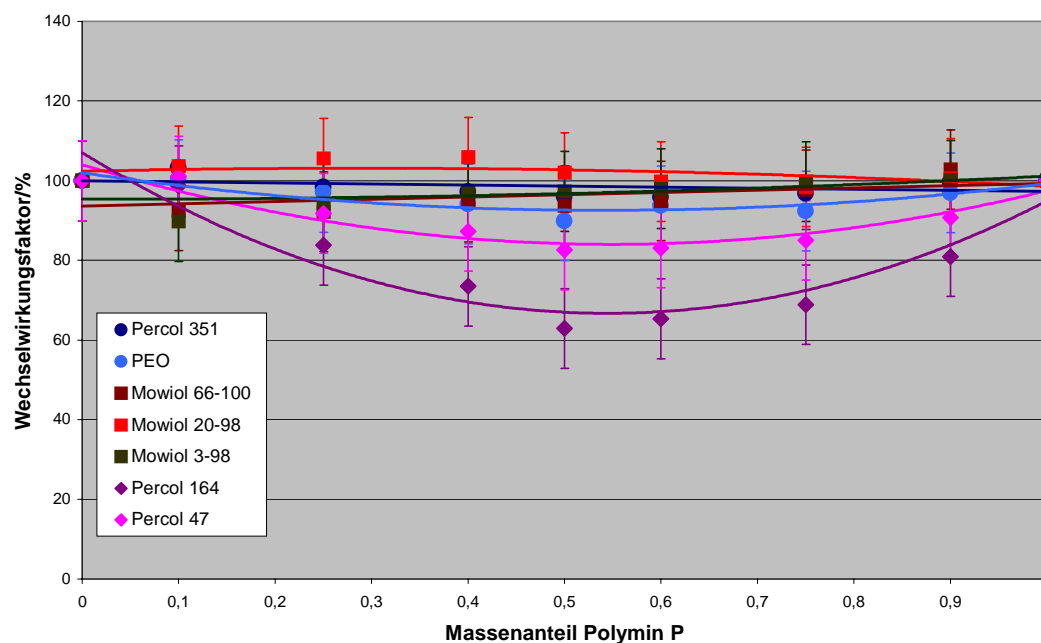


Abbildung 41: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polymin P (Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

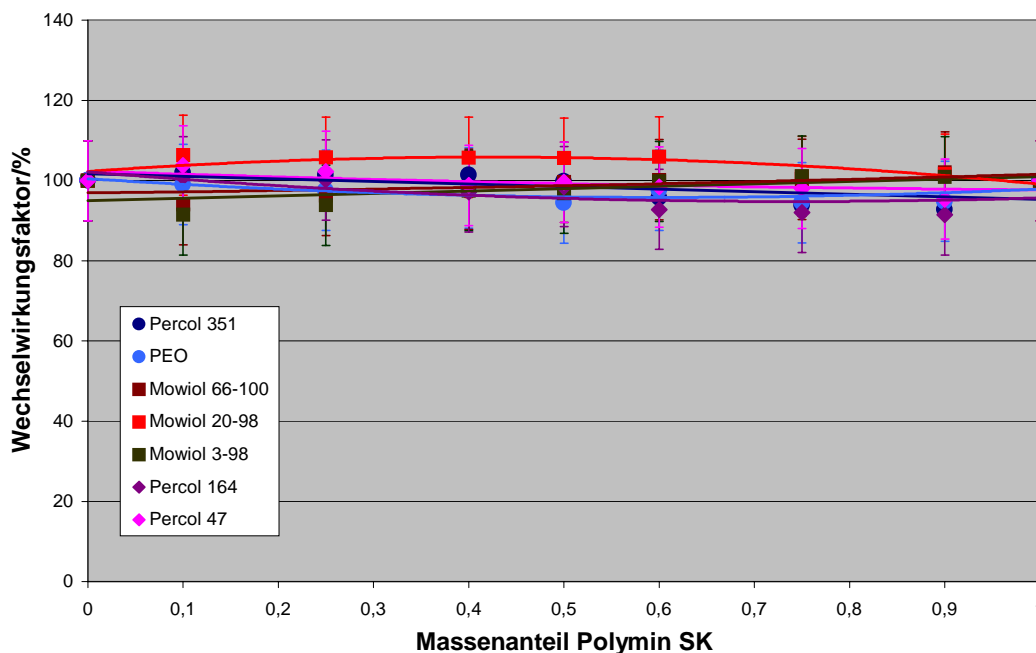


Abbildung 42: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von Polyimin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit verschiedenen Polymeren in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$

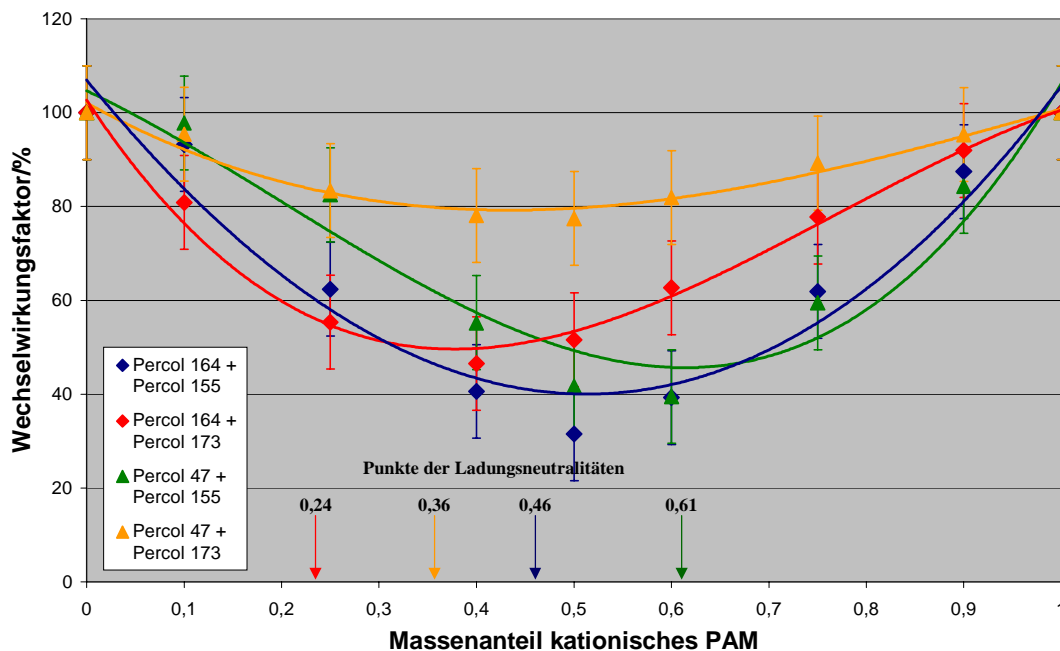


Abbildung 43: Viskosimetrische Wechselwirkungsfaktoren von kationischen mit anionischen Polyacrylamiden in einer Natriumchloridlösung mit einer Leitfähigkeit von 7000  $\mu\text{S}/\text{cm}$



Die Messungen bei höherem Salzgehalt zeigen, dass die Wechselwirkungen im Allgemeinen schwächer sind, dass aber die Substanzen, die vorher starke Wechselwirkungen gezeigt haben, dies auch noch bei höherer Leitfähigkeit des Lösungsmittels tun. Die Wechselwirkungen zwischen den kationischen und anionischen Polyacrylamiden sind auch hier am Punkt der Ladungsneutralität am stärksten. Die Untersuchungen bei einer Gesamtkonzentration von 2 mg/ml bei der Kombination von kationischem Polyacrylamid (Percol 47) mit dem anionischen Polyacrylamid (Percol 173) zeigten dieselben Ergebnisse. Es erfolgte keine nennenswerte Sedimentation innerhalb der Messdauer.

### **3.1.3 Zusammenfassung der Viskositätsuntersuchungen**

Alle kationischen und anionischen Polymere flockten miteinander. Auch das reine Polyethylenimin, das Polymin P, welches potenziell kationisch ist, führt mit den ebenfalls kationischen Polyacrylamiden zur Flockung. Ursache hierfür ist der im Handelsprodukt Polymin P vorhandene Ammoniak. Dieser führt zur Verseifung der Esterfunktion und bildet dort eine Carbonsäuregruppe, die mit dem kationischen Produkt unter Bildung von Assoziaten ausfällt.

Bei den Kombinationen der gleichnamig geladenen Polymere untereinander oder in Kombination mit nichtionischen Polymeren gibt es drei Möglichkeiten, wie sich die Wechselwirkungsfaktoren verhalten können. Im Folgenden sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit gleicher Volumenkonzentration und gleicher Gesamtmassenkonzentration zusammengefasst, da die gefundenen Wechselwirkungen immer übereinstimmten.

In den Tabellen wurden die dort angegebenen Molmassen durch Lichtstreuung und die Ladungen mittels Polyelektrolyttitration bestimmt.

Manche Kombinationen von Polymeren zeigten in Lösung additives Verhalten und die entsprechenden Wechselwirkungsfaktoren liegen um die 100 %. Diese Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 11: Polymerkombinationen ohne besondere Wechselwirkungen

Polymer A	M <sub>w</sub> (g/mol)	Ladung (moleq/kg)	Polymer B	M <sub>w</sub> (g/mol)	Ladung (moleq/kg)
PEO	1,8 Mill.	0,0	Percol 155	3,1 Mill.	-1,6
PEO	1,8 Mill.	0,0	Percol 173	3,8 Mill.	-0,6
PEO	1,8 Mill.	0,0	Percol 164	3,8 Mill.	1,9
PEO	1,8 Mill.	0,0	Percol 47	3,0 Mill.	1,1
PEO	1,8 Mill.	0,0	Percol 351	4,5 Mill.	0,0
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Percol 155	3,1 Mill.	-1,6
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Percol 173	3,8 Mill.	-0,6
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Percol 164	3,8 Mill.	1,9
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Percol 47	3,0 Mill.	1,1
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Percol 351	4,5 Mill.	0,0
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Polymin SK	2,5 Mill.	6,3
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	PEO	1,8 Mill.	0,0
Polymin SK	2,5 Mill.	6,3	Percol 164	3,8 Mill.	1,9
Polymin SK	2,5 Mill.	6,3	Percol 47	3,0 Mill.	1,1
Polymin SK	2,5 Mill.	6,3	Basocoll teilh.	200.000	0,6
Polymin SK	2,5 Mill.	6,3	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Polymin P	1,6 Mill.	1,7	Basocoll teilh.	200.000	0,6
Polymin P	1,6 Mill.	1,7	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Percol 164	3,8 Mill.	1,9	Basocoll teilh.	200.000	0,6
Percol 164	3,8 Mill.	1,9	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Percol 47	3,0 Mill.	1,1	Basocoll teilh.	200.000	0,6
Percol 47	3,0 Mill.	1,1	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Polymin P	1,6 Mill.	1,7	PEO	1,8 Mill.	0,0
Polymin P	1,6 Mill.	1,7	Percol 351	4,5 Mill.	0,0

Man erkennt, dass Kombinationen vieler kationischer Polymere sowohl gegenüber kationischen als auch gegenüber nichtionischen hochmolekularen Polymeren keine besondere Wechselwirkung zeigen.

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Wechselwirkungsfaktoren erhöht sind (> 120 %), was auf eine lockere Assoziatbildung schließen lässt. Dieses Verhalten zeigten folgende Polymerkombinationen:

*Tabelle 12: Polymerkombinationen, die zu höheren Wechselwirkungsfaktoren führten*

Polymer A	M <sub>w</sub>	Ladung (moleq/kg)	Polymer B	M <sub>w</sub>	Ladung (moleq/kg)
PEO	1,8 Mill.	0,0	Basocoll teilh	200.000	0,6
PEO	1,8 Mill.	0,0	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Basocoll teilh	200.000	0,6
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Basocoll vollh.	340.000	1,1
PEO	1,8 Mill.	0,0	Polymin SK	2,5 Mill.	6,3
Percol 351	4,5 Mill.	0,0	Polymin SK	2,5 Mill.	6,3
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Basocoll teilh	200.000	0,6
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Mowiol 20-98	125.000	0,0	Basocoll teilh	200.000	0,6
Mowiol 20-98	125.000	0,0	Basocoll vollh.	340.000	1,1
Mowiol 66-100	210.000	0,0	Basocoll teilh	200.000	0,6
Mowiol 66-100	210.000	0,0	Basocoll vollh.	340.000	1,1

In diese Gruppe fallen Kombinationen von ungeladenen Polymeren mit kationischen Polymeren, die entweder ein niedriges Molekulargewicht oder aber eine sehr hohe Ladung besitzen. Wenn die Viskositätserhöhung durch lockere Assoziatbildung bewirkt wird, müssen diese sowohl kationische als auch ungeladene Moleküle enthalten. Die

geladenen Moleküle sollten dabei verbrückend auf die ungeladenen wirken. Welcher Art die zugrunde liegenden schwachen Wechselwirkungen sind, kann aus den Versuchen aber nicht erschlossen werden.

Die letzte Möglichkeit ist, dass die Wechselwirkungsfaktoren erniedrigt sind (< 80 %), was auf die Bildung kompakter Assoziate schließen lässt. Ein solches Verhalten zeigten folgende Polymerkombinationen:

*Tabelle 13: Polymerkombinationen, die zu niedrigeren Wechselwirkungsfaktoren führten*

Polymer A	M <sub>w</sub>	Ladung (moleq/kg)	Polymer B	M <sub>w</sub>	Ladung (moleq/kg)
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Percol 155	3,7 Mill.	-1,6
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Percol 173	3,0 Mill.	-0,6
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Percol 164	3,8 Mill.	1,9
Mowiol 3-98	16.000	0,0	Percol 47	3,0 Mill.	1,1
Mowiol 20-98	125.000	0,0	Percol 173	3,0 Mill.	-0,6

Dichtere Aggregate bilden unter den untersuchten ungeladenen Polymeren nur die Polyvinylalkohole und zwar sowohl mit den kationischen als auch den anionischen Polyacrylamiden.

Die Ergebnisse führen zu der Erkenntnis, dass lediglich die Kombinationen, die auch zu einer ausgesprochenen Flockenbildung führen, starke Wechselwirkungen untereinander zeigen.

Allgemein ist bei den Kombinationen, die zu einer Erhöhung oder Erniedrigung des Wechselwirkungsfaktors geführt haben, immer eine nichtionische Komponente beteiligt. Es gab keine besonderen Wechselwirkungen zwischen den gleichnamig ionisch geladenen Polymeren untereinander.

Die in Tabelle 12 und Tabelle 13 enthaltenen Systeme, bei denen durch Messung der Lösungsviskosität Wechselwirkungen gefundenen wurden, sind noch mittels der Rayleigh-Lichtstreuung untersucht worden, um eventuell genauere Aussagen über die

Art dieser Wechselwirkungen und der entstandenen Assoziat machen zu können.

Bei den Viskositätsmessungen können unter den angewandten Bedingungen zwischen verschiedenen kationischen Polymeren keine besonderen Wechselwirkungen festgestellt werden. Das gilt auch allgemein für Polyacrylamide untereinander, sofern nicht eines davon anionisch und das andere kationisch ist. Die Polyacrylamide zeigen auch gegenüber Polyethylenoxid keine Assoziationstendenz.

Stärkere Wechselwirkungen beobachtet man dagegen bei den (kationischen) Polyvinylaminen gegenüber den ungeladenen Substanzen Polyethylenoxid, Polyvinylalkohol und selbst gegenüber nichtionischem Polyacrylamid.

Außerdem konnte festgestellt werden, dass Polyvinylalkohol schwache Wechselwirkungen mit allen Typen von Acrylamiden zeigte. Abbildung 44 gibt einen schematischen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Polymeren in gemischten Lösungen, soweit es sich durch die Viskositätsmessungen erkennen lässt.

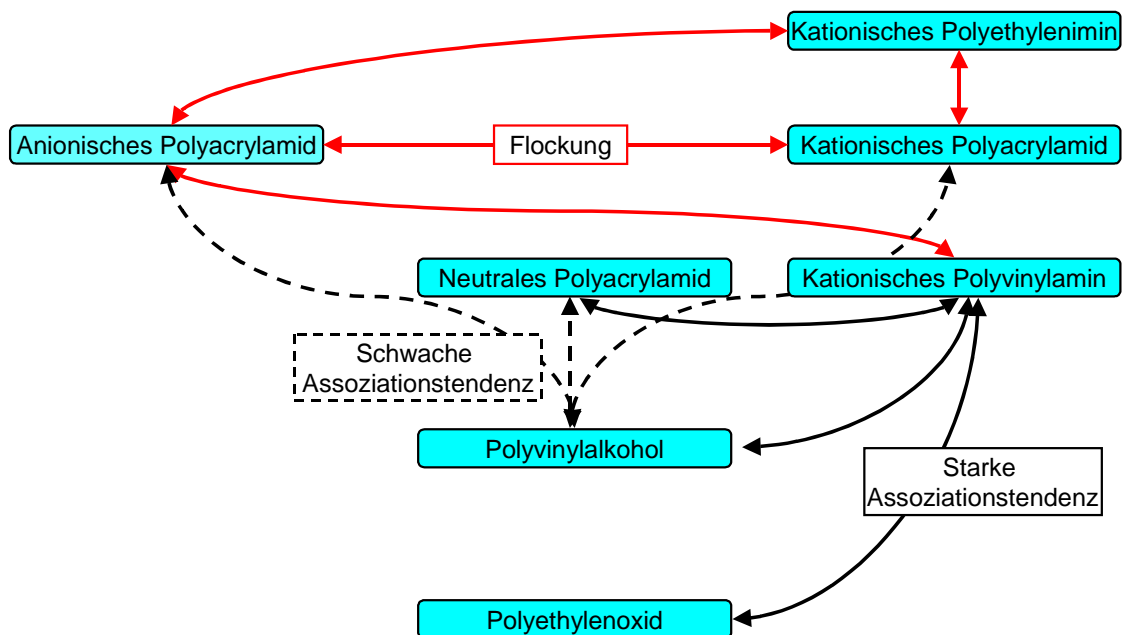


Abbildung 44: Bei den Viskositätsuntersuchungen festgestellte Wechselwirkungen in wässrigen Lösungen zwischen verschiedenen Polymerklassen

Im obigen Schema wurden alle festgestellten Wechselwirkungen durch Doppelpfeile dargestellt, sind die Polymeren nicht miteinander durch Pfeile verbunden, wurden zwischen ihnen auch keine Wechselwirkungen gefunden. Eine Ausnahme bildet das ammoniakhaltige Produkt Polymin P (Polyethylenimin), das auch mit dem kationischen Polyacrylamid flockt, was aber auf einer Verseifung des kationischen Polyacrylamids und Entstehung eines anionischen Polyacrylamids durch die Base beruhen dürfte.

## **3.2 Ergebnisse der Lichtstreuuntersuchungen**

In den folgenden Diagrammen sind die errechneten scheinbaren Streumassenradien von verschiedenen Polymerkombinationen dargestellt. Als Lösungsmittel diente eine wässrige 0,1 molare Natriumchloridlösung. Die Diagramme zeigen einerseits die scheinbaren Streumassenradien der kurzkettigen Anteile (untere Kurvenschar) und andererseits jene der großvolumigen Fraktionen (obere Kurvenschar), die sich aus langkettigen Anteilen und Assoziaten zusammensetzen können. Bei den Untersuchungen wurden die Polymer-Kombinationen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Gesamtkonzentrationen an Polymeren gemessen. In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Kombinationen von anionischen mit nichtionischen Polymeren gezeigt, dann die der kationischen mit den nichtionischen Verbindungen, danach die Wechselwirkungen zwischen den kationischen Polymeren und zuletzt die der nichtionischen Polymeren untereinander.

### **3.2.1 Kombinationen von anionischen und nichtionischen Polymeren**

Es wurden die Wechselwirkungen zwischen Polyethylenoxid und den anionischen Polyacrylamiden betrachtet. Das Polyethylenoxid zeigt mit dem anionischen Polyacrylamid Percol 173 eine Assoziatbildung, siehe Abbildung 45.

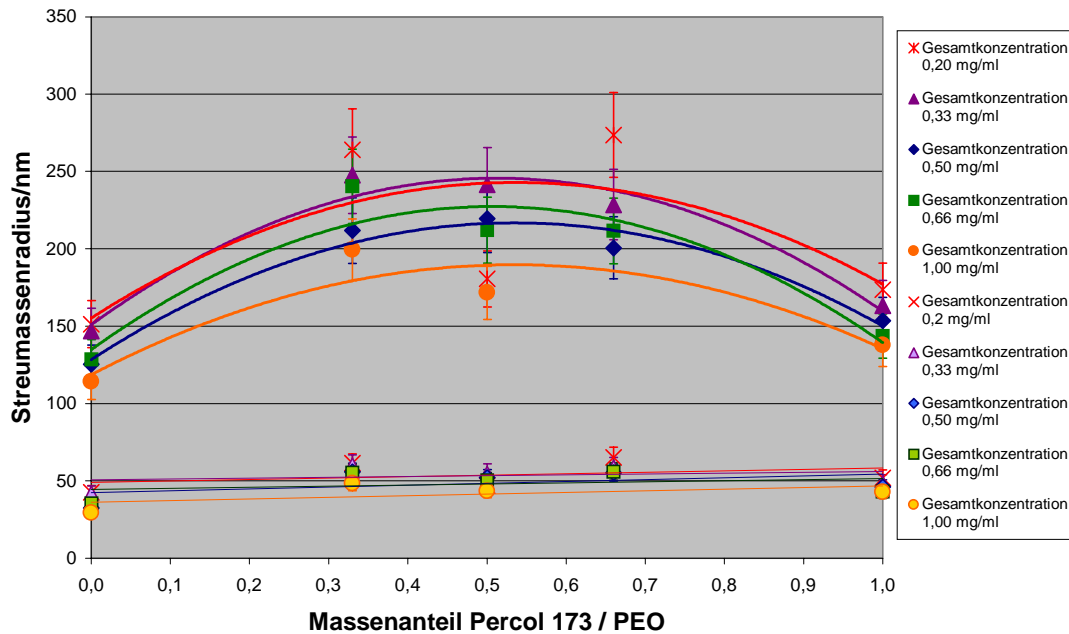


Abbildung 45: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse bei Kombinationen von Percol 173 (anionisches Polyacrylamid) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

In der obigen Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die höhermolekulare Fraktion Assoziate beinhaltet, da die Streumassenradien der großvolumigen Fraktion deutlich größer sind, als bei einer Polydispersität erster Ordnung zu erwarten wäre.

Während das Streumassenradienverhältnis des großvolumigen im Verhältnis zum kleinvolumigen Anteil bei den Lösungen der reinen Polymeren allein jeweils ca. 3:1 beträgt, erreicht dieses Verhältnis in den Lösungen der Polymermischungen 4:1 bis 5:1.

Ein weiterer Hinweis auf eine Assoziation des Polyethylenoxids mit den anionischen Polyacrylamiden ist, dass die Messungen mit dem höhermolekularen anionischen Polyacrylamid Percol 155 nicht durchgeführt werden konnten, da sich die Polymerlösungen nicht mehr zur Entstaubung filtrieren ließen. Bei der Filtration bildete sich eine Gelschicht auf der Filteroberfläche.

### 3.2.2 Kombinationen von kationischen und nichtionischen Polymeren

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen den kationischen Polymeren mit den nichtionischen Verbindungen gezeigt.

In der folgenden Abbildung sind die Streumassenradien der beiden Fraktionen der Kombination des kationischen Polyacrylamids Percol 47 mit dem Polyethylenoxid dargestellt. Dieses Beispiel zeigt, dass diese Kombination zur Assoziatbildung führt.

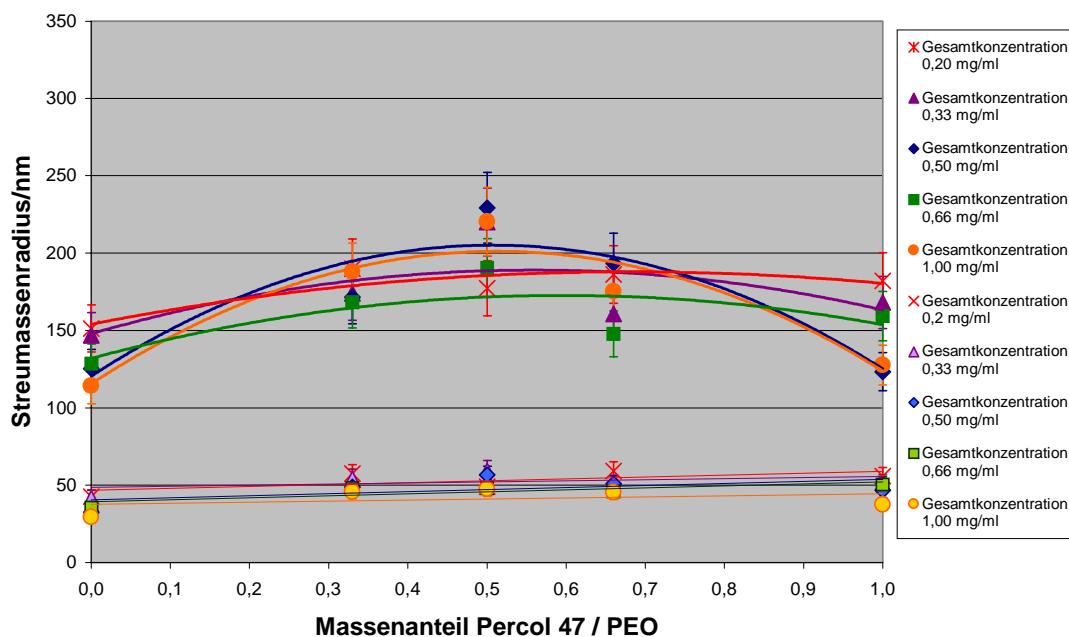


Abbildung 46: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von Percol 47 (kationisches Polyacrylamid) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Auch bei diesen Substanzkombinationen lassen sich die Polymerlösungen nicht mehr filtrieren, wenn statt des Percol 47 das höhermolekulare Percol 164 eingesetzt wird. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies, analog zu den Untersuchungen des PEO mit den anionischen Polyacrylamiden, aufgrund der höhermolekularen Assoziatzustände kommt.

Kombiniert man nun die Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit den nichtionischen Polymeren Percol 351, einem Polyacrylamid, bzw. mit Polyethylenoxid, kommt man zu folgenden Ergebnissen:



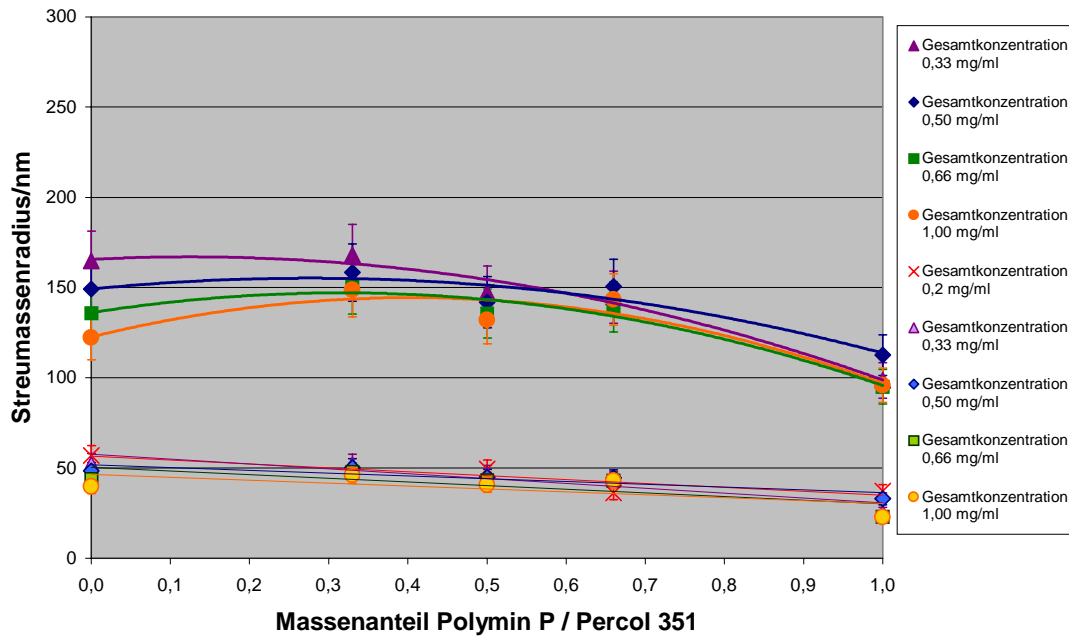


Abbildung 47: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von Polymin P (Polyethylenimin) mit Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Es zeigt sich in dem Diagramm, dass diese Kombination von Polymeren zu einer Assoziatbildung führt, denn es findet sich eine deutliche Krümmung der Streumassenradienkurven, die allerdings kaum von der Gesamtmassekonzentration abhängig ist. Das Streumassenradienverhältnis ist weitgehend konstant.

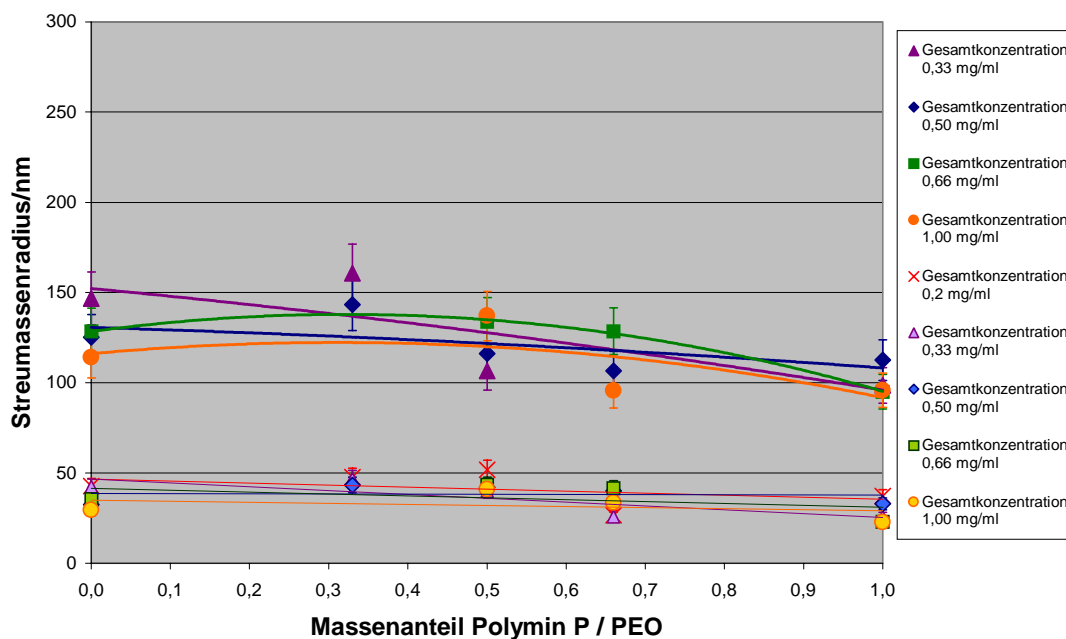


Abbildung 48: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von Polymin P (Polyethylenimin) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Bei diesen Systemen streuen die Messergebnisse stärker und im Mischungsdiagramm (Abbildung 48) ist keine klare Tendenz einer konzentrationsabhängigen Assoziation der unterschiedlichen Polymeren abzulesen. Dasselbe Resultat zeigen auch die beiden nachfolgenden Abbildungen, in denen die Ergebnisse des Polymin SK, einem kationisch vernetzten Polyethylenimin, in Mischung mit den nichtionischen Papieradditiven Percol 351, einem unmodifizierten Polyacrylamid, bzw. Polyethylenoxid dargestellt sind:

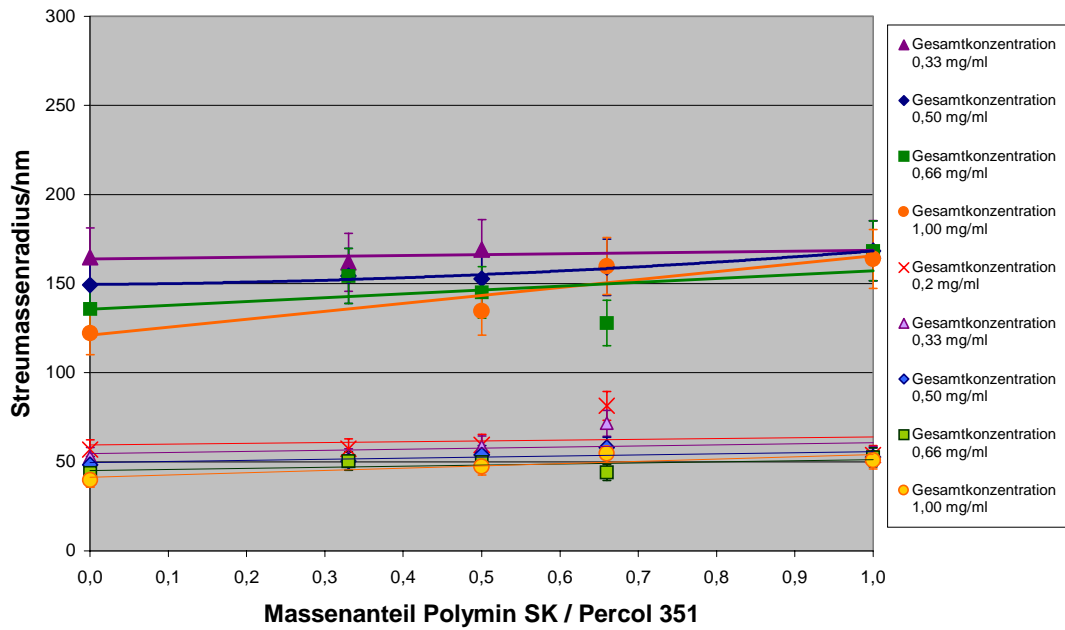


Abbildung 49: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

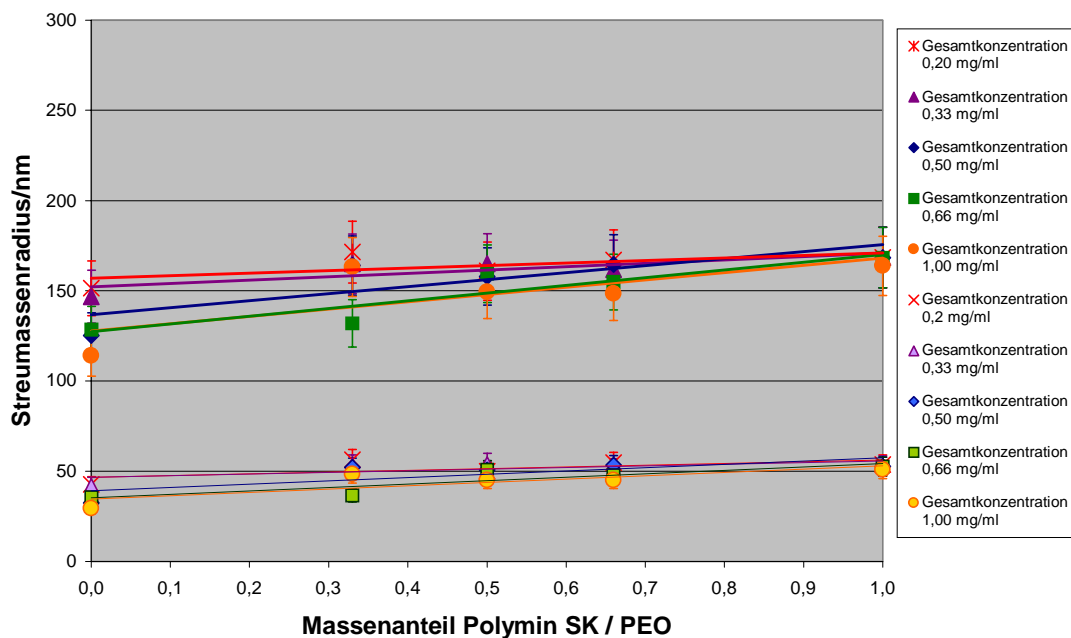


Abbildung 50: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Die Polyethylenimine zeigten demnach überwiegend keine deutliche Tendenz zur Assoziation mit den nichtionischen Papieradditiven. Nur bei der Polymerkombination von Polymin P (Polyethylenimin) mit dem Percol 351 (Polyacrylamid) ist eine leichte Tendenz der Assoziatbildung zu erkennen.

In den folgenden Diagrammen sind die Ergebnisse des teilhydrolysierten Basocolls, eines Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymers, und des vollhydrolysierten Basocolls, eines Polyvinylamins, mit den nichtionischen Verbindungen gezeigt:

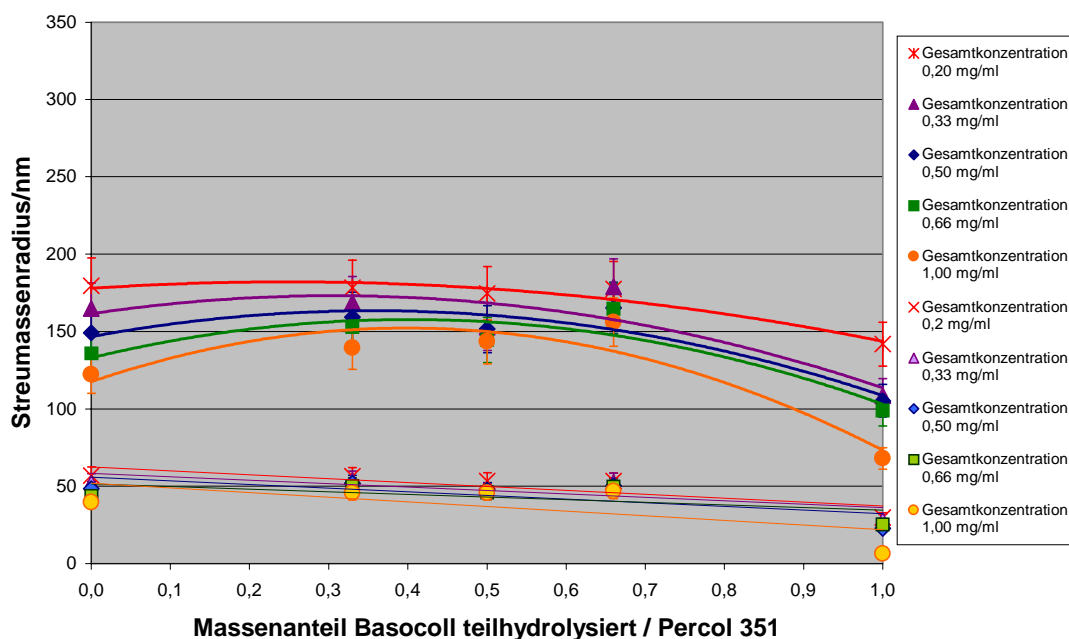


Abbildung 51: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

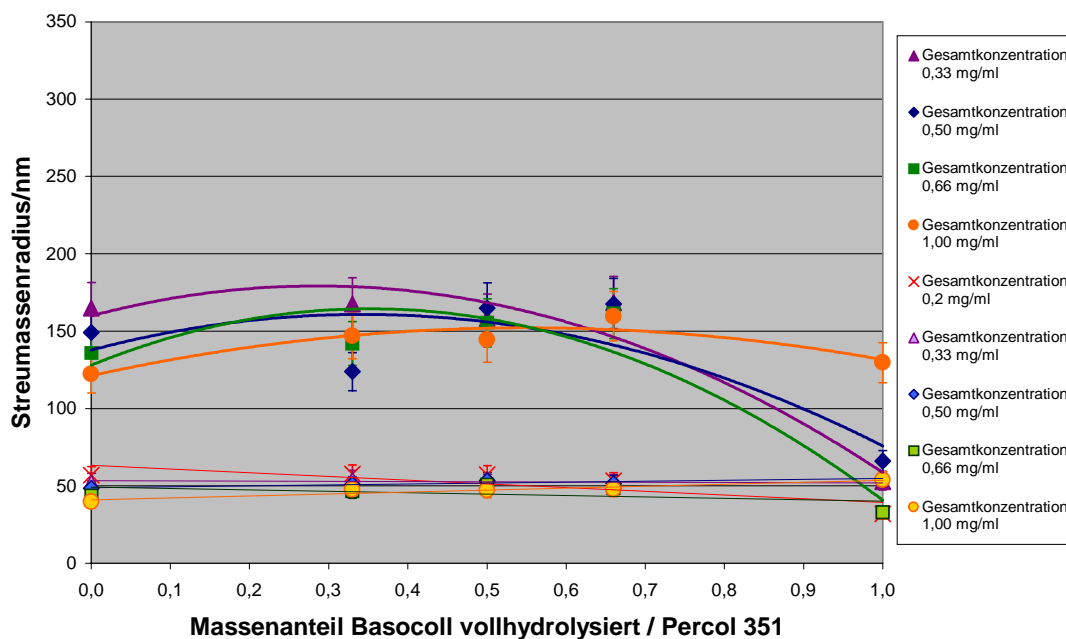


Abbildung 52: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin) mit Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

In den beiden obigen Diagrammen ist eine Tendenz zur Assoziation der Polymermoleküle untereinander zu erkennen, da die Krümmungen der Streumassenradienkurven deutlich höher sind als die bei einer Polydispersität erster Ordnung.

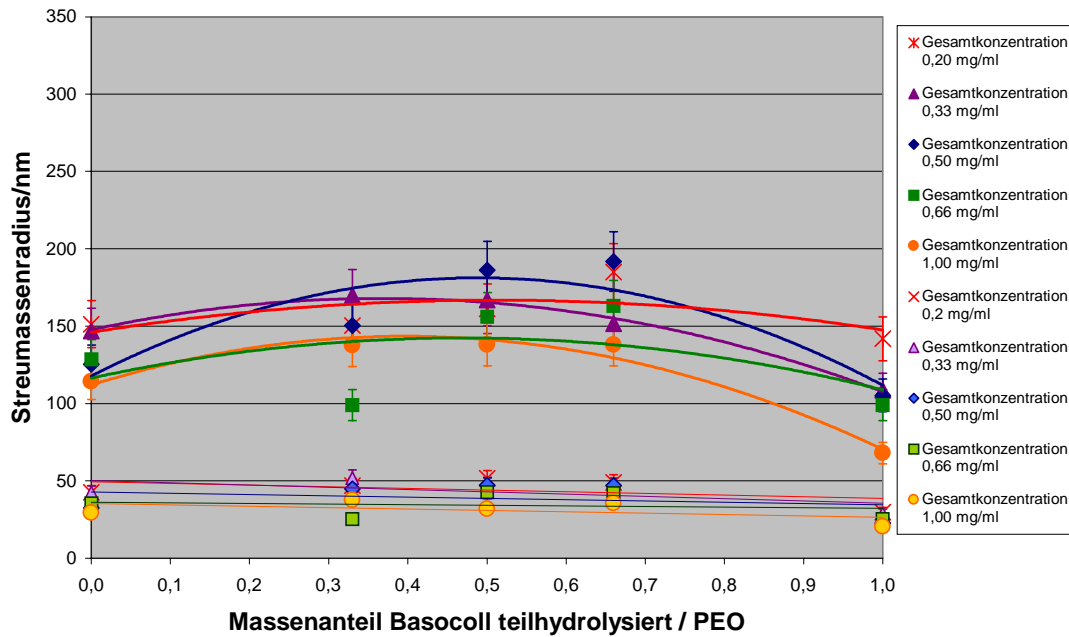


Abbildung 53: Streumassenradien der beiden Fraktionen mit hoher und niedriger Teilchenmasse von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Das teilhydrolysierte Basocoll zeigt analog zu den Wechselwirkungen der Basocolle mit dem nichtionischen Polyacrylamid (Percol 351) diese Tendenz zur Assoziation mit dem Polyethylenoxid.

### 3.2.3 Kombinationen von kationischen Polymeren untereinander

Da die Lichtstremessungen bei sehr geringen Konzentrationen durchgeführt werden, wurde auch versucht das Polymim P (Polyethylenimin) in Kombination mit den kationischen Polyacrylamiden hinsichtlich ihrer Streumassenradien zu untersuchen. Diese Kombinationen führten bei den Viskositätsuntersuchungen unter den für diese Messungen notwendigen Konzentrationsverhältnissen zur Flockung. Doch die Lösungen konnten nicht zur Entstaubung filtriert werden, da der Filter verstopfte, obwohl die angesetzten Lösungen visuell keine Flockenbildung zeigten. Die Messungen konnten dadurch nicht durchgeführt werden. Auch in geringen Konzentrationen scheinen sich Assoziate zu bilden, die optisch nicht als Flocken zu erkennen sind.

Die folgenden Diagramme zeigen die durchgeführten Untersuchungen. Zunächst werden die Ergebnisse der Basocolle mit den kationischen Polyacrylamiden dargestellt:

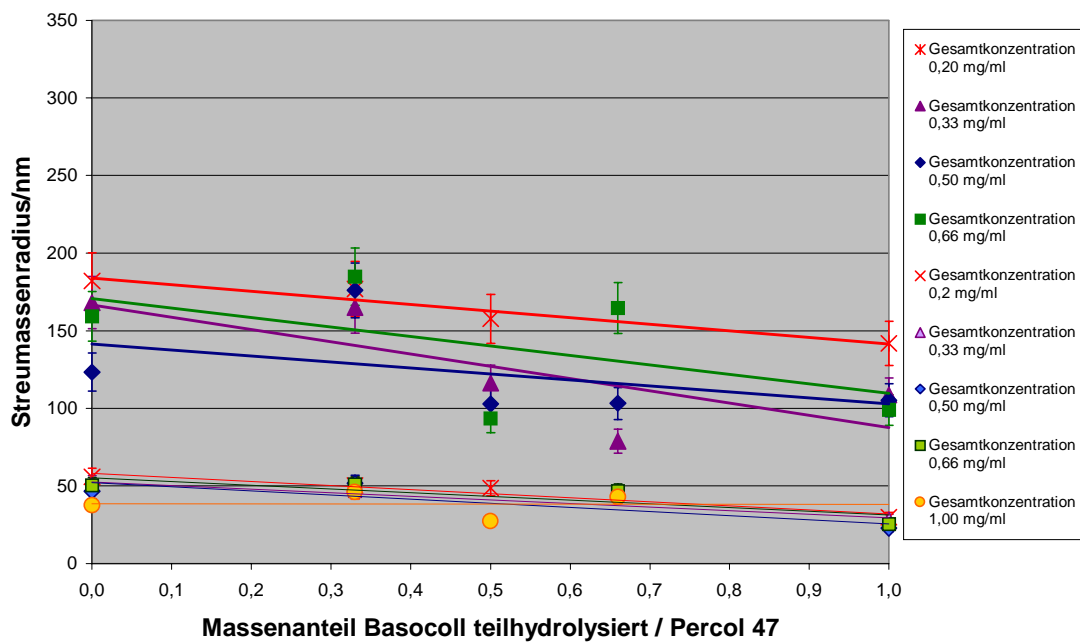


Abbildung 54: Streumassenradien der beiden Fraktionen von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer), mit Percol 47 (kationisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

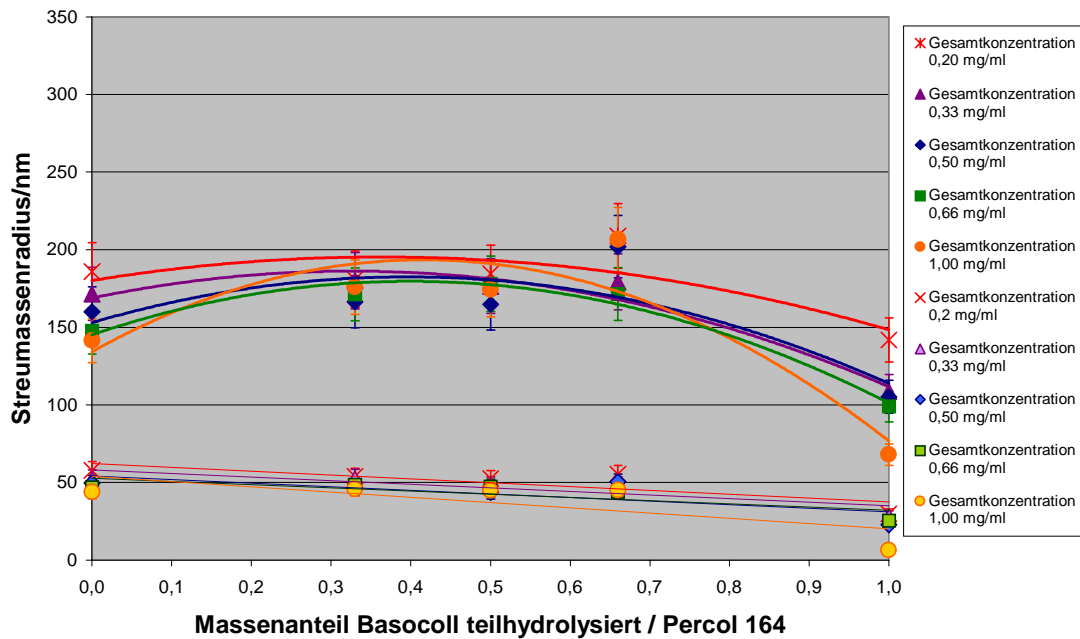


Abbildung 55: Streumassenradien der beiden Fraktionen von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) mit Percol 164 (kationisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

In Abbildung 54 und Abbildung 55 ist zu erkennen, dass das teilhydrolysierte Basocoll mit dem Percol 47 im Gegensatz zu dem Percol 164 zu keiner nennenswerten Assoziatbildung führt.

Betrachtet man nun die Untersuchungen des Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimins) mit den kationischen Polyacrylamiden Percol 47 und Percol 164, dann zeichnen sich folgende Diagramme ab:



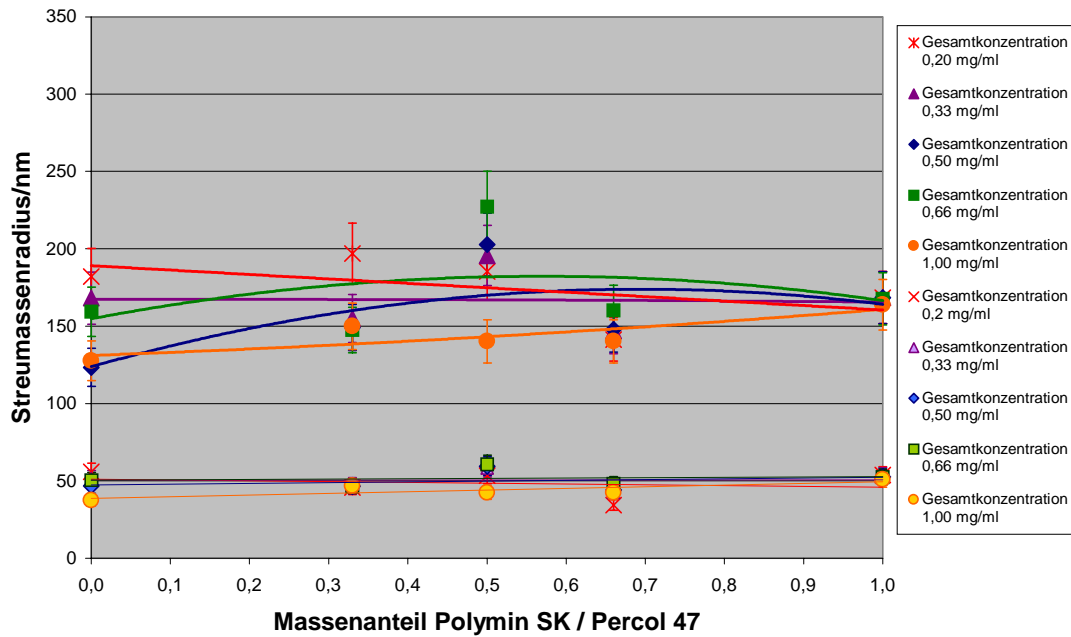


Abbildung 56: Streumassenradien der beiden Fraktionen von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Percol 47 (kationisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

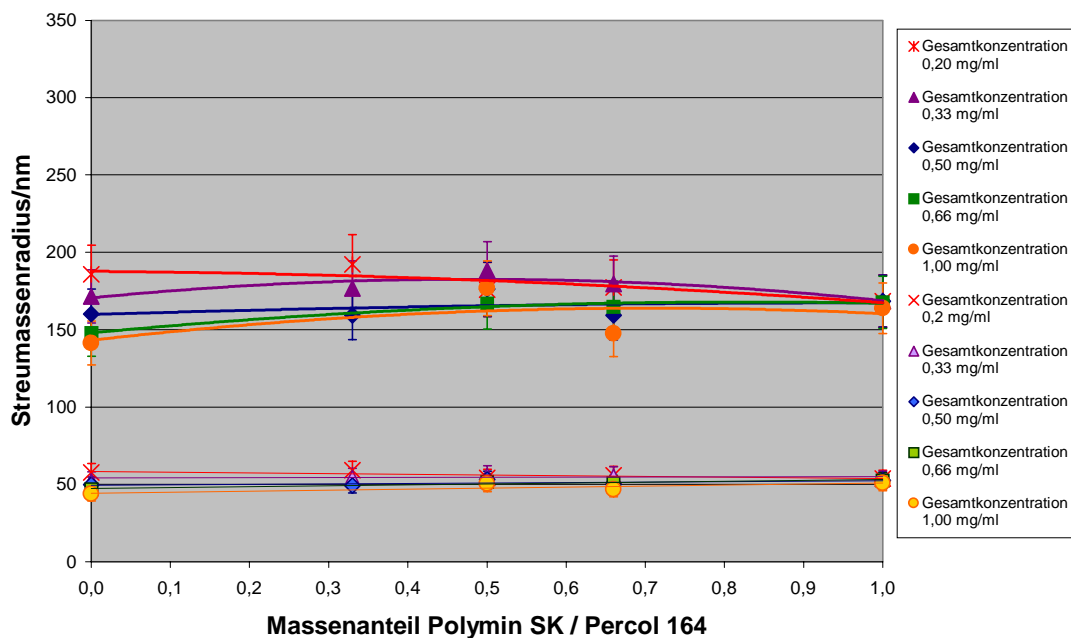


Abbildung 57: Streumassenradien der beiden Fraktionen von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Percol 164 (kationisches Polyacrylamid) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Das modifizierte Polyethylenimin Polymin SK zeigt keinerlei besondere Wechselwirkungen mit den beiden kationischen Polyacrylamid-Typen Percol 47 und Percol 164.

Folgende Polymerkombinationen führten zu stark schwankenden Messergebnissen und zu einer unbefriedigenden Kurvenanpassung und wurden daher nicht in dieser Weise ausgewertet:

- Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer)
- Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer)
- Polymin P (Polyethylenimin) mit Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylamin)
- Polymin P (Polyethylenimin) mit Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer)

Als Ursache für diese schwankenden Messergebnisse kann vermutet werden, dass sich in diesen Lösungen langsame Assoziationsvorgänge abspielen, die während der Messungen noch nicht zu einem stationären Gleichgewicht geführt haben.

### 3.2.4 Kombinationen von nichtionischen Polymeren untereinander

Im Folgenden sind die gemessenen Streumassenradien von Lösung aufgetragen, in denen die nichtionischen Polymere Polyethylenoxid und Percol 351 (Polyacrylamid) miteinander gemischt vorlagen:

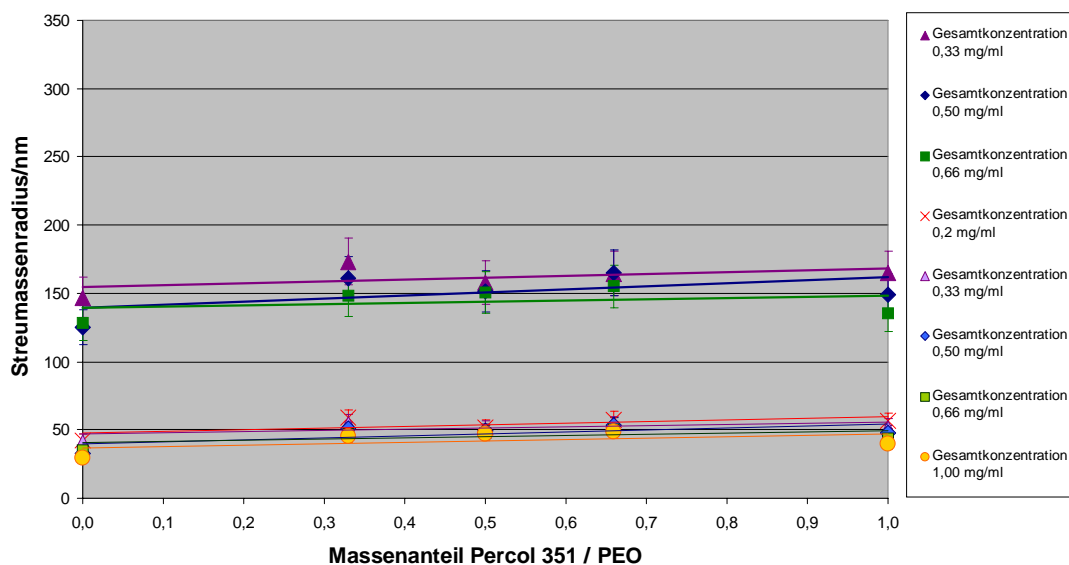


Abbildung 58: Streumassenradien der beiden Fraktionen von Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) mit Polyethylenoxid in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

In der Abbildung 58 zeigen sich keine stärkeren Wechselwirkungen zwischen den beiden Polymeren.

### 3.2.5 Zusammenfassung der Lichtstreuuntersuchungen

In der Tabelle 14 sind die Lichtstreuuntersuchungen zusammengefasst. Die Molmassen und die Ladungen der verwendeten Polymere sind in der Tabelle 4 übersichtlich dargestellt. In Tabelle 14 bedeutet „F“, dass die Mischungen miteinander zur Flockenbildung führen, was auf eine eindeutige Assoziationstendenz hindeutet, diese Felder wurden in den folgenden Tabellen rot unterlegt. Von diesen Mischungen können keine Untersuchungen der Rayleigh-Lichtstreuung durchgeführt werden, ebenso von den Mischungen, die zur Entstaubung nicht filtriert werden konnten, da der Filter verstopfte. Die Felder dieser Kombinationen sind ebenfalls rot gekennzeichnet, da dieses Verhalten auf eine starke Assoziation der Polymeren untereinander schließen lässt. Auch die Felder der Kombinationen, die bei den Untersuchungen der Rayleigh-Lichtstreuung eine Assoziationstendenz zeigten, sind rot unterlegt. Die dunkelgrauen Felder bedeuten, dass keine wesentlichen Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Lösungen erkennbar sind. Die grün unterlegten Felder bedeuten, dass die Messungen wegen stark schwankender Messergebnisse oder bei allen Kombinationen mit dem Polyvinylalkohol (Mowiol 66-100) wegen intermolekularer Ordnung und das Entstehen von übermolekularen Strukturen<sup>31</sup>, was bereits in Kapitel 2.6.2.2.1 eingehender beschrieben wurde, nicht ausgewertet werden konnten.

In der Tabelle sind von den Polymerkombinationen, die Assoziationstendenzen untereinander gezeigt haben, die errechneten streumassenspezifischen Assoziationskonstanten  $K_{AB}$  nach Gleichung 14 eingetragen.



Obwohl die Viskositätsuntersuchungen keine Wechselwirkungen zwischen dem Polyethylenoxid und den kationischen sowie den anionischen Polyacrylamiden erkennen ließen, haben die Lichtstreuuntersuchungen eine Tendenz zur Assoziatbildung dieser Polymere untereinander gezeigt. Die entstehenden Assoziate sind aber offenbar so schwach, dass sie bei der Viskositätsmessung durch Scherung zerstört werden.

Auch die Assoziatbildung von teilhydrolysiertem Basocoll mit Percol 164 wurde bei den Viskositätsmessungen nicht gemessen. Auch hier sind die entstehenden Assoziate eventuell so schwach, dass sie durch die Schereinwirkung zerstört werden.

Lediglich bei der Polymerkombination von Polymin P (Polyethylenimin) mit dem Percol 351 (Polyacrylamid) wurden mittels der Rayleigh-Lichtstreuung Wechselwirkungen gefunden, die allerdings eine sehr schwache Assoziationskonstante besitzen.

Alle anderen Polymerkombinationen bestätigten die Tendenzen der Assoziatbildungen aus den Untersuchungen der Mischungsviskositäten.

Leider konnten bei der Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung nicht alle denkbaren Kombinationen betrachtet werden.

An den durchgeführten Messungen zeigte sich deutlich, dass auch in stark verdünnter Lösung Assoziate verschiedenartiger Polymere auftreten können. Dabei werden an Hand ihrer Lichtstreuung auch lockere und nicht scherstabile Multimere sichtbar. Zu dieser Gruppe gehören Assoziate zwischen Polyacrylamiden und Polyethylenoxid.

Abbildung 59 gibt einen schematischen Überblick über die festgestellten Flockungs- und Assoziationstendenzen. Zwischen Polymeren, die im Schema nicht durch Doppelpfeile verbunden sind, konnten keine Besonderheiten in den Lösungen ihrer Mischungen festgestellt werden.

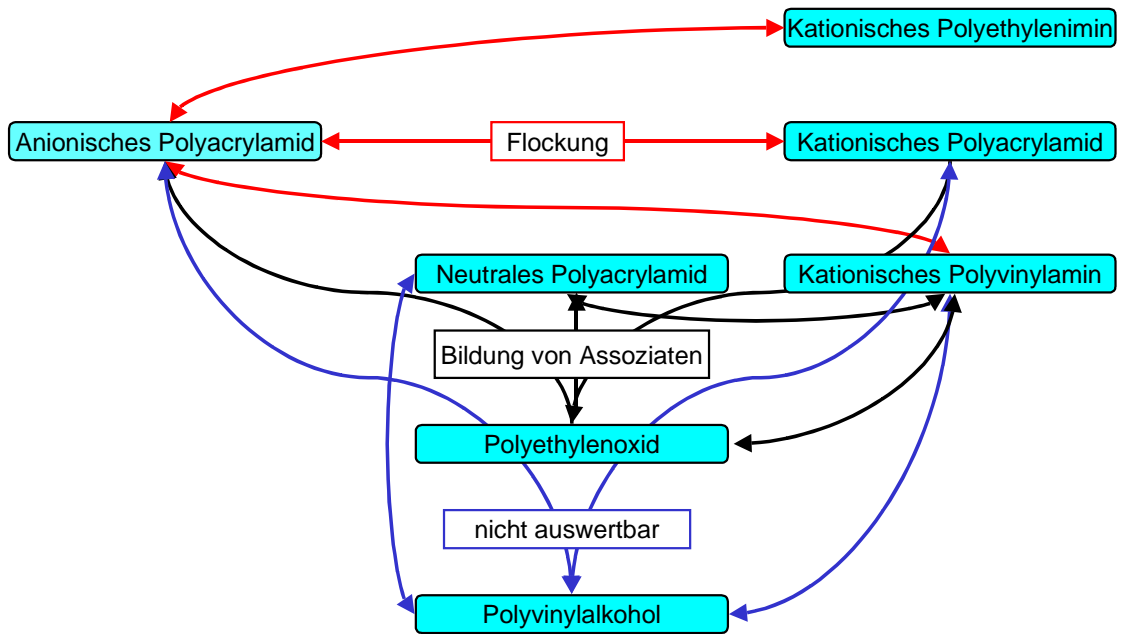


Abbildung 59: Durch Lichtstreuungsmessungen festgestellte Wechselwirkungen von verschiedenen Polymerklassen in verdünnter wässriger Lösung

Über die Bedeutung der eingezeichneten Verbindungen gilt das bei Abbildung 44 Beschriebene.

### 3.3 Gesamtdiskussion der Ergebnisse der Untersuchungen an den Polymerlösungen

Anhand der Mischungsviskositäten und der Rayleigh-Lichtstreuung konnten zwischen folgenden Kombinationen von Polymeren Wechselwirkungen in wässrigen Lösungen gefunden werden:

- Das Polyethylenoxid zeigt bei der Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung besondere Wechselwirkungen sowohl mit den kationischen als auch anionischen Polyacrylamiden. Diese Wechselwirkungen kommen möglicherweise durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülketten zustande. Bei der Messung der Mischungsviskositäten konnten keine Wechselwirkungen gefunden werden, da die Assoziate möglicherweise nicht scherstabil sind und beim Anlegen der Scherung während der Viskositätsmessung wieder zerstört werden.
- Das Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und das Polyvinylamin zeigen mit dem Polyethylenoxid ebenfalls positive Wechselwirkungen. Auch hier können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den verschiedenen Polymeren zu diesen Ergebnissen führen. Da die Polyvinylamine eine stärkere Tendenz besitzen, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, als die Polyacrylamide, sind bei diesen Kombinationen die gefundenen Wechselwirkungen stärker. Auch bei den Viskositätsuntersuchungen hat sich eine Tendenz zur Assoziatbildung dieser Polymere untereinander gezeigt, was mit den Polyacrylamiden nicht der Fall war. Der Grund dafür kann die Scheranfälligkeit der gebildeten Assoziate sein, was auf eine geringere Zahl von intermolekularen Wasserstoffbrücken hinweist.
- Auch Polyvinylalkohole vermögen anscheinend über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Polyacrylamiden und den Polyvinylaminen wechselzuwirken, was man aufgrund der Viskositätsuntersuchungen annehmen kann. Leider lieferten an diesen nichtionischen Verbindungen die Lichtstreuungsuntersuchungen in Folge der irregulären Streukurven keine auswertbaren Ergebnisse. Polyvinylalkohol neigt in wässrigen Lösungen auch allein zur Bildung von Assoziaten bzw. zur Ausbildung teilweise geordneter übermolekularer Strukturen, die sich in der Lichtstreuung zu erkennen geben.<sup>31</sup> Möglicherweise ist dieses



Phänomen dafür verantwortlich, dass in Lösungen, die Polyvinylalkohol enthielten, die Messwerte der Lichtstreuung stark schwankten und nicht ausgewertet werden konnten.

- Alle anderen Polymerkombinationen zeigten in Lösung keine nennenswerte Wechselwirkungen, weder bei der Untersuchung der Mischungsviskositäten noch bei der der Rayleigh-Lichtstreuung.

Letztendlich kann man vermuten, dass die meisten Wechselwirkungen mit wasserlöslichen nichtionischen Polymeren durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen. Es war nun zu prüfen, ob diese einen Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention bewirken. Nach den Untersuchungen der Füllstoffretentionen können eventuell Verträglichkeitsregeln und neue Mechanismen hinsichtlich der Clusterbildung dieser Makromoleküle untereinander aufgestellt werden. Im Kapitel 3.4. werden die Ergebnisse der Untersuchung der Füllstoffretentionen mittels des Dynamic Drainage Jar und in Kapitel 3.5 die Blatteigenschaften von Laborblättern unter Verwendung dieser Polymere als Papieradditive vorgestellt.

### **3.4 Ergebnisse der Füllstoffretention**

In den Abbildungen dieses Kapitels ist die Retention von gemahlenem Calciumcarbonat im Papiervlies bei Anwesenheit verschiedener Polymere und Polymerkombinationen dargestellt, wobei bei der Verwendung von zwei verschiedenen Polymeren teilweise die Zugabereihenfolge variiert wurde. Es wurden die Polymerkombinationen, die zu einer Flockenbildung geführt haben, und diejenigen, die bei den Viskositätsmessungen und den Untersuchungen der Rayleigh-Lichtstreuung Wechselwirkungen untereinander gezeigt haben, betrachtet. Die Füllstoffretentionen wurden am Dynamic Drainage Jar untersucht.

In den folgenden Abbildungen wird die Füllstoffretention jeweils in Prozenten der eingesetzten Füllstoffmenge angegeben, diese war bei allen Versuchen konstant (35 %  $\text{CaCO}_3$  bezogen auf otro Faserstoff). Die Messungen wurden bei einem Neutralsalzgehalt von 1,05 g/l Natriumchlorid durchgeführt, so dass eine Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht wurde. In den Diagrammen entsprechen die roten und die blauen Kurven den Retentionen durch die einzelnen Polymere. Die violette Kurve gibt die theoretische Retention ohne Wechselwirkung wieder. Sie errechnet sich aus der

Summe der für bestimmte Konzentrationen gemessenen Einzelretentionen (jeweils um den Nullwert der Retention ohne Additiv korrigiert) plus der Füllstoffretention ohne Additiv (siehe Gleichung 19).

$$R_c = (R_{Ac} - R_0) + (R_{Bc} - R_0) + R_0$$

Gleichung 19: Theoretische Retention ohne Wechselwirkungen

$R_c$  = Retention bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis der Additive

$R_0$  = Retention ohne Additiv

Liegt die gemessene Kurve höher als die theoretische, kann man von einem Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention sprechen. Haben die Kurven einen niedrigeren Verlauf als die theoretische, spricht man von einem Antagonismus.

Zunächst werden die Füllstoffretentionen der Systeme betrachtet, die in ihren Lösungen untereinander schon zur Flockenbildung führten. Das sind die kationischen Papieradditive in Kombination mit anionischen.

In der folgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Retentionsuntersuchungen unter Verwendung der Polymerkombination Percol 164 (kationisches Polyacrylamid) und Percol 155 (anionisches Polyacrylamid) aufgetragen:

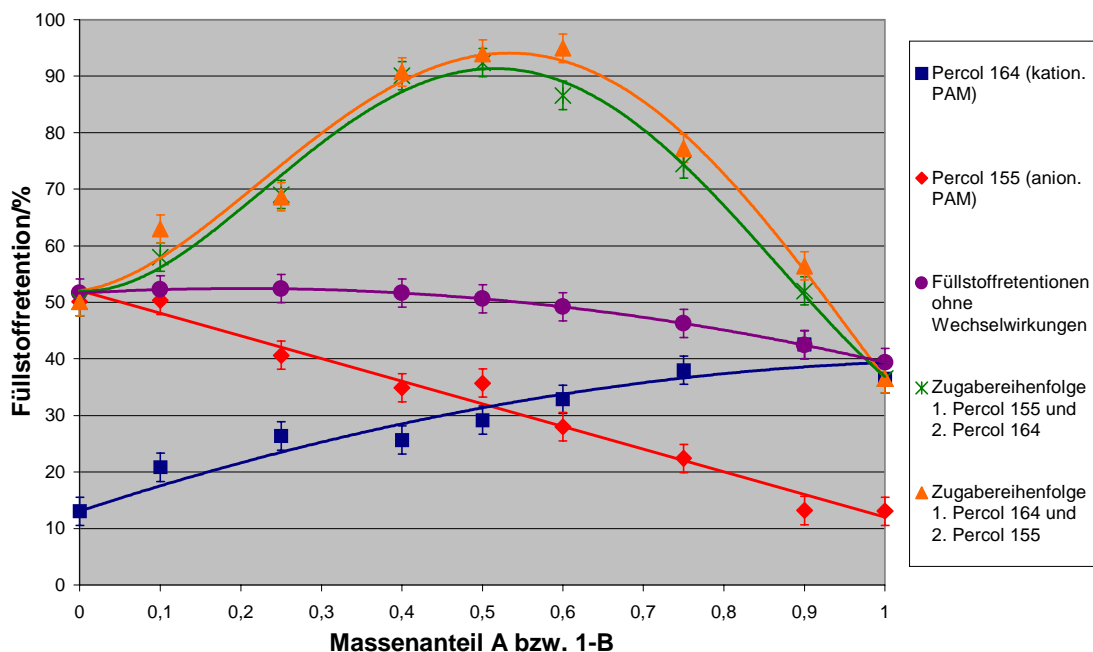


Abbildung 60: Füllstoffretention unter Verwendung von Percol 164 (kationisches Polyacrylamid, A) mit Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)

Es ist ein eindeutiger Synergismus hinsichtlich der Retention zu erkennen, der ziemlich unabhängig von der Zugabereihenfolge der Polymere ist. Werden diese beiden Stoffe gemeinsam eingesetzt, resultiert unter den angewandten Untersuchungsbedingungen eine nahezu vollständige Retention der Füllstoffe.

Ein ähnliches Bild zeigt sich in Abbildung 61. Auch hier ist ein eindeutiger Synergismus zu erkennen, der etwas schwächer ist, wenn zunächst das anionische Polymer zugegeben wird und danach das kationische. Jedoch liegen in beiden Kombinationen die Maxima ungefähr an der gleichen Stelle, d.h. bei demselben Massenanteil an kationischem Polyacrylamid. Im Unterschied zum vorherigen Diagramm wurde hier statt des Percols 164 das Percol 47 eingesetzt, welches weniger kationisch geladen ist und eine etwas niedrigere Molmasse als das Percol 164 besitzt.

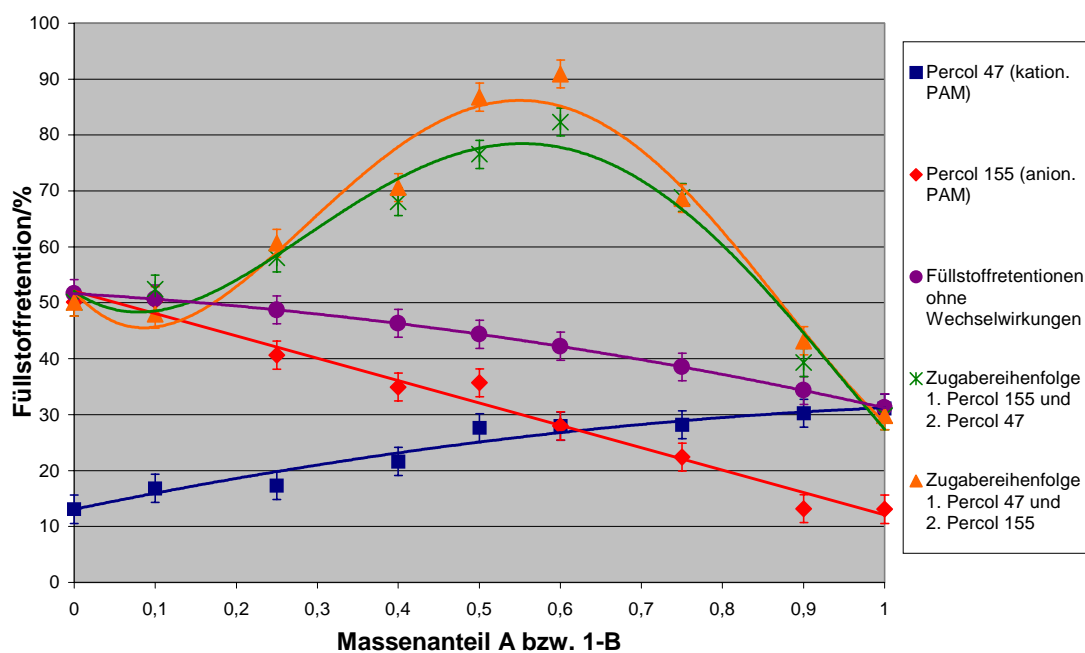


Abbildung 61: Füllstoffretention unter Verwendung von Percol 47 (kationisches Polyacrylamid, A) mit Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)

In Abbildung 62 und Abbildung 63 wird die Retention durch kationisches Polyacrylamid (Percol 164 und Percol 47) mit dem Polyacrylamid Percol 173 gezeigt. Das Percol 173 ist schwächer anionisch und besitzt eine niedrigere Molmasse als das Percol 155.

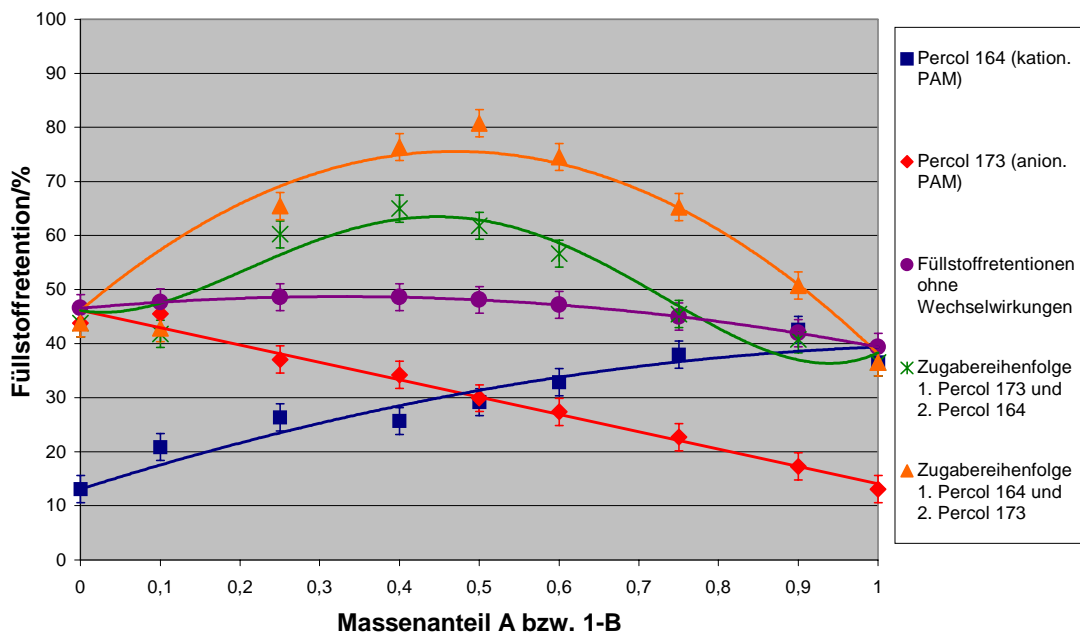


Abbildung 62: Füllstoffretention unter Verwendung von Percol 164 (kationisches Polyacrylamid, A) mit Percol 173 (anionisches Polyacrylamid, B)

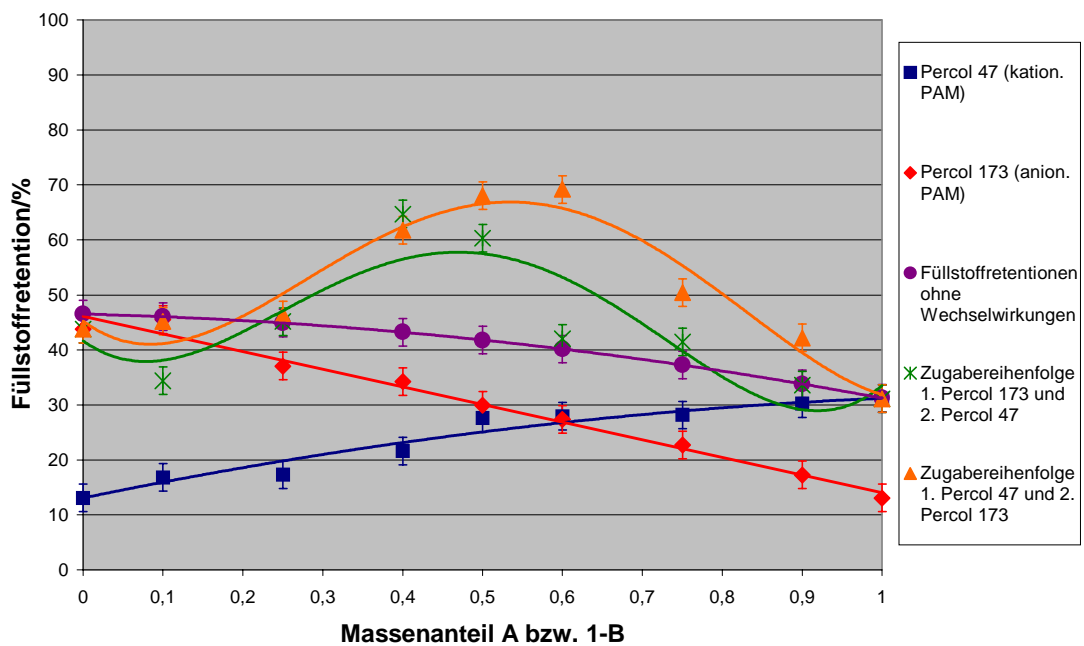


Abbildung 63: Füllstoffretention unter Verwendung von Percol 47 (kationisches Polyacrylamid, A) mit Percol 173 (anionisches Polyacrylamid, B)

Wird das weniger anionische Polyacrylamid Percol 173 mit dem Percol 164 kombiniert, ist die Füllstoffretention nicht mehr so hoch wie bei der Kombination des Percol 164 mit dem stärker anionischen Polyacrylamid Percol 155. Der Synergismus ist wesentlich stärker, wenn das kationische Polyacrylamid zuerst zugegeben wird, wie auch in Abbildung 63, wo die Füllstoffretention von Percol 173 und Percol 47 dargestellt.

In der Abbildung 64 und Abbildung 65 ist die Retention durch das Basocoll teilhydrolysiert (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) und Basocoll vollhydrolysiert (Polyvinylamin) mit dem anionischen Polyacrylamid Percol 155 aufgetragen. Auch hier sind eindeutige Synergismen zu erkennen. Diese sind stärker, wenn die kationische Komponente, das Basocoll teilhydrolysiert oder vollhydrolysiert, zuerst zugegeben wird.

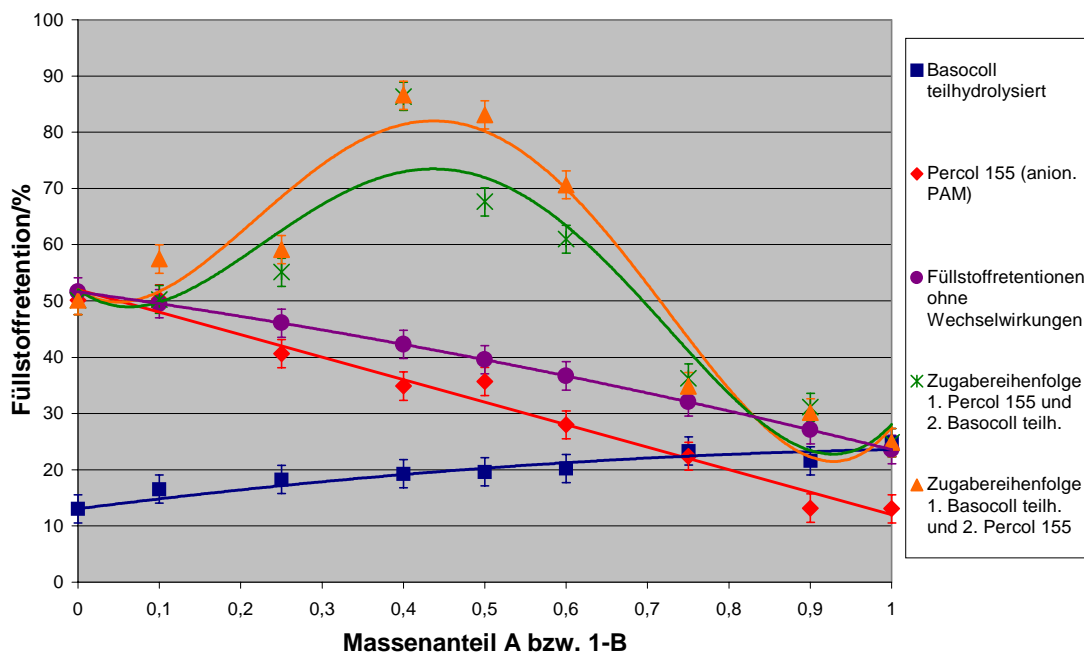


Abbildung 64: Füllstoffretention unter Verwendung von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer, A) und Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)

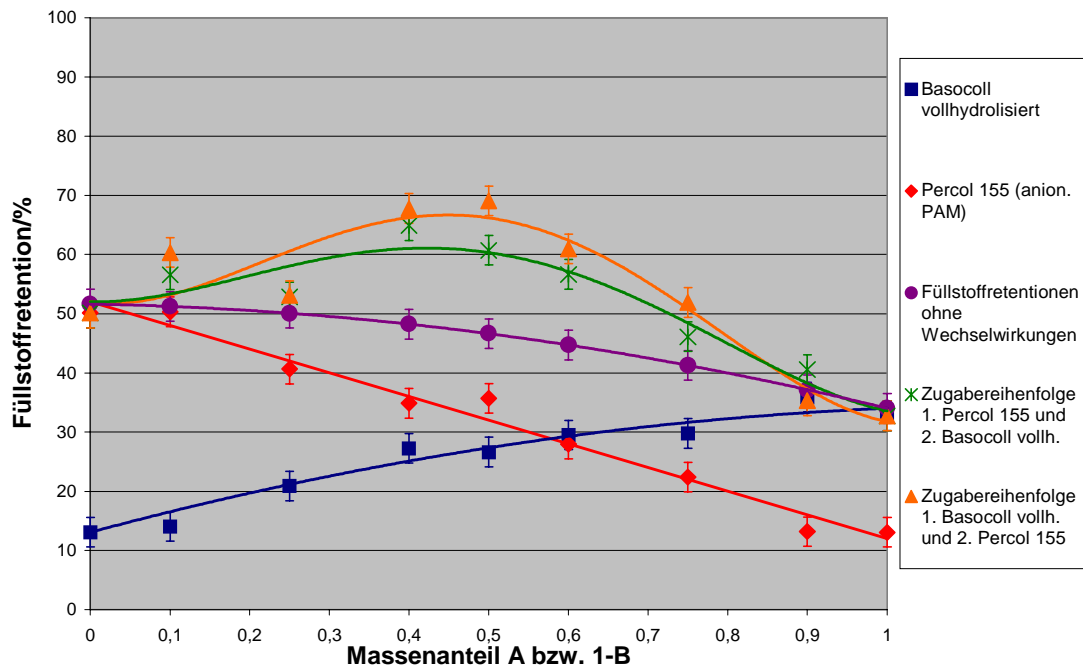


Abbildung 65: Füllstoffretention unter Verwendung von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin, A) mit Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)

In der Abbildung 66 und Abbildung 67 sind die Ergebnisse der Retention der beiden Basocolle mit dem Percol 173 (anionisches Polyacrylamid) gezeigt. Synergismen sind auch hier zu erkennen. Bei dieser Kombination ist keine Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge festzustellen.

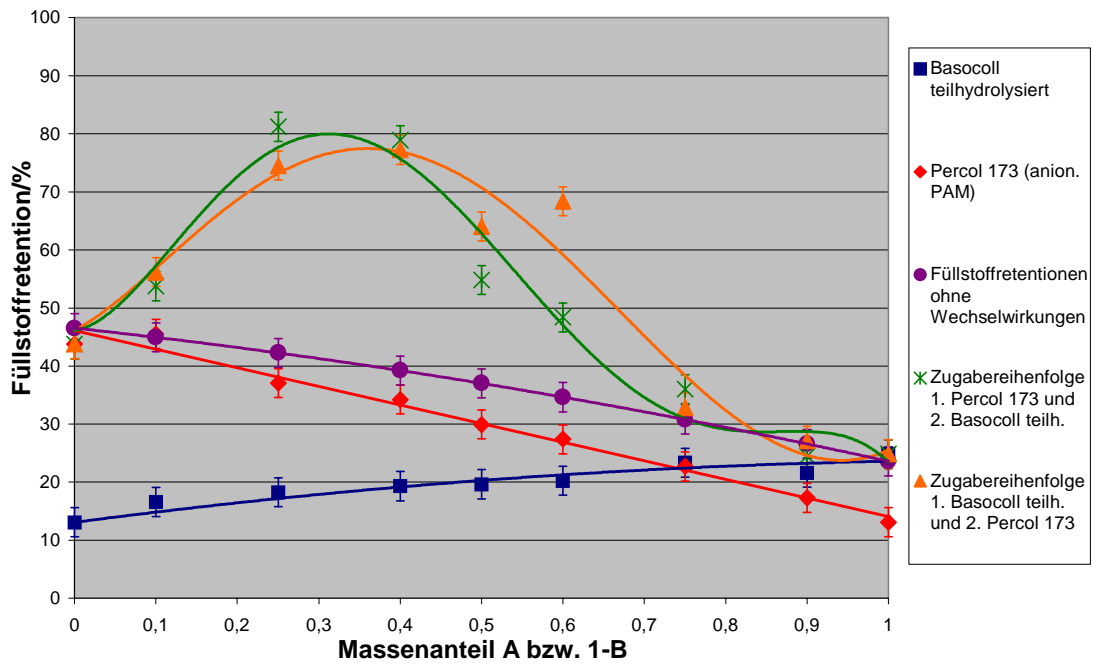


Abbildung 66: Füllstoffretention unter Verwendung von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer, A) mit Percol 173 (anionisches Polyacrylamid, B)

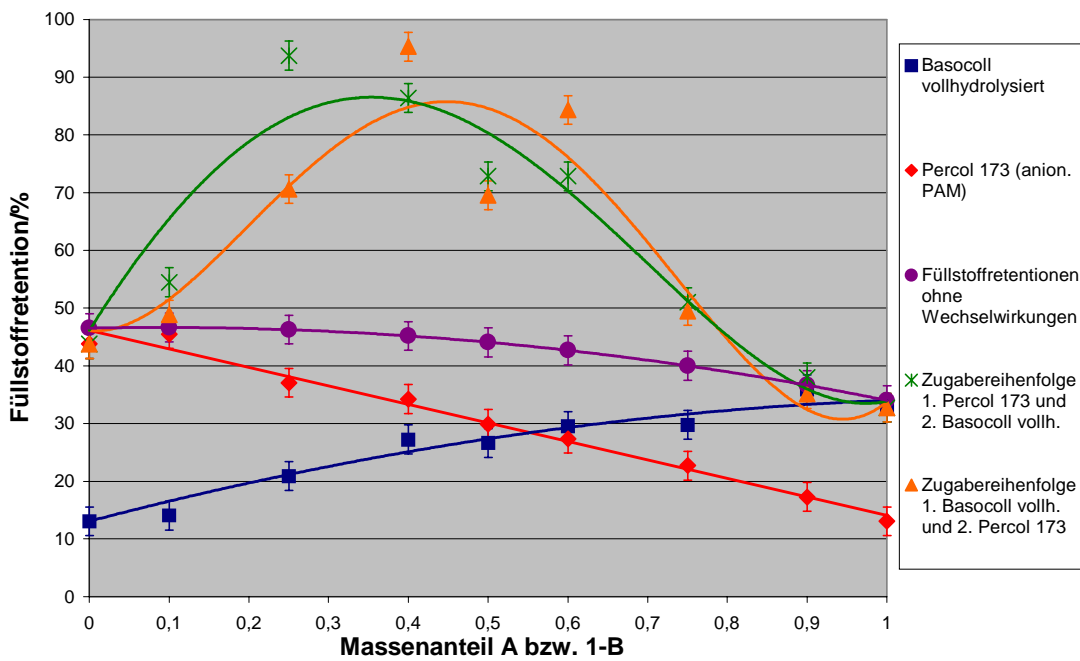


Abbildung 67: Füllstoffretention unter Verwendung von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin, A) mit Percol 173 (anionisches Polyacrylamid, B)

In den beiden Diagrammen in Abbildung 68 und Abbildung 69 sind die Füllstoffretentionen der beiden Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit dem Percol 155 (anionisches Polyacrylamid) dargestellt. Wie bei allen Kombinationen von kationischen mit anionischen Polymeren zeigen sich auch hier deutliche Synergismen in Bezug auf die Füllstoffretention.

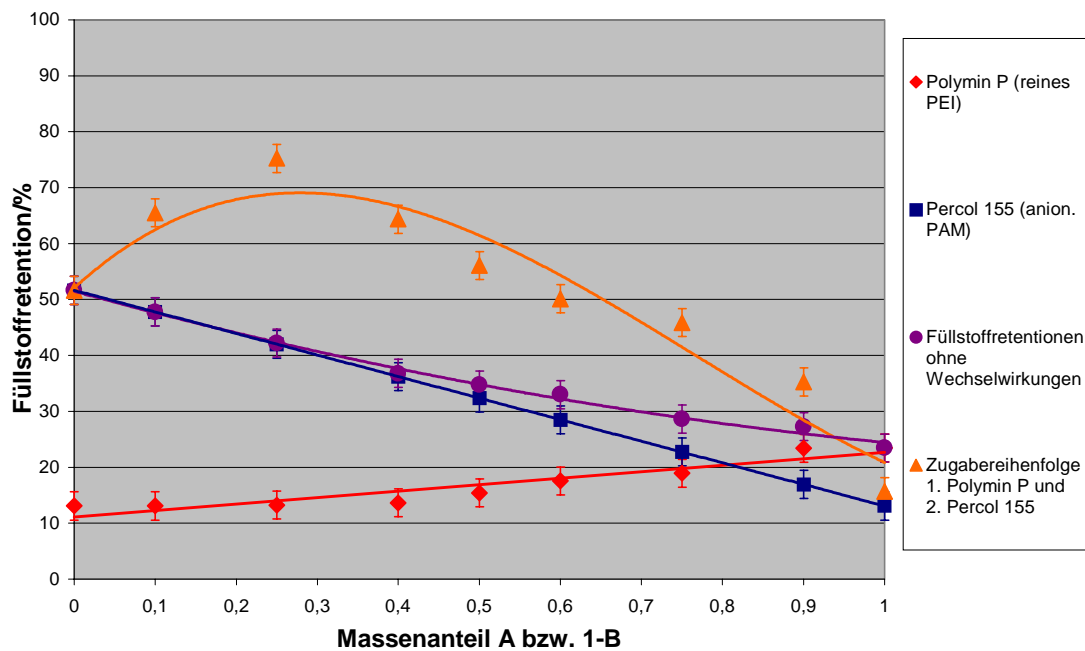


Abbildung 68: Füllstoffretention unter Verwendung von Polymin P (Polyethylenimin, A) mit Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)



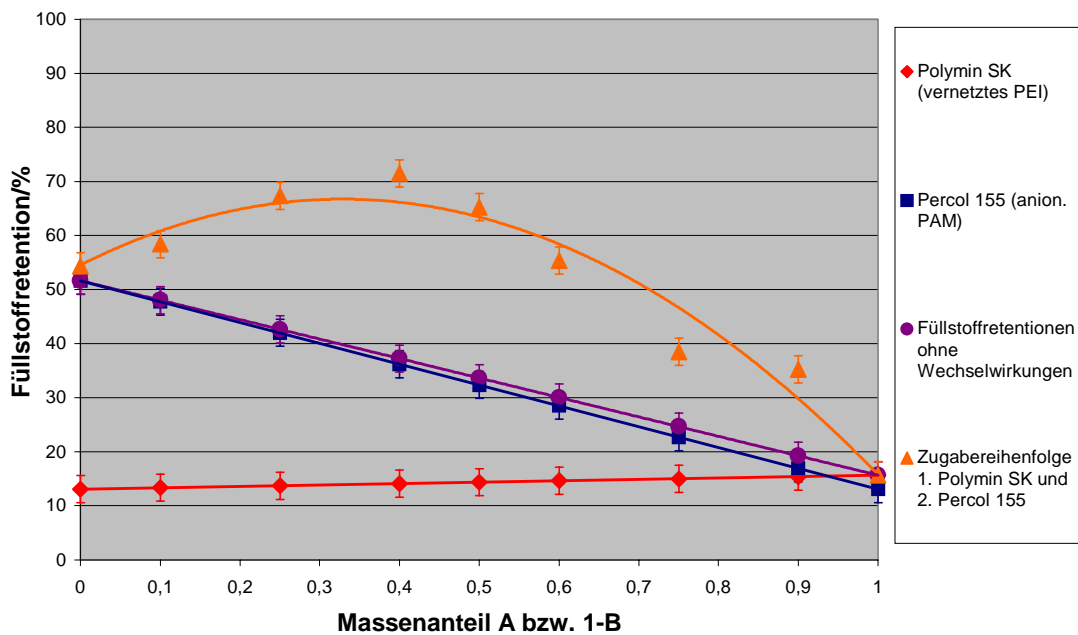


Abbildung 69: Füllstoffretention unter Verwendung von Polymin SK (kationisch modifiziertes Polyethylenimin, A) mit Percol 155 (anionisches Polyacrylamid, B)

In den nachfolgenden Abbildungen sind Kombinationen von verschiedenen kationischen Polymeren mit den nichtionischen Polymeren Polyethylenoxid und Percol 351 (Polyacrylamid) gezeigt. Die hier untersuchten Kombinationen zeigten entweder bei den Viskositätsuntersuchungen oder den Untersuchungen der Rayleigh-Lichtstreuung Wechselwirkungen.

Zunächst sind die Füllstoffretentionen von Basocoll vollhydrolysiert in Kombination mit dem Polyethylenoxid und reinem Polyacrylamid (Percol 351) gezeigt. Diese beiden System führten in ihren Lösungen nicht zu einer Flockung. In der Abbildung 70 sieht man am Kurvenverlauf, dass hier eher ein Antagonismus hinsichtlich der Retention besteht. Die experimentell ermittelten Kurven liegen unter der theoretisch für die additive Wirkung berechneten, die sich ergeben würde, wenn keine Wechselwirkungen zwischen den Polymeren bestehen.

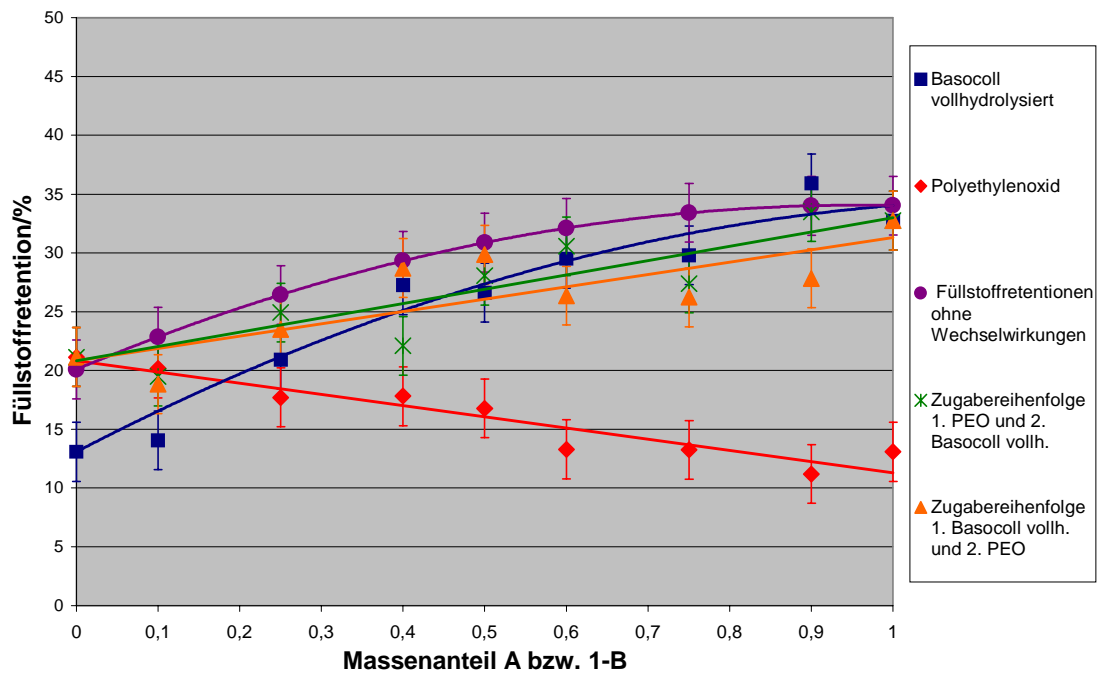


Abbildung 70: Füllstoffretention unter Verwendung durch vollhydrolysiertes Basocoll (Polyvinylformamid, A) und Polyethylenoxid (B) in Kombination

Auch in Abbildung 71 ist am Kurvenverlauf ein Antagonismus hinsichtlich der Retention zu sehen.

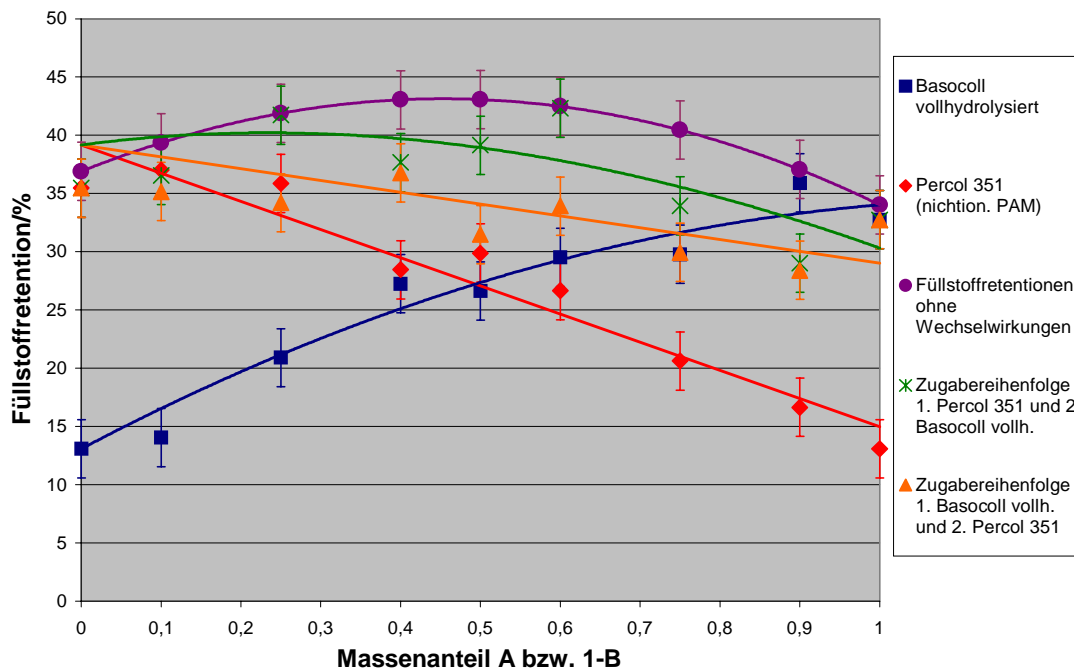


Abbildung 71: Füllstoffretention unter Verwendung von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin, A) und Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid, B)

Diese Ergebnisse zeigen, dass die bei den vorherigen Untersuchungen ohne Füllstoff gefundenen Wechselwirkungen nicht zu einem Synergismus bei der Füllstoffretention führen. Der dagegen gefundene Antagonismus lässt auf einen besonderen Mechanismus schließen. Es ist zu erwarten, dass das kationische Polymer bevorzugt an die Füllstoffteilchen adsorbiert wird, aber durch das locker assoziierte neutrale Polymer daran gehindert wird, feste Brücken zu benachbarten Füllstoffpartikeln auszubilden. Das neutrale Polymer wirkt hier wie ein Schutzkolloid.

In den nächsten Abbildungen sind die Ergebnisse dargestellt, in denen das Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) als Retentionsmittel kombiniert wurde. Hier sind weder Synergismen noch Antagonismen hinsichtlich der Füllstoffretention zu erkennen.

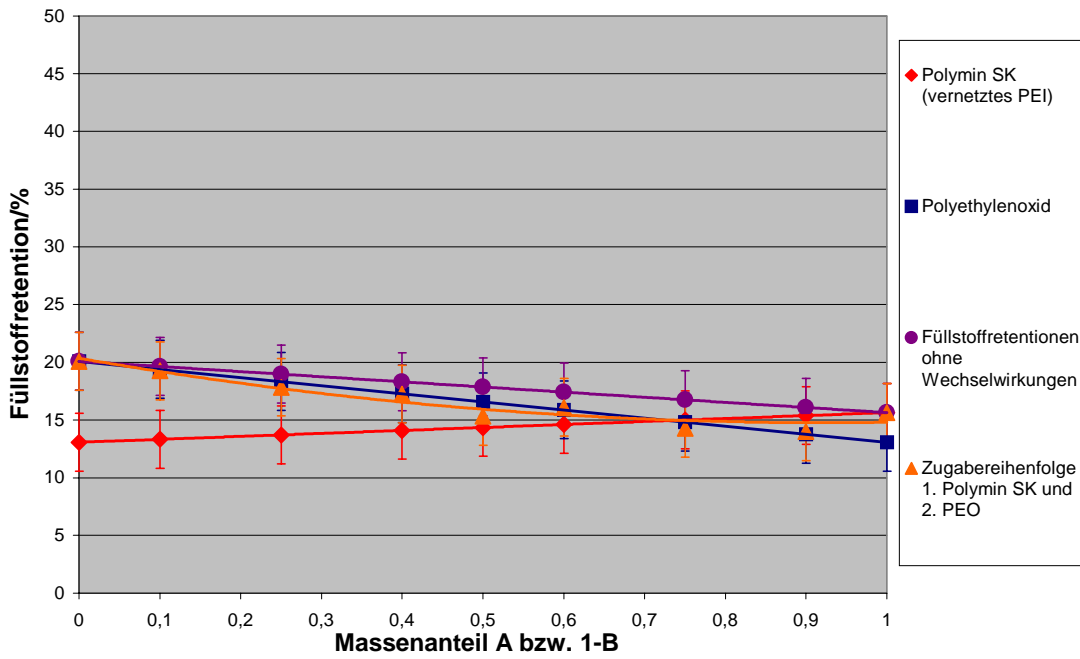


Abbildung 72: Füllstoffretention unter Verwendung von Polyimin SK (modifiziertes Polyethylenimin, A) mit Polyethylenoxid (B)

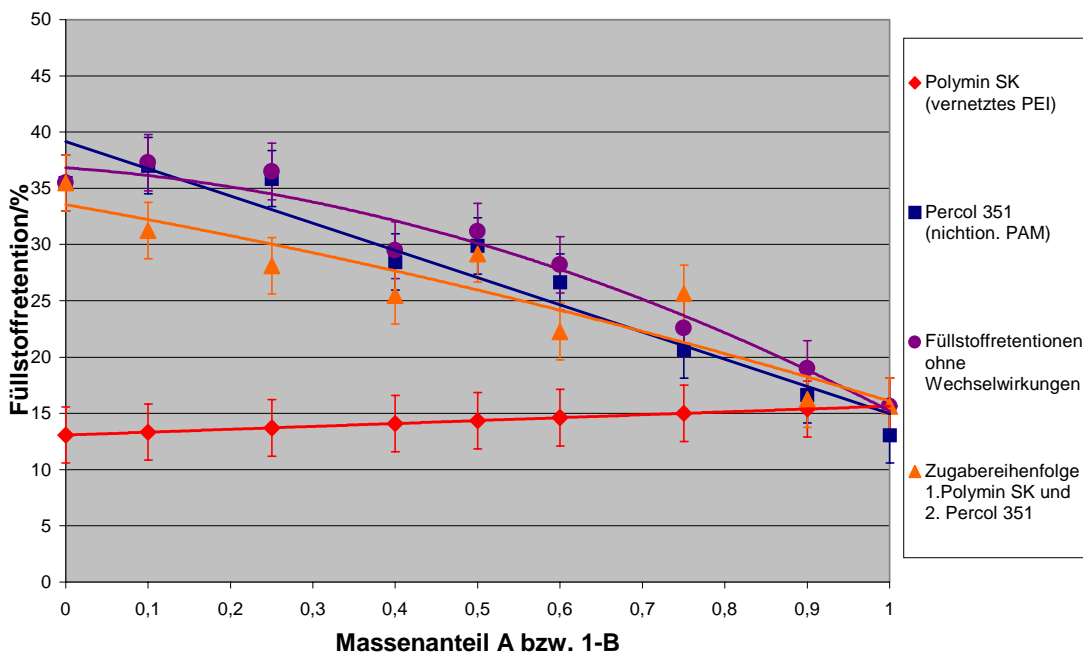


Abbildung 73: Füllstoffretention unter Verwendung von Polyimin SK (modifiziertes Polyethylenimin, A) mit Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid, B)

In den nachfolgenden Abbildungen sind Kombinationen von verschiedenen kationischen Polymeren untereinander gezeigt, die bei den vorherigen Untersuchungen Wechselwirkungen zeigten. Dies sind die Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit den kationischen Polyacrylamiden (Percol 47 und Percol 164).

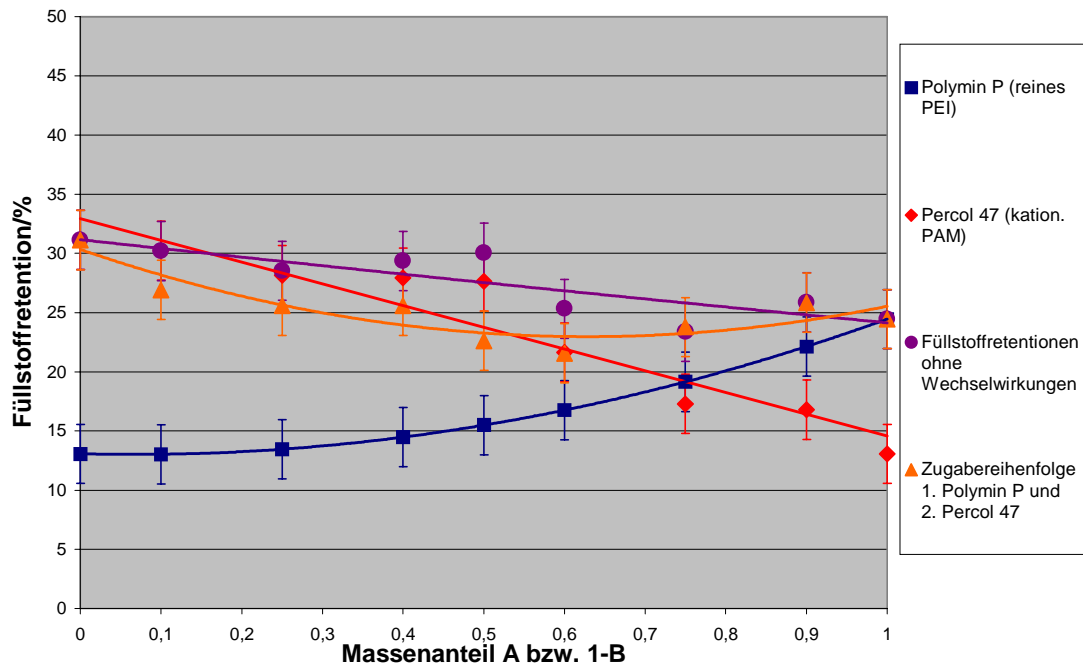


Abbildung 74: Füllstoffretention unter Verwendung von Polymin P (Polyethylenimin, A) mit Percol 47 (kationisches Polyacrylamid, B)

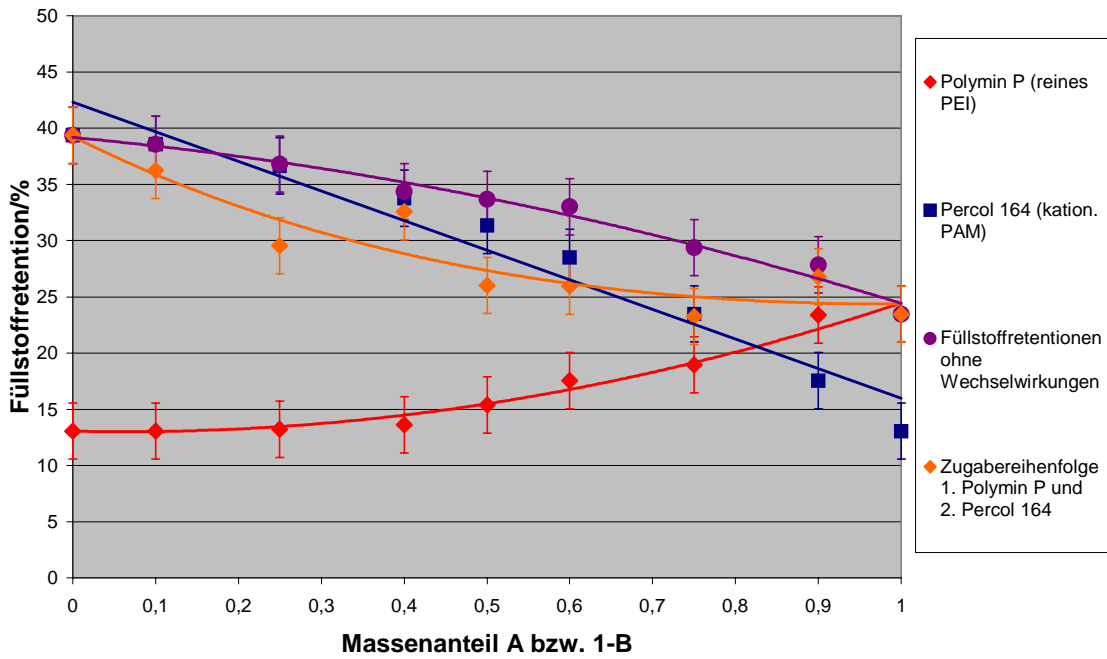


Abbildung 75: Füllstoffretention unter Verwendung von Polymin P (Polyethylenimin, A) mit Percol 164 (kationisches Polyacrylamid, B)

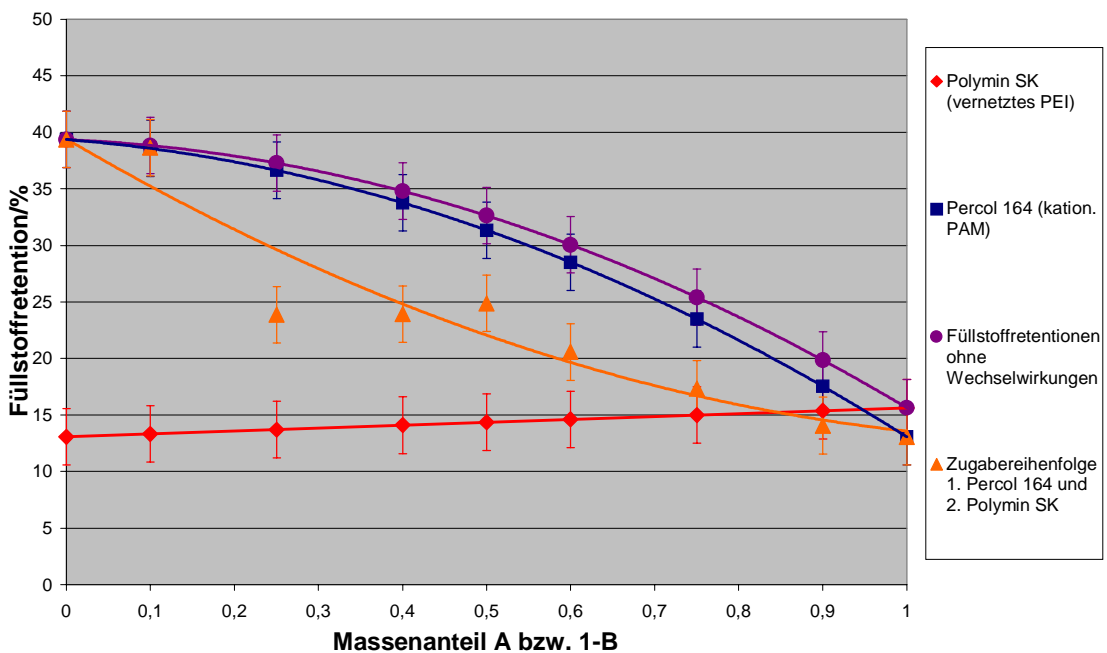


Abbildung 76: Füllstoffretention unter Verwendung von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin, A) mit Percol 164 (kationisches Polyacrylamid, B)

Es sind bei keiner der Papierzusatzstoffkombinationen von kationischen Polymeren untereinander Synergismen bezüglich der Füllstoffretention festzustellen. Die normalerweise verbrückend wirkenden kationischen Polymeren wirken nach einem vergleichbaren Mechanismus und können daher auch nicht zu einem Synergismus oder Antagonismus miteinander führen. Solche Effekte können offensichtlich nur auftreten, wenn die einzelnen beteiligten Polymeren nach einem verschiedenen Mechanismus wirken, so dass in Kombination ein neuer komplexerer Wirkungsmechanismus auftritt.

### **3.4.1 Zusammenfassung der Füllstoffretention**

Von den Kombinationen, die einen Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention zeigten, wurden die Lage der Maxima und wie bei den Viskositätsmessungen, ein Wechselwirkungsfaktor bestimmt, der aussagt, wie weit die Werte von den berechneten Retentionen ohne Wechselwirkungen entfernt liegen.

$$WWF_R = \frac{Ret_{gemessen}}{Ret_A \cdot m_A + Ret_B \cdot m_B}$$

*Gleichung 20: Berechnung des Wechselwirkungsfaktors in % bei der Füllstoffretention*

*WWF<sub>R</sub> = Wechselwirkungsfaktor der Retentionsuntersuchung*

*Ret<sub>A</sub>; Ret<sub>B</sub> = Retention Polymer A bzw. B*

*Ret<sub>gemessen</sub> = Retention der eingesetzten Polymerkombination*

*m<sub>A</sub>; m<sub>B</sub> = Massenanteil Stoff A bzw. B*

Die Tabelle 15 gibt eine Übersicht über die errechneten Werte der Wechselwirkungsfaktoren und der Massenanteile an kationischem Polymer am Punkt der Ladungsneutralität.

Tabelle 15: Wechselwirkungsfaktoren am Maximum der Füllstoffretention und Lage der Maxima am Massenanteil kationisches Polymer

1. Polymer	2. Polymer	Lage des Maximums	Punkt der Ladungsneutralität	Wechselwirkungsfaktor in % am Maximum
Percol 164	Percol 155	0,54	0,46	188
Percol 155	Percol 164	0,54	0,46	180
Percol 164	Percol 173	0,48	0,24	158
Percol 173	Percol 164	0,48	0,24	133
Percol 47	Percol 173	0,52	0,36	160
Percol 173	Percol 47	0,48	0,36	135
Percol 47	Percol 155	0,52	0,61	202
Percol 155	Percol 47	0,55	0,61	177
Polymin P	Percol 155	0,30	0,48	175
Polymin SK	Percol 155	0,40	0,21	179
Basocoll teilh.	Percol 173	0,38	0,52	191
Percol 173	Basocoll teilh.	0,32	0,52	195
Basocoll teilh.	Percol 155	0,45	0,74	195
Percol 155	Basocoll teilh.	0,45	0,74	176
Basocoll vollh.	Percol 173	0,45	0,37	191
Percol 173	Basocoll vollh.	0,35	0,37	189
Basocoll vollh.	Percol 155	0,45	0,61	143
Percol 155	Basocoll vollh.	0,45	0,61	129

Bei den Kombinationen von kationischen mit anionischen Polyacrylamid-Typen ist der Synergismus meistens am stärksten, wenn sich die Polymere in einem Mengenverhältnis von ca. 1:1 befinden und nicht am Punkt der Ladungsneutralität, was man aus der Tabelle 15, in der die Lage der Maxima den Ladungs-



neutralitätspunkten gegenübergestellt ist, entnehmen kann. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Molmassen entspricht das ungefähr einem molaren Verhältnis von 1:1. Dies gilt auch für die Kombinationen der Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit dem anionischen Polyacrylamid Percol 155.

Die Kombinationen der kationischen Basocolle (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und Polyvinylamin) mit den anionischen Polyacrylamid-Typen zeigen Synergismen, deren Maxima ebenfalls unabhängig von den Ladungsneutralitätspunkten sind. Betrachtet man in diesen Fällen die Mengenverhältnisse der Moleküle untereinander, so stellt man fest, dass die kationischen Polymere am Maximum der Füllstoffretention immer im Überschuss vorliegen. Doch es darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass die kationischen Basocolle im Vergleich zu den anionischen Polyacrylamiden nur ein Zwanzigstel der Molmasse besitzen.

Betrachtet man die molare Zusammensetzung der Polymermischung bei der das Retentionsmaximum erreicht wird so findet man, dass dieses vom Molmassenverhältnis der beiden eingesetzten Polymeren in der in gezeigten Weise abhängt. Um eine maximale Wirkung zu erreichen braucht man um so mehr von einer Komponente, je geringer deren Molmasse ist. Dies ist unabhängig vom Ladungsverhältnis, so lange die beteiligten Polymeren gegennamig geladen sind.

Die Ladungsdifferenz spielt nur im Hinblick auf die Scherstabilität der wirksamen Assoziate eine wichtige Rolle.

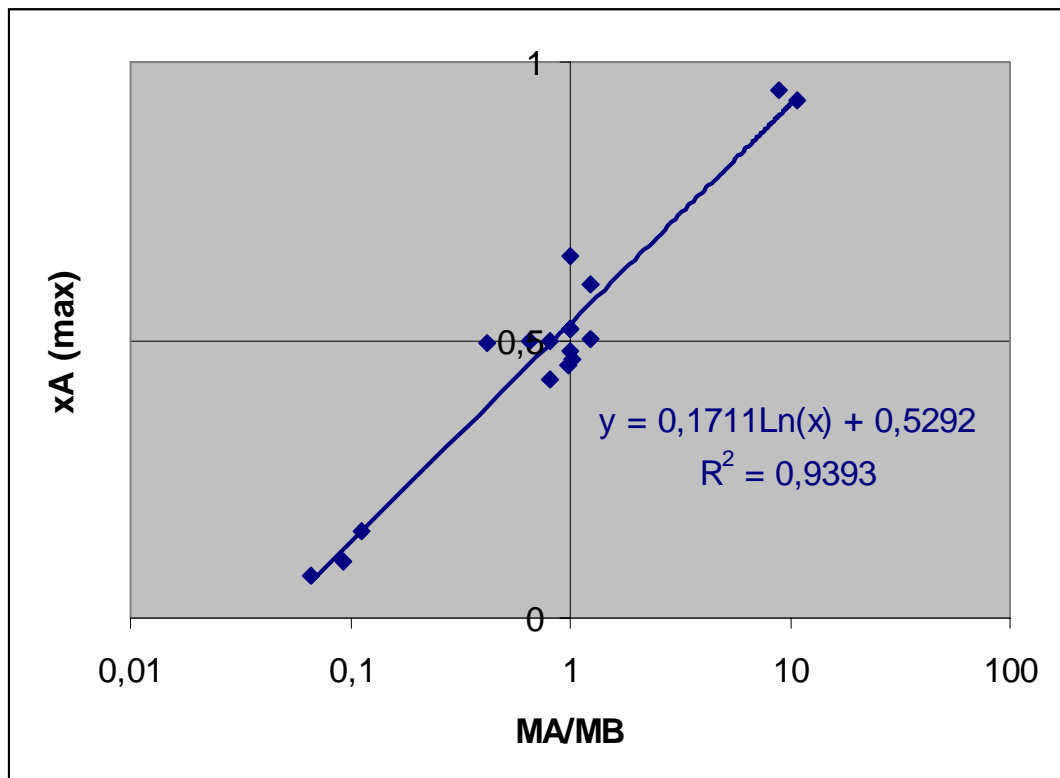


Abbildung 77: Abhängigkeit des Retentionsmaximums vom Molverhältnis der synergistisch wirkenden Polymeren als Funktion von deren Molmassenverhältnis ( $x_A$  = Molenbruch des zuerst eingesetzten Polymeren,  $M_A$  bzw.  $M_B$  = Molmassen der Polymeren)

Zusammenfassend kann man sagen, dass die gegensätzlich geladenen Polymere, die in ihren Lösungen miteinander flocken, alle zu einem Synergismus bei der Füllstoffretention führten. Die Polymere, die in ihren Lösungen in Abwesenheit von Füllstoff starke Wechselwirkungen zeigten, aber nicht miteinander in Lösung flockten, führten aber zu keinen solcher Synergismen hinsichtlich der Füllstoffretention. Offensichtlich reicht die Bildung einfacher Molekülassoziate nicht aus, um die Retentionswirkung gegenüber Füllstoffteilchen zu verstärken. Dazu sind nur echte Polymerflocken in der Lage, die durch starke ionische Wechselwirkungen gebildet werden.

Allgemein ist zu erkennen, dass die Füllstoffretentionen unter den gewählten Laborbedingungen ziemlich unabhängig von der Zugabereihenfolge der Polymere sind. Es ist nur eine geringe Tendenz zu erkennen, dass der Synergismus ein wenig stärker ausgeprägt ist, wenn die kationische Komponente zuerst zugegeben wird. Die

Wechselwirkung ist abhängig von der Ladungsdifferenz der beiden Stoffe. Je größer die Ladungsdifferenzen, desto größer ist der Synergismus bei der Retention.

Aus diesen Untersuchungsergebnissen kann ein Modell für die Füllstoffretention abgeleitet werden, das sich von den in der Literatur bisher bekannten, bereits in Kapitel 2.5 erläuterten Modellen deutlich unterscheidet.

Das Modell postuliert die Bildung von Molekülassoziaten, wie sie in Abbildung 78 schematisch dargestellt sind.

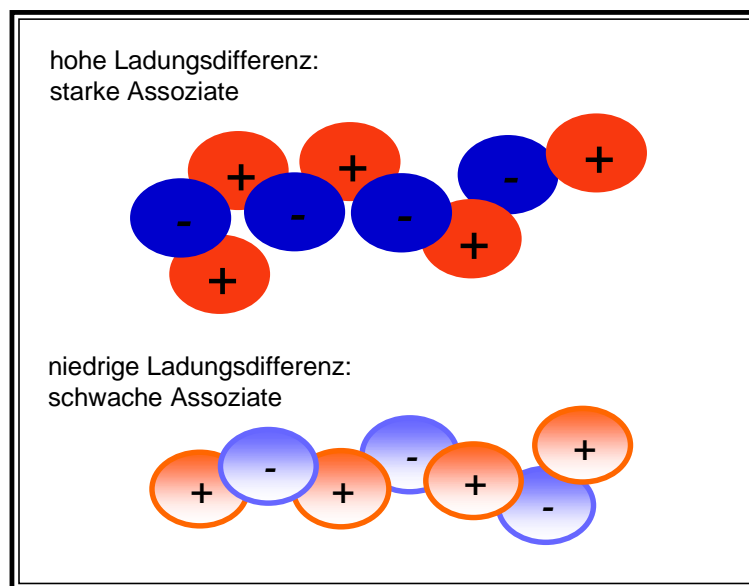


Abbildung 78: Modell der Assoziatbildung zwischen kationischen und anionischen Polymeren mit gleichen räumlichen Ausdehnungen

Solche Assoziate könnten für den Synergismus zwischen den gegennamig geladenen Polyacrylamiden, der bei den Retentionsuntersuchungen gefunden wurde, verantwortlich sein. Die Assoziate flocken normalerweise in Abwesenheit von Füllstoff aus. In Gegenwart von Füllstoff muss man davon ausgehen, dass sich große Flocken bilden, die auch Füllstoffpartikel einschließen. Diese Flocken werden dann an den Fasern des sich bildenden Papiervlieses fixiert.

Bei diesem aus den Untersuchungen abgeleiteten Modell ergeben die Moleküle eine Kette, bei der sich die gegennamig geladenen Molekülknäuel aneinanderreihen. Natürlich können dabei auch Verzweigungen entstehen. Damit man optimale Assoziate erhält, müssen sich die Moleküle jedoch immer in einem ungefähren Mengenverhältnis von 1:1 befinden und ungefähr gleiche räumliche Ausdehnungen

(Streumassenradien) besitzen.

Diese Assoziate haben eine wesentlich größere Ausdehnung als einzelne Moleküle und sind daher wahrscheinlich eher in der Lage nach dem sogenannten „Brückenmechanismus“ zu wirken. Man kann sich nun die gebildete Flocke wie in der Abbildung 79 dargestellt vorstellen.

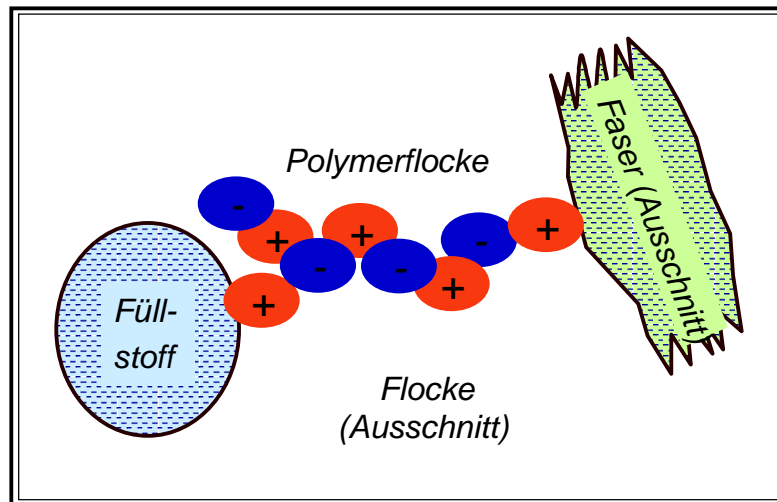


Abbildung 79: Ausschnitt einer gebildeten Flocke mit einer Polymerflocke, deren gegennamig geladene Polymere gleiche räumliche Ausdehnungen besitzen (Darstellung nicht maßstäblich)

Dieses Modell kann nicht direkt auf die Wechselwirkungen der Basocolle, Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und Polyvinylamin, mit den anionischen Polyacrylamiden übertragen werden, da in diesen Fällen die räumlichen Ausdehnungen der Moleküle aufgrund sehr unterschiedlicher Molmassen nicht vergleichbar sind (siehe Tabelle 4). Hier muss ein modifiziertes Modell aufgestellt werden, welches die unterschiedlichen Radien der Molekülknäuel berücksichtigt. Dies wurde in Abbildung 80 versucht.

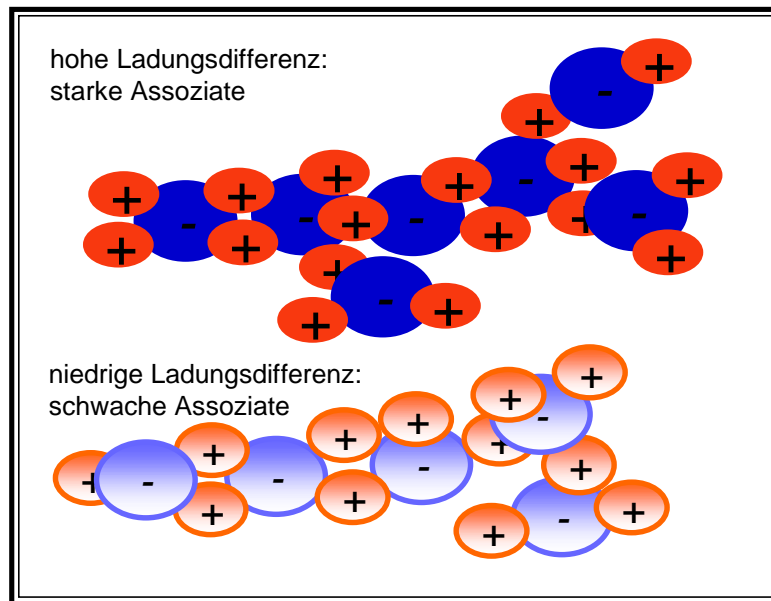


Abbildung 80: Modell der Assoziatbildung zwischen kationischen und anionischen Polymeren mit unterschiedlichen räumlichen Ausdehnungen

Legt man den gefundenen Synergismen zwischen den Polymeren mit unterschiedlichen Molmassenverhältnissen dieses Modell zugrunde, dann kann man die Lage der Retentionsmaxima verstehen. Diese liegen bei geringeren Werten des Massenanteils der kationischen Komponente als 0,5, besitzen allerdings aber eine viel niedrigere Molmasse als die anionische. Das heißt, dass die kationischen Polymere, wenn man das Molverhältnis der Polymere betrachtet, immer im Überschuss vorliegen. Die gebildete Flocke sieht dann aus wie in der Abbildung 81 dargestellt.

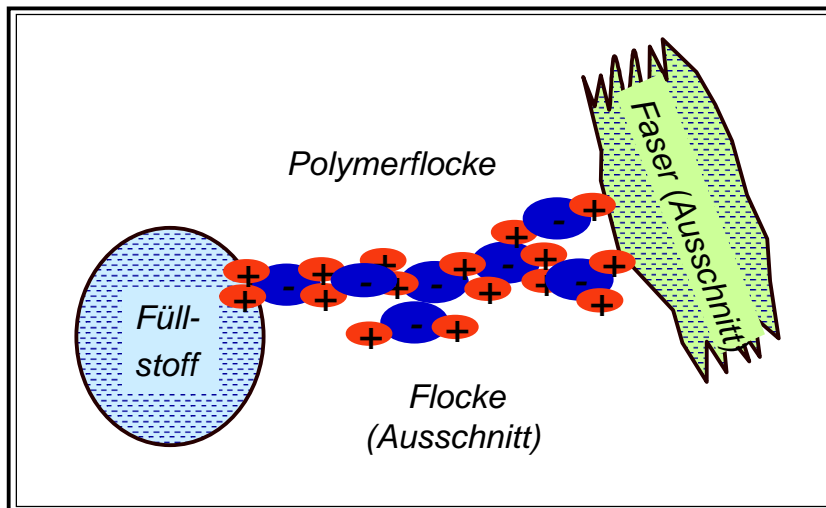


Abbildung 81: Schematischer Ausschnitt einer gebildeten Flocke mit einer Polymerflocke, deren gegennamig geladene Polymere unterschiedliche räumliche Ausdehnungen besitzen (Darstellung nicht maßstäblich)

Die Polymerkombinationen, die zwar Wechselwirkungen gezeigt haben, aber nicht in ihren Lösungen zu einer makroskopisch sichtbaren Flockenbildung untereinander geführt haben, haben auch keine Synergismen sondern vielmehr schwache Antagonismen hinsichtlich der Füllstoffretention gezeigt. Offensichtlich sind die in der Abbildung 78 und Abbildung 80 postulierten Polymerflocken notwendig, um einen Synergismus bei der Füllstoffretention zu erreichen. Eine lockere Assoziatbildung scheint nicht auszureichen, die Wirkung in Richtung höherer Retentionen der einzelnen Papieradditive zu verstärken. Um die postulierten Mechanismen genauer zu betrachten wurden mit den schon untersuchten Polymerkombinationen als Papieradditive Laborblätter hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 3.5 vorgestellt und interpretiert.

Der dagegen gefundene Antagonismus zwischen den kationischen und nichtionischen Verbindungen, die in ihren Lösungen Wechselwirkungen gezeigt haben, lässt auf einen besonderen Mechanismus schließen. Es ist zu erwarten, dass das kationische Polymer bevorzugt an die Füllstoffteilchen adsorbiert wird, aber durch das locker assoziierte neutrale Polymer daran gehindert wird, feste Brücken zu benachbarten Füllstoffpartikeln auszubilden. Das neutrale Polymer wirkt hier wie ein Schutzkolloid.

### **3.5 Blatteigenschaften der gebildeten Laborblätter**

Die besondere Art der Anbindung der Füllstoffe in kombinierten Retentionssystemen hat auch einen Einfluss auf die Eigenschaften des gebildeten Papiers. Es ist nicht nur notwendig die Füllstoffretention zu untersuchen, sondern auch deren Auswirkungen auf die Blatteigenschaften. Für die Papiereigenschaften ist nicht nur die Menge an reteniertem Füllstoff im Blatt maßgeblich, sondern auch in welcher Form er an die Fasern gebunden wird.

Zur Untersuchung der Blatteigenschaften wurden Laborblätter gebildet und verschiedene Polymerkombinationen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Blatteigenschaften untersucht. Hierbei wurden die Polymerkombinationen, die auch im Dynamic Drainage Jar im Hinblick auf die Füllstoffretention untersucht wurden, eingesetzt. Da im Dynamic Drainage Jar bei Polymerkombinationen, die miteinander zur Flockenbildung führen, Synergismen bei der Retention gefunden wurden, sind zu den Untersuchungen der Blatteigenschaften weitere Kombinationen, die miteinander zur Flockung führten, eingesetzt worden. Aber auch die Polymeradditivkombinationen, die bei den Viskositätsuntersuchungen Wechselwirkungen untereinander zeigten, wurden in Bezug auf ihren Einfluss auf die Blatteigenschaften betrachtet. Die Blattbildung eines Laborblattes erfolgt unter Schereinfluss, deshalb ist es wichtig den Einfluß der Wechselwirkungen der Polymerlösungen zu betrachten, die unter Scherung beobachtet wurden, d.h. bei den Viskositätsmessungen.

In diesem Kapitel werden zunächst alle Ergebnisse der Blatteigenschaften gezeigt, danach zusammengefasst.

#### **3.5.1 Weißgrad**

In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Weißgrade der untersuchten Laborblätter dargestellt. Der Weißgrad hängt stark vom Füllstoffgehalt ab. Der eingesetzte Faserstoff besitzt einen Weißgrad von 82,4 % und der Füllstoff von 93 %.

In Abbildung 82 sind die Weißgrade der Laborblätter bei Einsatz von kationischen Polyacrylamid-Typen mit anionischen Polyacrylamid-Typen in Kombination als Papieradditive aufgetragen.

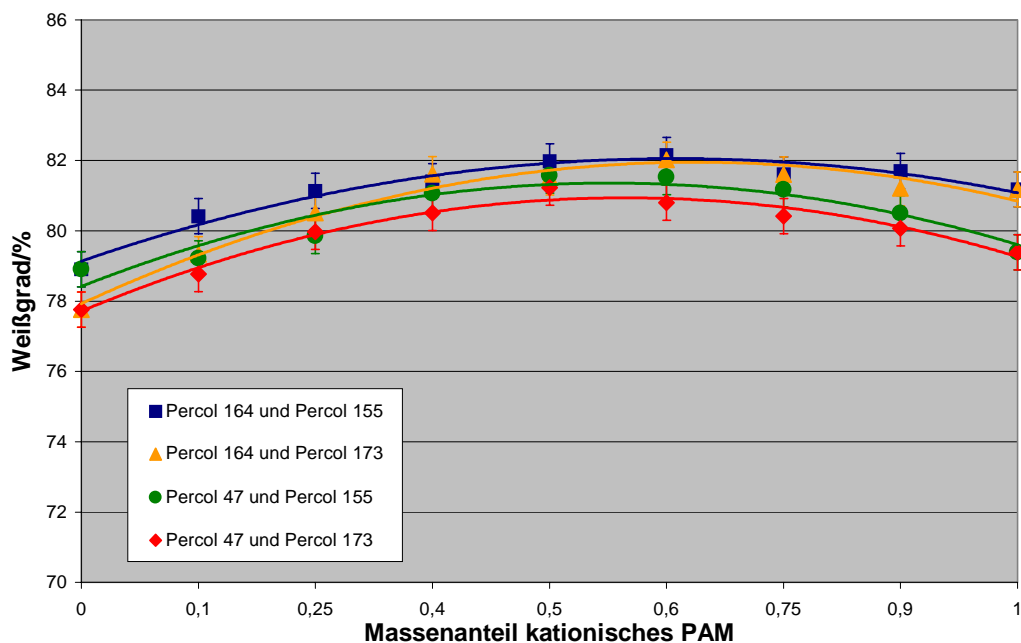


Abbildung 82: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von kationischen und anionischen Polyacrylamiden

In diesem Diagramm werden die Synergismen, die hinsichtlich der Füllstoffretention gefunden wurden, tendenziell bestätigt. Die höchsten Werte werden bei den Kombinationen bei einem Massenanteil an kationischem Polyacrylamid von 0,5 bis 0,6 gefunden. Dies deckt sich in etwa mit den Werten der Maxima bei der Bestimmung der Füllstoffretention. Die Erhöhung der Weißgrade ist nicht gerade dramatisch, doch man muss sich überlegen, dass in der Papierindustrie jeder einzelne Punkt an Weißgraderhöhung wichtig ist. Die Synergismen sind alle gleich stark bzw. zeigen alle den gleichen Kurvenverlauf. Den höchsten Weißgrad zeigt die Kombination des hochmolekularen hochkationischen Percol 164 mit dem hochmolekularen hochanionischen Percol 155. Dies liegt auch daran, dass die einzelnen Polymere beide schon zu einer höheren Retention führen als die beiden anderen Polyacrylamid-Typen Percol 47 und Percol 173. Die niedrigsten Werte wurden bei dem niedermolekularen schwach kationischen Percol 47 mit dem niedermolekularen schwach anionischen Percol 173 gefunden.



In Abbildung 83 sind die Weißgrade der untersuchten Laborblätter unter Verwendung von Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer (Basocoll teilhydrolysiert) und Polyvinylamin (Basocoll vollhydrolysiert) mit anionischen Polyacrylamiden gezeigt.

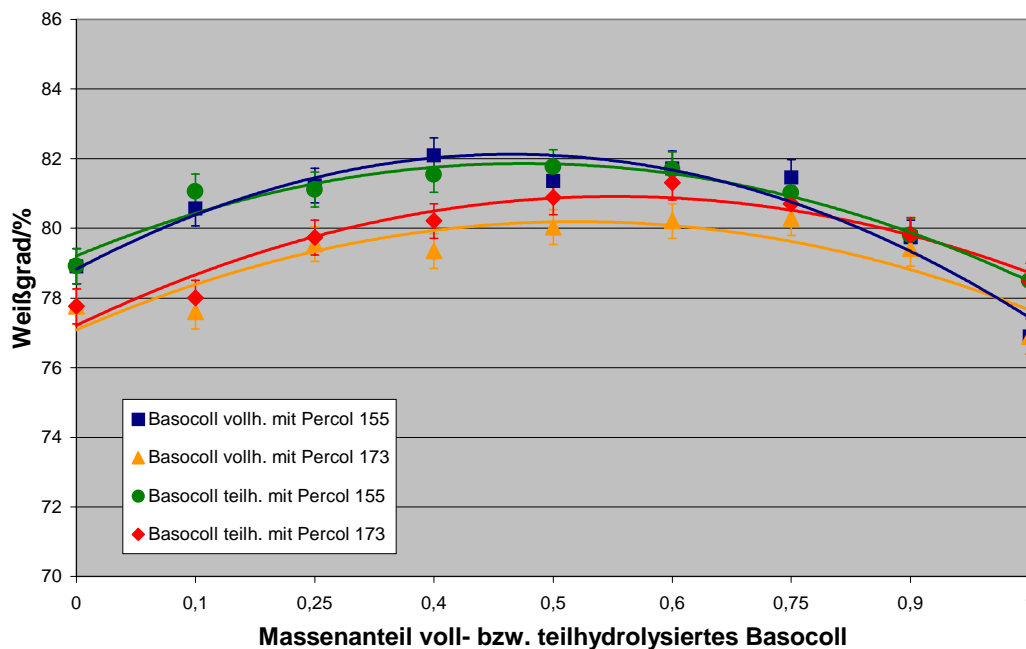


Abbildung 83: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von Polyethylenimininen und anionischen Polyacrylamiden

Auch in der Abbildung 83 sind die bei der Füllstoffretention gefundenen Synergismen wiederzufinden. Die beste Wirkung zeigen auch hier die Kombinationen mit dem hochmolekularen stark anionischen Polyacrylamid Percol 155. Wird Percol 155 eingesetzt, liegen die Maxima bei 0,45 wie auch bei den Retentionsuntersuchungen. Bei den Messungen der Weißgrade der Kombinationen mit dem Percol 173, welches niedriger molekular und schwächer anionisch ist als das Percol 155, wurden hier in Bezug auf die Lage der Maxima andere Werte als bei den Dynamic-Drainage-Jar-Untersuchungen gefunden. Hier sind die Maxima etwas nach rechts in Richtung eines höheren Massenanteils an der kationischen Komponente hin verschoben.

In Abbildung 84 und Abbildung 85 sind die Weißgrade der Laborblätter, bei denen Polyethylenimin mit den kationischen und anionischen Polyacrylamid-Typen in Kombination als Hilfsmittel zugegeben wurde, dargestellt.

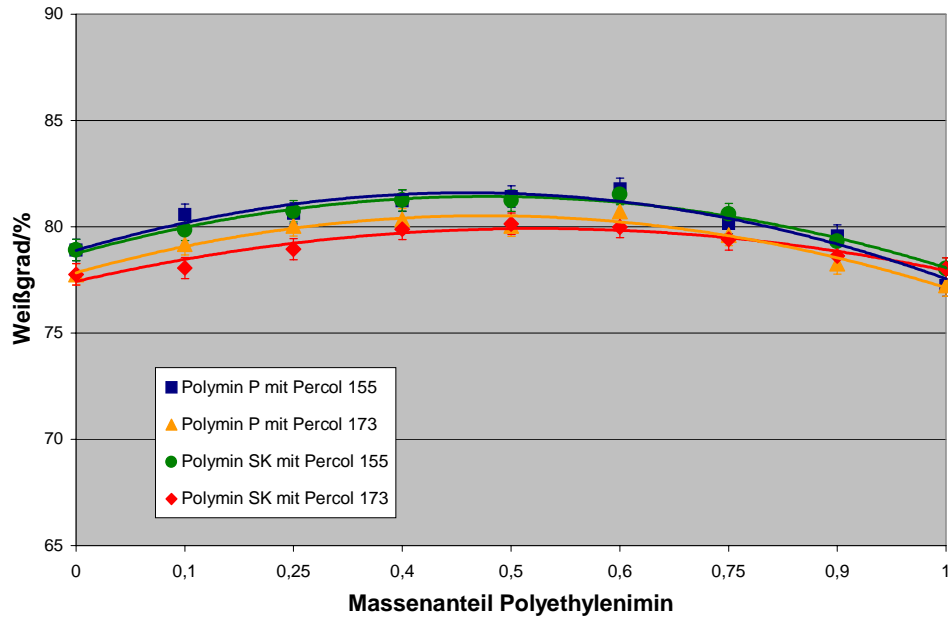


Abbildung 84: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von Polyethylenimin und anionischen Polyacrylamiden

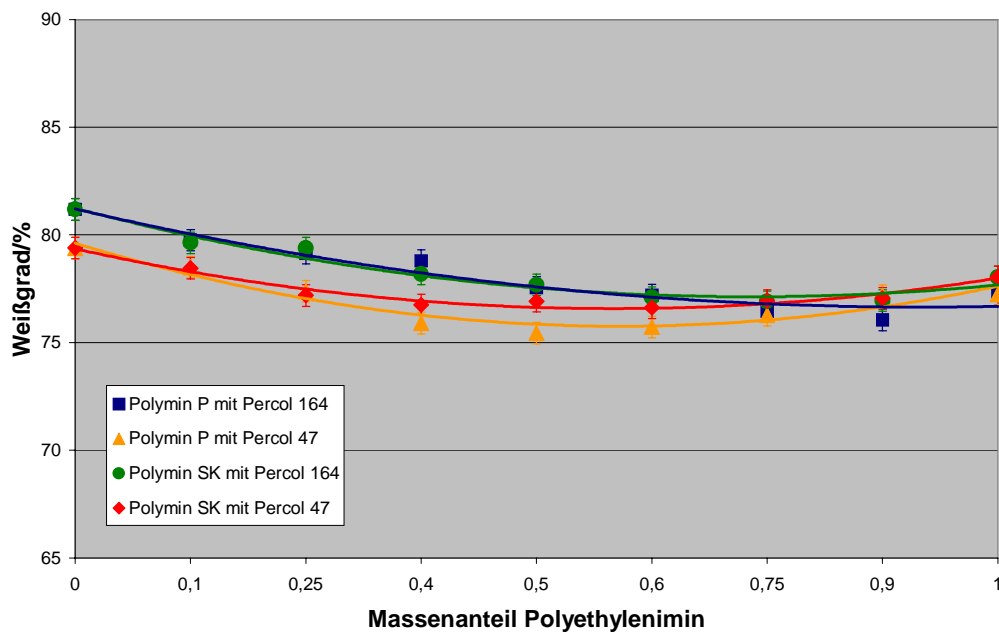


Abbildung 85: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von Polyethylenimin und kationischen Polyacrylamiden

Es ist zu sehen, dass die kationischen Polyethylenimine die mit den anionischen Polyacrylamid-Typen in Lösung zur Flockenbildung neigen, einen Synergismus im Weißgrad zeigen. Der Grund liegt klar auf der Hand, denn es liegt ein Synergismus bei der Retention vor und die Erhöhung des Weißgrades kommt durch den erhöhten Füllstoffgehalt in den Laborblättern.

Die Untersuchungen der Viskositäten hatten gezeigt, dass das Polymin P als potenziell kationisches Polymer nicht nur mit den anionischen Polyacrylamid-Typen Flocken bildet, sondern auch mit den kationischen Polyacrylamid-Typen, was in den vorangegangenen Kapitel auf eine Verseifung der Polyacrylamide durch Ammoniak aus den Lösungen der Handelsprodukte zurückgeführt wurde, wobei die entstehenden Produkte potenziell anionisch sind und mit den kationischen Papieradditiven Flocken bilden. Man könnte sich also vorstellen, dass hier auch ein Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention vorliegt, der zu einer Erhöhung des Weißgrades der Laborblätter führt. Das konnte allerdings nicht bestätigt werden. Aus Abbildung 85 wird deutlich, dass diese Art der Flockenbildung keinen Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention bewirkt.

In Abbildung 86 sind die Ergebnisse der Weißgradmessungen unter Verwendung des kationisch modifizierten Polyethylenimins mit Polyethylenoxid und nichtionischem Polyacrylamid gezeigt.

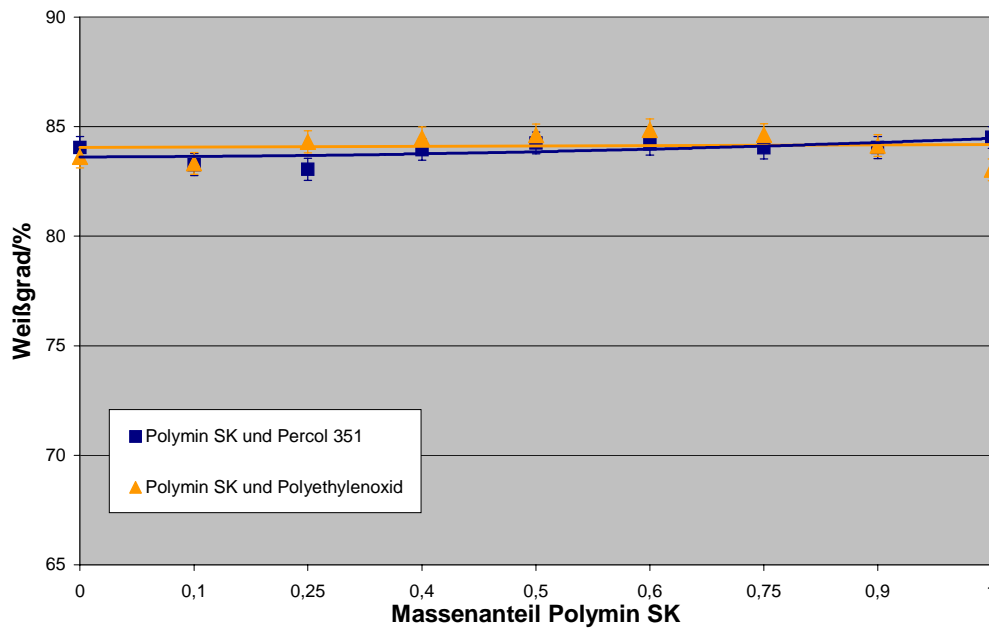


Abbildung 86: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

In der Abbildung 86 ist kein Synergismus in Bezug auf die Füllstoffretention zu erkennen, die Polymere zeigen ein additives Verhalten.

In Abbildung 87 sieht man, dass die Weißgrade der Laborblätter sinken, wenn das vollhydrolysierte Basocoll (Polyvinylamin) und das nichtionische Polyacrylamid (Percol 351) oder Polyethylenoxid zugegeben werden. Da schon am Dynamic Drainage Jar gezeigt werden konnte, dass hier ein Antagonismus hinsichtlich der Füllstoffretention besteht, lässt sich vermuten, dass die Erniedrigung des Weißgrades an dem verminderten Einbau von Füllstoff in die Laborblätter liegt.

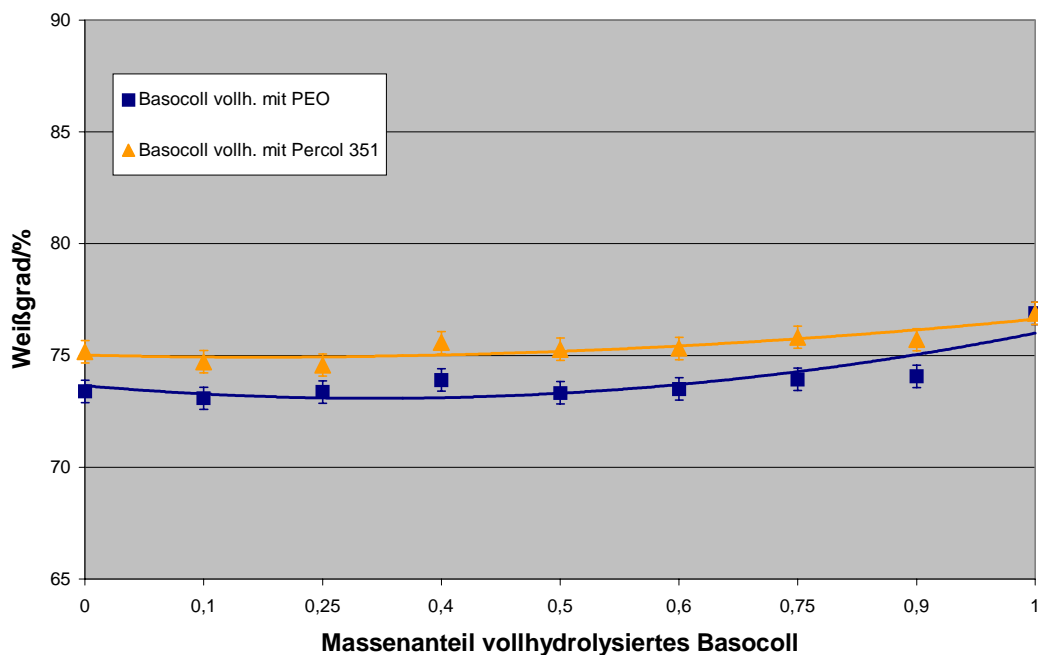


Abbildung 87: Weißgrade der Laborblätter bei der Zugabe von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

### 3.5.2 Opazität

Auch die Opazität ist ein Indiz dafür, wieviel Füllstoff sich in den untersuchten Laborblättern befindet. Denn die Opazität ist ein Maß für das optische Deckvermögen des Papiers. Je mehr Füllstoff im Laborblatt ist, desto weniger durchscheinend ist es und desto höher ist die Opazität des Papiers. Die Ergebnisse aller Opazitätsmessungen stimmen mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen des Weißgrades überein.

In den folgenden Abbildungen sind die Opazitäten der untersuchten Laborblätter gezeigt, bei denen kationische und anionische Polyacrylamide als Papieradditive zugegeben wurden:

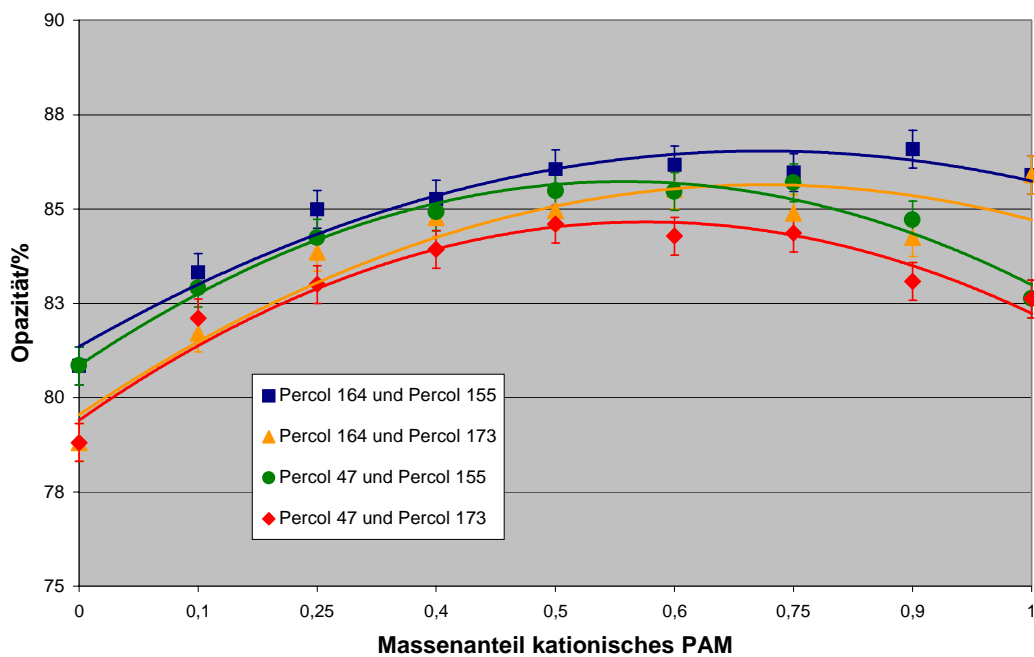


Abbildung 88: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe von kationischen und anionischen Polyacrylamiden

In der Abbildung 88 bestätigt sich der Synergismus, der bei der Füllstoffretention gefunden wurde. Sämtliche Kombinationen von kationischen mit anionischen Polyacrylamid-Typen zeigen einen Synergismus in der Opazität, was am vermehrten Füllstoffgehalt des Papiers liegt.

Auch in Abbildung 89 bestätigen sich die Synergismen der Retentionsuntersuchungen.

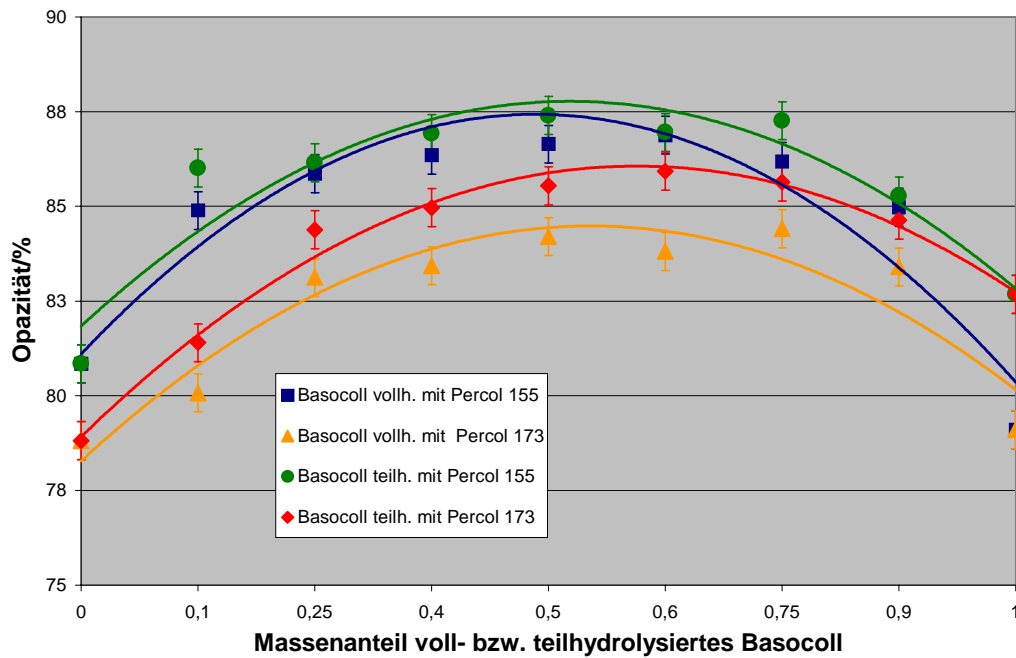


Abbildung 89: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) und anionischen Polyacrylamiden

In Abbildung 91 und Abbildung 90 werden die Opazitäten der untersuchten Laborblätter gezeigt, bei denen als Papieradditive die Polyethylenimine zum einen mit kationischen und zum anderen mit anionischen Polyacrylamiden kombiniert wurden.

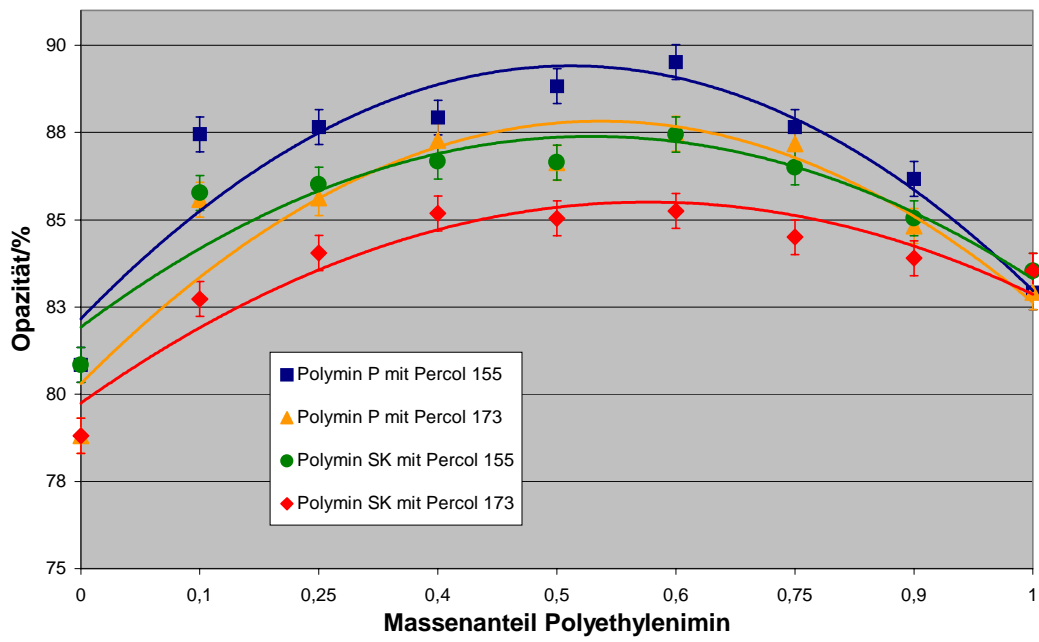


Abbildung 90: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und anionischen Polyacrylamiden

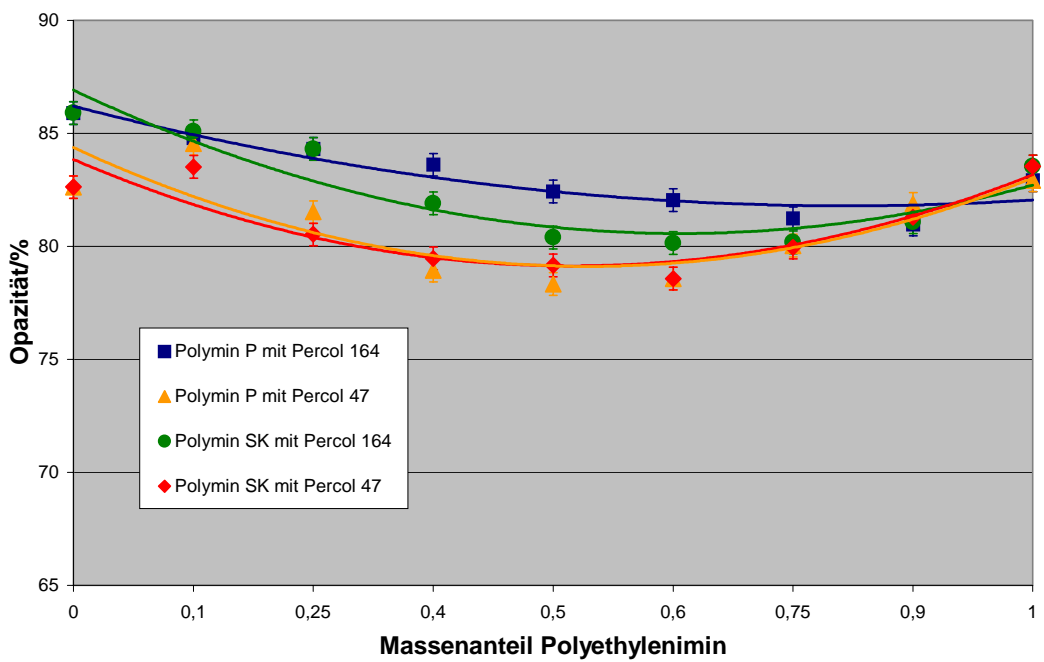


Abbildung 91: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und kationischen Polyacrylamiden



Wie erwartet zeigen die kationischen Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit den anionischen Polyacrylamid-Typen einen Synergismus in der Opazität und mit den kationischen Polyacrylamid-Typen einen Antagonismus, analog zu den Ergebnissen der Weißgradbestimmungen in Abbildung 84 und Abbildung 85.

In der Abbildung 92 wurde Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) mit den nichtionischen Polymeren in Kombination eingesetzt, da diese Polymerkombinationen Wechselwirkungen bei den Viskositätsuntersuchungen gezeigt haben.

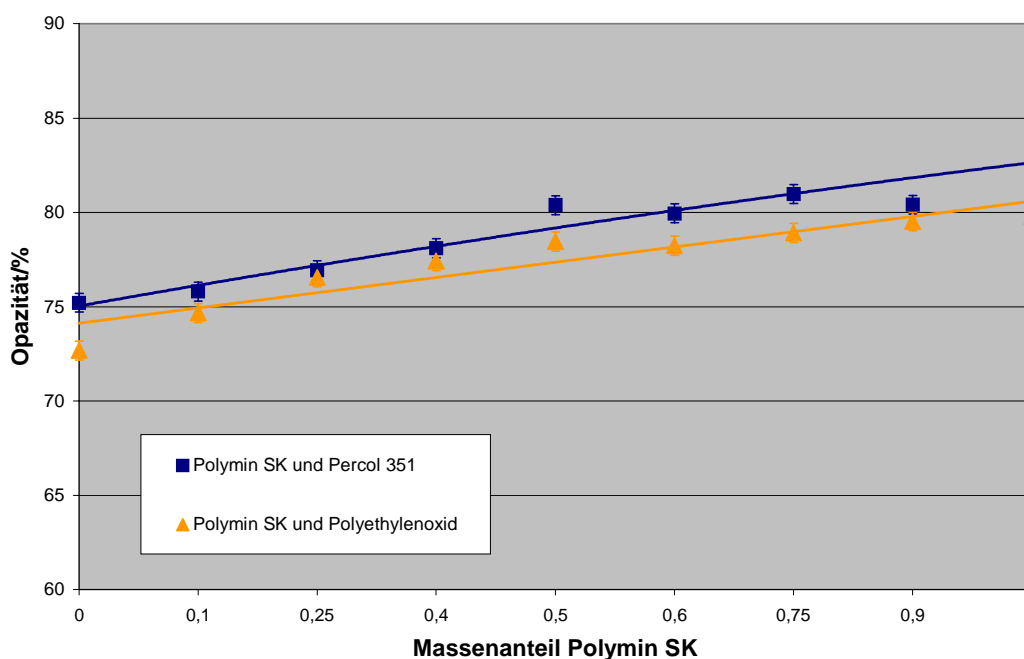


Abbildung 92: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

Das additive Verhalten der Papierzusatzstoffe, das in der Abbildung 92 zu erkennen ist, bestätigt nur die Ergebnisse aus den Weißgradbestimmungen aus der Abbildung 86.

Auch die Ergebnisse in der Abbildung 93 bestätigen die der Retentions- und Weißgradbestimmungen, bei denen Antagonismen unter dem Einsatz der nichtionischen Polymeren Polyethylenoxid und Percol 351 (Polyacrylamid) gefunden wurden.

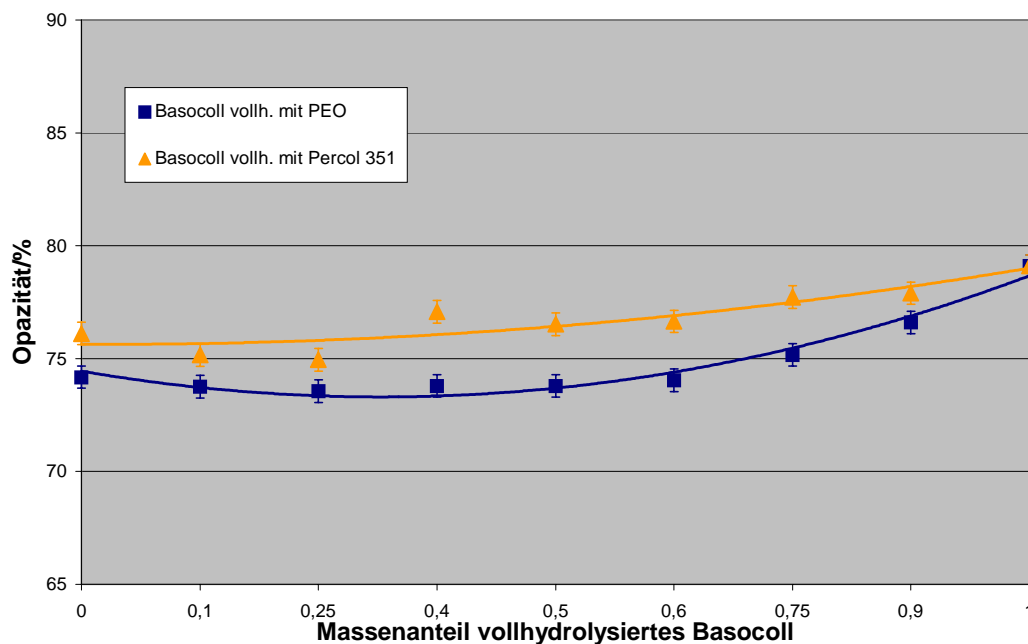


Abbildung 93: Opazitäten der Laborblätter bei der Zugabe von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

### 3.5.3 Reißlänge

Es ist bekannt, dass der Einsatz von Retentionsmitteln auch einen Einfluss auf die mechanischen Papiereigenschaften hat. Zum einen können Retentionsmittel wie z.B. Polyacrylamid Faser-Faser-Bindungen vermitteln und damit die Papierreißfestigkeit erhöhen. Andererseits führt die Einlagerung von Füllstoffpartikeln, die durch die Retentionsmittel verstärkt wird, zu einer Einbuße an Festigkeit.

Bei der Kombination von kationischen mit anionischen Polyacrylamid-Typen als Hilfsmittel wurden bei der Füllstoffretention, dem Weißgrad und der Opazität durchweg Synergismen gefunden. Normalerweise ist ein derartiger Anstieg des Füllstoffgehalts mit einer entsprechenden Abnahme der Reißfestigkeit verbunden (siehe Abbildung 94).

Da die Reißlängen in Abbildung 94 jedoch nicht mit steigendem Füllstoffgehalt sinken, kann geschlossen werden, dass die Füllstoffteilchen mit den Polyacrylamid-Typen agglomerieren und dadurch zu einem geringeren Festigkeitsverlust führen, wie wenn die Füllstoffteilchen gleichmäßig verteilt sind.

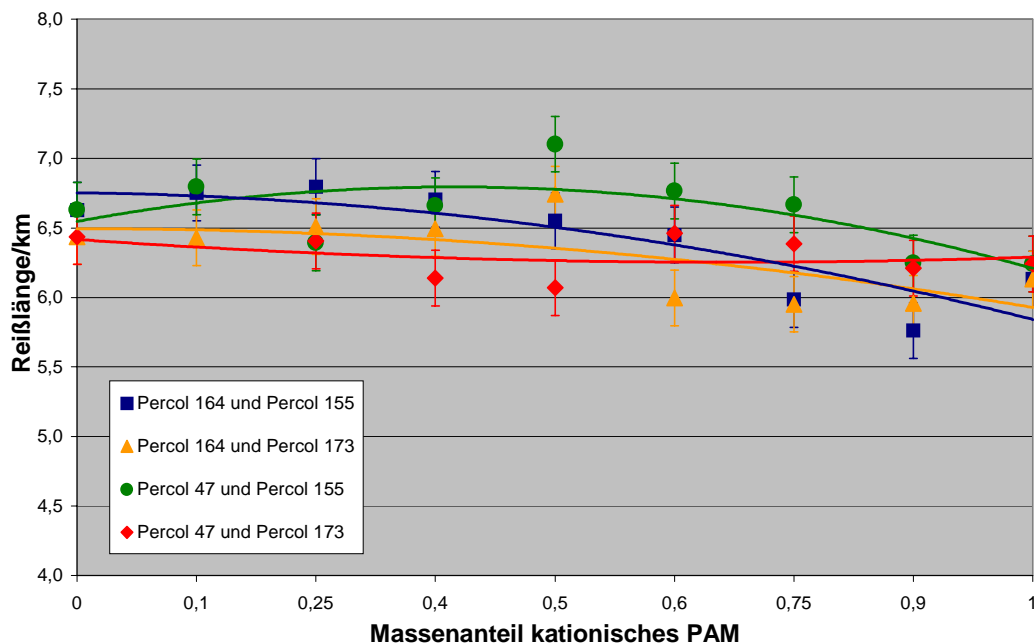


Abbildung 94: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe von kationischen und anionischen Polyacrylamiden

In Abbildung 95 zeigt sich ein ähnliches Bild, hierbei wurden die Basocolle (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und Polyvinylamin) mit dem Percol 173, ein schwach anionisches Polyacrylamid mit mittlerer Molmasse als Papierzusatzstoffe eingesetzt. Wenn die Basocolle allerdings mit dem stärker anionischen und höher molekularen Polyacrylamid Percol 155 kombiniert werden, sinken die Reißlängen. Wahrscheinlich kommt es hier zu einer ungünstigeren Füllstoffverteilung. Die stark schwankenden Messwerte deuten auch auf eine uneinheitliche Füllstoffverteilung in den Blättern hin.

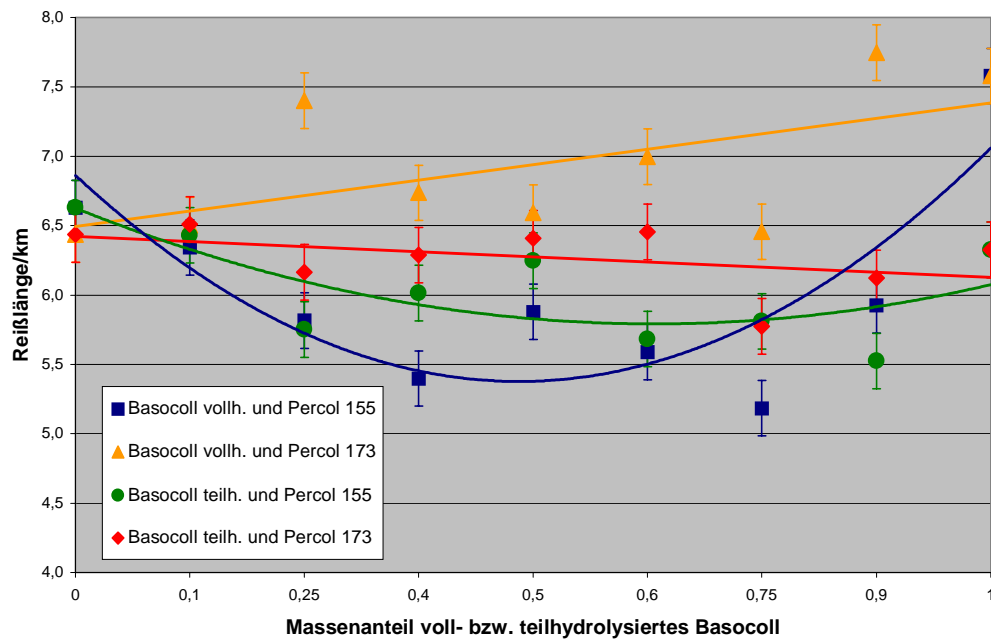


Abbildung 95: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe von teilhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer) und anionischen Polyacrylamiden

In Abbildung 96 sind die Reißlängen der Laborblätter unter Verwendung der verschiedenen Polyethylenimine (Polymin P und Polymin SK) mit den anionischen Polyacrylamid-Typen Percol 155 und Percol 173 dargestellt.

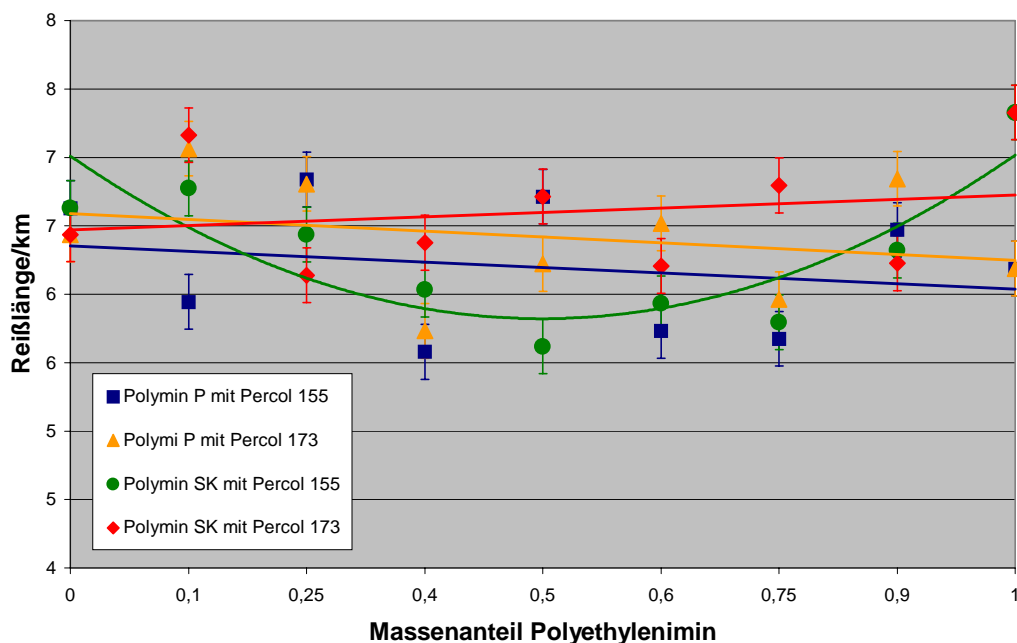


Abbildung 96: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und anionischen Polyacrylamide

In der Abbildung 96 kann nur unter der Verwendung von Polymin SK mit dem anionischen Percol 155 als Zusatzstoff von einem Antagonismus hinsichtlich der Reißlängen der untersuchten Laborblätter gesprochen werden. Die anderen Polymerkombinationen zeigen eher additives Verhalten bei den Reißlängen der Laborblätter.

Das Polymin SK besitzt eine höhere Molmasse als das Polymin P und das Percol 155 eine höhere Molmasse als das Percol 173. Durch die höheren Molmassen sind auch die gebildeten Assoziate größer und stören die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern im Vergleich mehr als die Assoziate der Polymere mit niedrigeren Molmassen.

In der Abbildung 97 sind die Reißlängen der Laborblätter unter Verwendung der Polyethylenimine mit den kationischen Polyacrylamiden dargestellt.

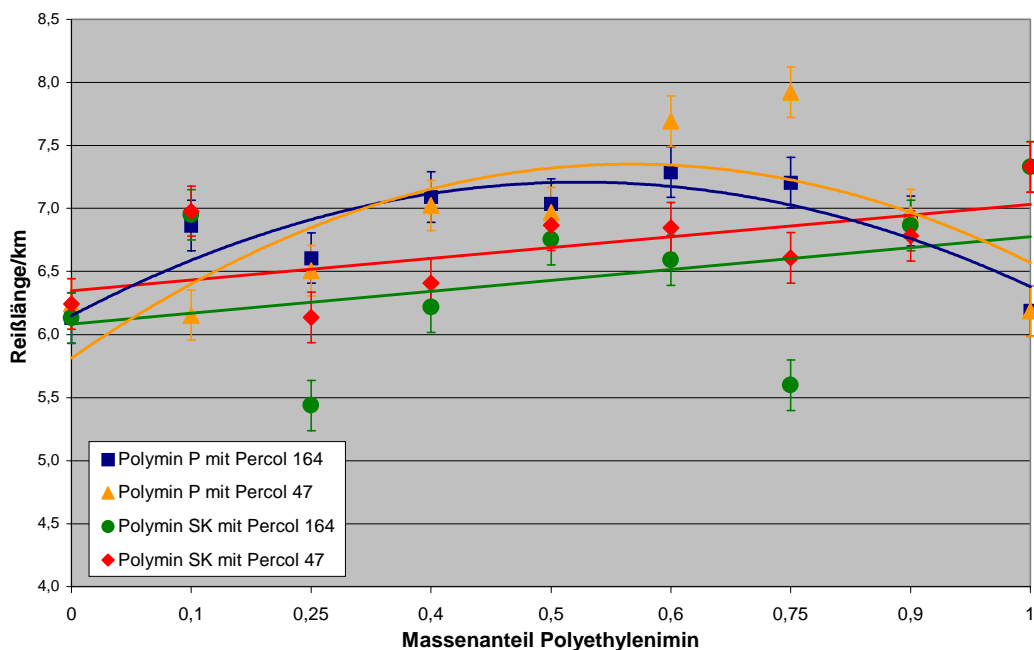


Abbildung 97: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und kationischen Polyacrylamide

Allgemein kann man sagen, dass die Ergebnisse sehr stark streuen, was auf eine ungleichmäßige Füllstoffverteilung in den untersuchten Laborblättern hindeutet.

Werden die kationischen Polymere Polymin P, ein reines Polyethylenimin, und die beiden kationischen Polyacrylamid-Typen Percol 47 und Percol 164 miteinander zugegeben, zeigt sich ein Antagonismus bei der Retention, dem Weißgrad und der Opazität, da die Füllstoffretention negativ beeinflusst wird. Dieser Antagonismus der Retention führt zu einer Verbesserung der Reißlänge der gebildeten Laborblätter unter Verwendung dieser Hilfsmittelkombinationen. Anders verhält sich die Reißlänge bei der Verwendung von Polymin SK, einem kationisch modifizierten Polyethylenimin. Hier scheint trotz des Antagonismus in der Retention, des Weißgrades und der Opazität keine Verbesserung der Reißlängen der Laborblätter vorzuliegen. Es kann sein, dass das Polymin SK diese Erscheinung zeigt und das Polymin P nicht, denn das Polymin SK ist ein kationisch modifiziertes Polyethylenimin mit höherer Molmasse, während das Polymin P ein reines Polyethylenimin ist.

In der Abbildung 98 wurden die Polyethylenimine und die nichtionischen Polymere als Papierzusatzstoffe bei der Herstellung der Laborblätter eingesetzt.

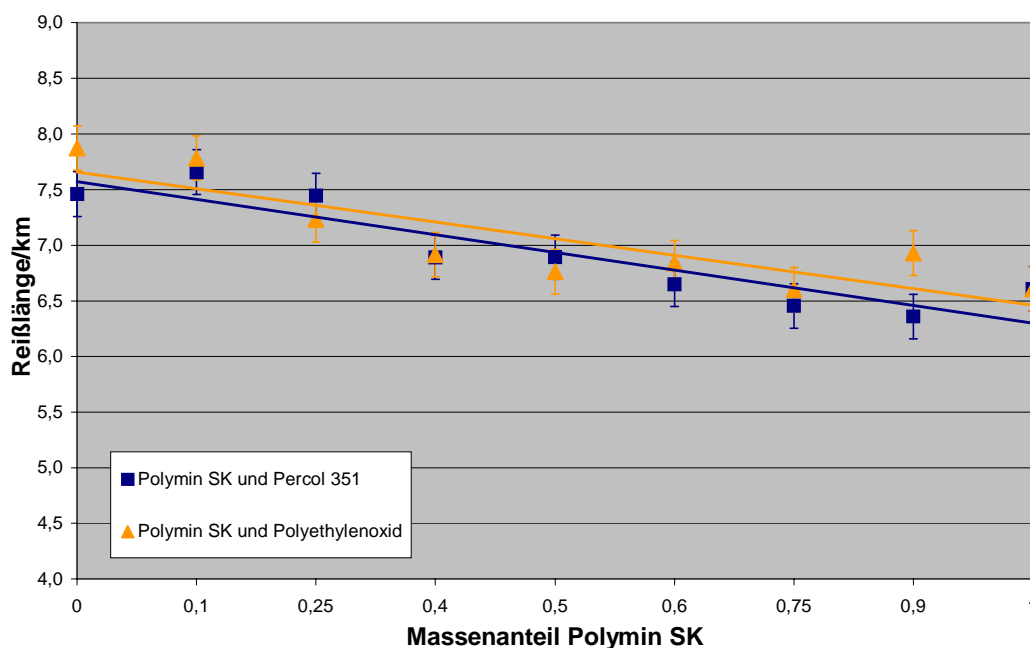


Abbildung 98: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

Es zeigt sich in der obigen Abbildung weder ein Synergismus noch ein Antagonismus. Die Kombinationen wirken sich additiv auf die Reißlänge aus.

Ein überraschender Kurvenverlauf ist in der Abbildung 99 zu beobachten. Das vollhydrolysierte Basocoll (Polyvinylamin) zeigte in den vorherigen Untersuchungen mit den nichtionischen Verbindungen Percol 351 (Polyacrylamid) und Polyethylenoxid einen Antagonismus hinsichtlich der Retention. Die Abbildung zeigt, dass die Kombination von Polyethylenoxid mit dem vollhydrolysierten Basocoll (Polyvinylamin) keinen Einfluss auf die Reißlänge der Laborblätter zu haben scheint. Anders ist es bei der Kombination des Basocolls mit dem nichtionischen Polyacrylamid Percol 351. Hier ist eine deutliche Verringerung der Reißlänge zu sehen, was bedeutet, dass die Faser-Faser-Bindungen gestört werden, allerdings ohne eine erhöhte Füllstoffretention, was auf eine Agglomeration der Füllstoffteilchen mit den Polymeren hindeutet.

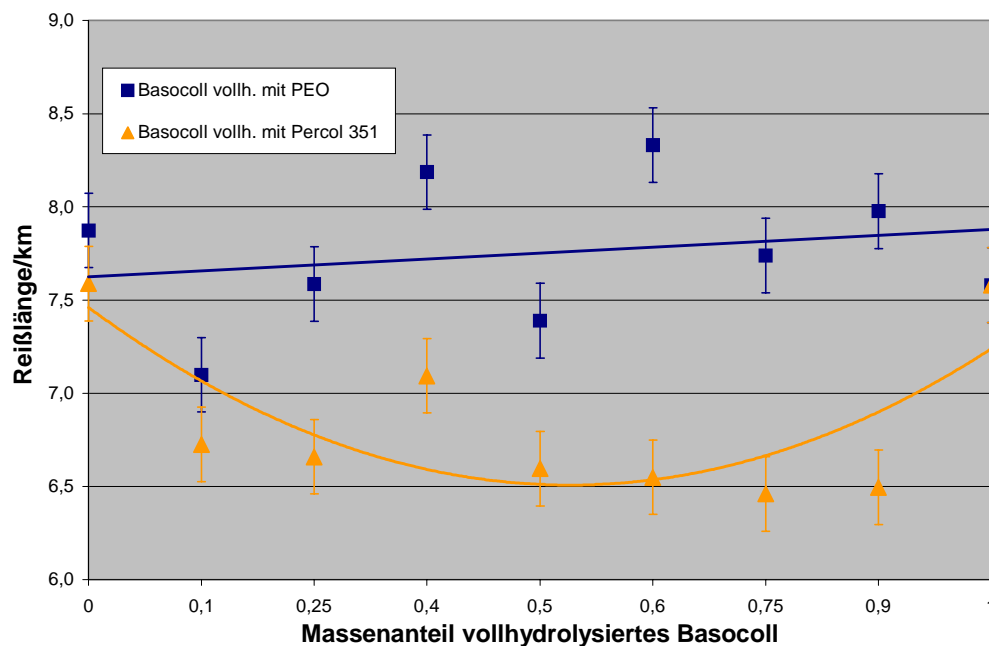


Abbildung 99: Reißlängen der Laborblätter bei der Zugabe von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

### 3.5.4 Blattstruktur (Formation)

Ein höherer Formationsindex bedeutet, dass das Blatt eine schlechtere Gleichmäßigkeit (als „Formation“ bezeichnet) besitzt. Dies kann z.B. zustande kommen, wenn sich große Flocken bilden, die dann ein sehr uneinheitliches Blatt bilden. Erwünscht dagegen ist eine gleichmäßige Verteilung von kleinen Flocken.

Die Bestimmung des Formationsindex und dessen Definition werden in Kapitel 4.2.4.3 näher erläutert.

In Abbildung 100 und Abbildung 101 sind die Werte der Formationsindices der untersuchten Blätter unter Verwendung verschiedener Polymerkombinationen als Papieradditive aufgetragen.

In der Abbildung 100 sind die Formationsindices der untersuchten Laborblätter unter Verwendung von kationischen und anionischen Polyacrylamiden in Kombination als Papieradditive aufgetragen.



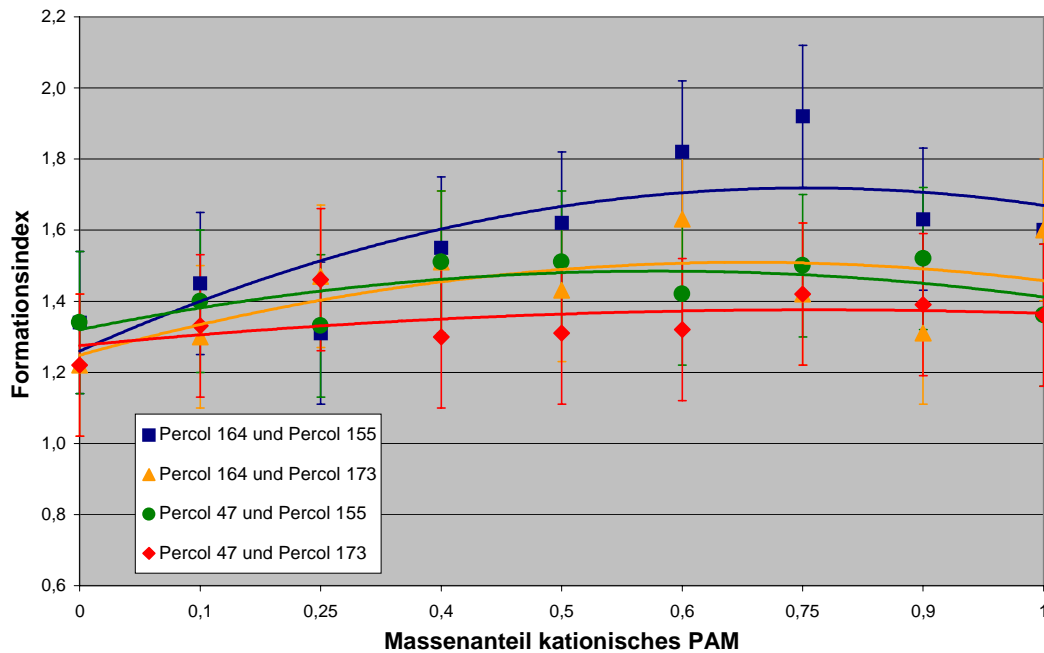


Abbildung 100: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe von kationischen und anionischen Polyacrylamiden

In Abbildung 100 ist klar zu erkennen, dass die Blattstruktur stark mit den Molmassen der eingesetzten Polymere zusammenhängt. Die schlechteste Blattstruktur bzw. den stärksten Antagonismus zeigt die Kombination von Percol 164 mit dem Percol 155. Diese beiden Polyacrylamid-Typen haben von den eingesetzten Polyacrylamid-Typen die größten Molmassen und stärksten Ladungen. Die beiden Polyacrylamid-Typen Percol 47 und 173 besitzen die niedrigsten Molmassen und zeigen den schwächsten Antagonismus. Allgemein kann man sagen, dass die Kombinationen der kationischen und anionischen Polyacrylamide einen eher schwachen Einfluß auf die Blattformationen zeigen.

Eine andere Abhängigkeit zeigt sich in Abbildung 101. Hier sieht man hinsichtlich der Blattstrukturen einen deutlichen Antagonismus, wenn das anionische Polyacrylamid Percol 155 verwendet wird. Dieses Polymer besitzt die höhere Molmasse im Vergleich zum Percol 173. Wahrscheinlich stören die dadurch entstehenden größeren Flocken eher die Einheitlichkeit des Blatts als die Flocken mit Percol 173.

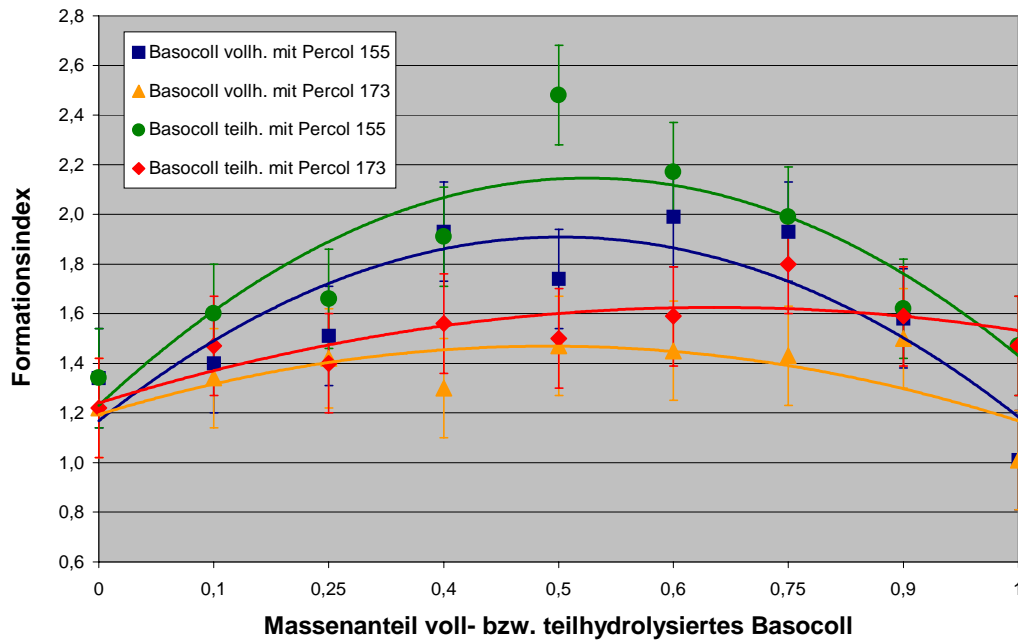


Abbildung 101: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe der Basocolle (Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und Polyvinylamin) und anionischen Polyacrylamiden

In der Abbildung 102 ist deutlich zu erkennen, dass durch den Einsatz der Polymere die Einheitlichkeit der Blattstruktur negativ beeinflusst wird.

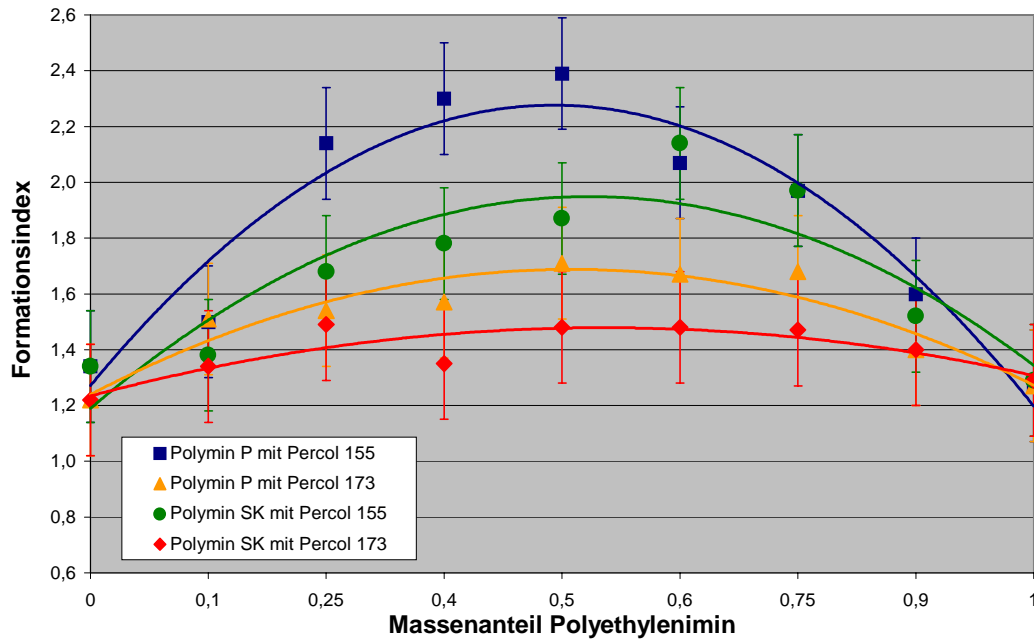


Abbildung 102: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und anionischen Polyacrylamiden

Ein Vergleich der Abbildung 103 und der Abbildung 85, die den Einfluss auf die Füllstoffretention zeigt, lässt erkennen, dass der Antagonismus, der bei der Retention gefunden wurde, wohl zu einer Verbesserung der Blattstruktur führt.

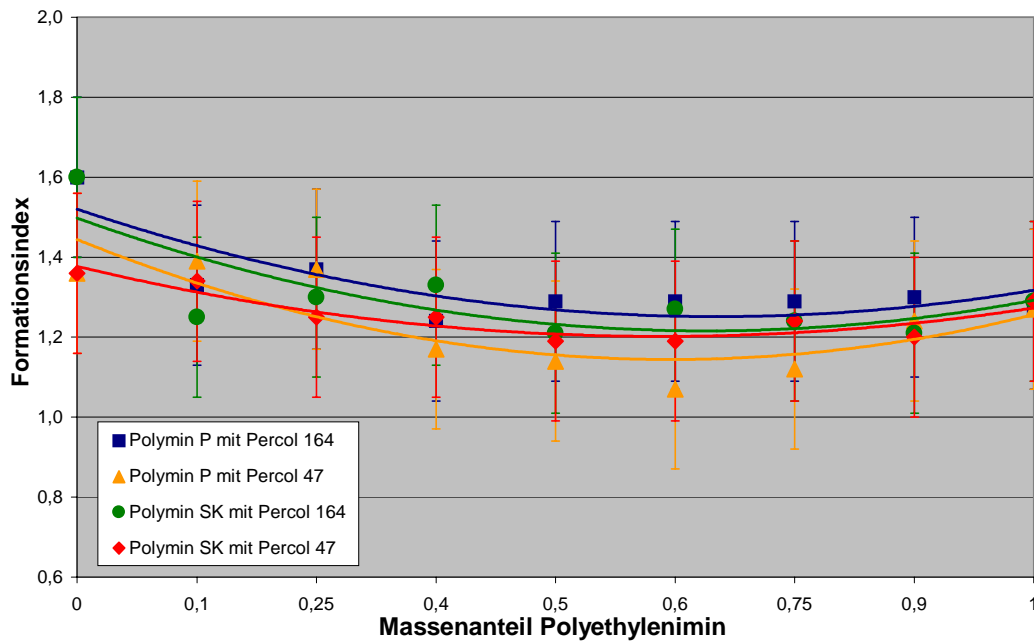


Abbildung 103: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe der Polyethylenimine und kationischen Polyacrylamiden

Da sich bei den Messungen der Weißgrade, der Opazitäten und der Reißlängen unter Verwendung von Polymin SK, einem modifizierten Polyethylenimin, mit den nichtionischen Polymeren, Polyethylenoxid und Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid) die Ergebnisse völlig additiv verhielten, bestätigt die nachfolgende Abbildung die Vermutung, dass auch keine Wechselwirkungen bezüglich der Blattformationen vorliegen.

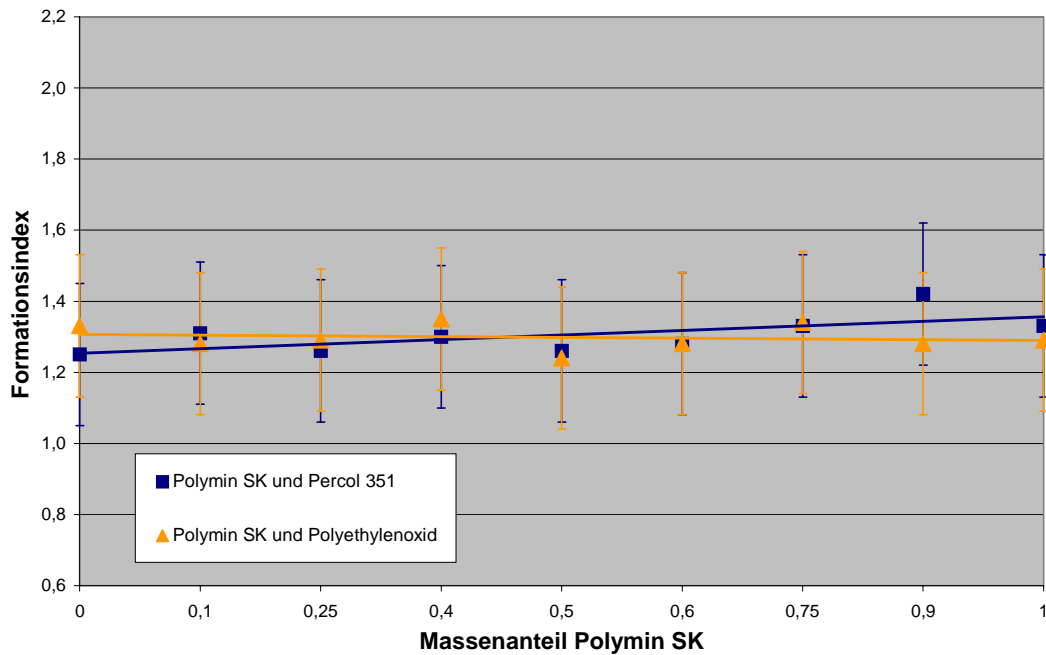


Abbildung 104: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe von Polymin SK (modifiziertes Polyethylenimin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

Ein Einsatz der in der Abbildung 105 eingesetzten Polymere als Papieradditive führt zu keinem Einfluss auf die Formation. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass diese Polymere nicht zu einer Flockung führen und damit die Formation nicht negativ beeinflussen können.

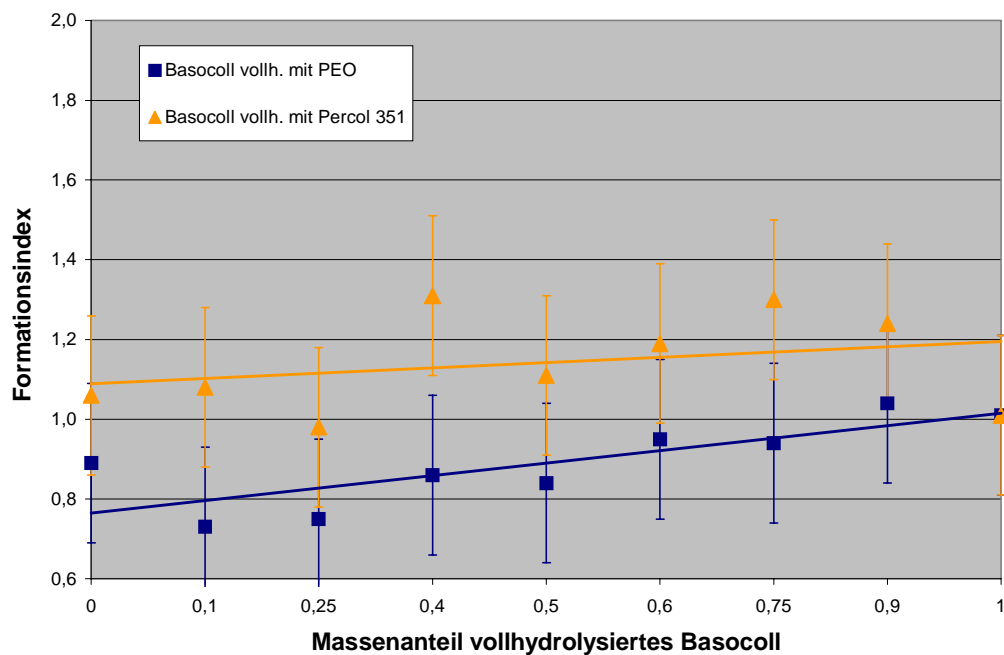


Abbildung 105: Formationsindices der Laborblätter bei der Zugabe von vollhydrolysiertem Basocoll (Polyvinylamin) und Polyethylenoxid oder Percol 351 (nichtionisches Polyacrylamid)

### 3.5.5 Zusammenfassung der Blatteigenschaften

In der Tabelle 16 sind die Einflüsse der Polymerkombinationen auf die Blatteigenschaften der Laborblätter übersichtlich dargestellt. In der Tabelle bedeutet S ein Synergismus, A ein Antagonismus und O additives Verhalten, wenn diese Polymerkombinationen als Papierzusatzstoffe zur Herstellung der Laborblätter zugegeben werden.

Tabelle 16: Übersicht des Verhaltens der Polymerkombinationen auf die Blatteigenschaften der hergestellten Laborblätter

Polymerkombination	Weißgrad	Opazität	Reißlänge	Formation
Percol 164 und Percol 155	S	S	O	A
Percol 164 und Percol 173	S	S	O	A
Percol 47 und Percol 155	S	S	S	A
Percol 47 und Percol 173	S	S	O	A
Basocoll teilh. und Percol 155	S	S	A	A
Basocoll teilh. und Percol 173	S	S	O	A
Basocoll vollh. und Percol 155	S	S	A	A
Basocoll vollh. und Percol 173	S	S	O	A
Polymin P und Percol 155	S	S	O	A
Polymin P und Percol 173	S	S	O	A
Polymin SK und Percol 155	S	S	A	A
Polymin SK und Percol 173	S	S	O	A
Polymin P und Percol 164	A	A	S	S
Polymin P und Percol 47	A	A	S	S
Polymin SK und Percol 164	A	A	O	S
Polymin SK und Percol 47	A	A	O	S
Polymin SK und PEO	O	O	O	O
Polymin SK und Percol 351	O	O	O	O
Basocoll vollh. und PEO	A	A	O	O
Basocoll vollh. und Percol 351	A	A	A	O

### 3.6 Gesamtdiskussion der Ergebnisse

#### Kombination von kationischen und anionischen Polyacrylamiden

Zwischen den kationischen und den anionischen Polyacrylamiden herrschen starke elektrostatische Wechselwirkungen. Diese führen dazu, dass die Polymere in Lösung flocken. Bei den Viskositätsmessungen mit vergleichbarer Volumenkonzentration flockten alle Kombinationen der kationischen und anionischen Polyacrylamid-Typen miteinander, ausgenommen die des Percol 47 mit dem Percol 173 bei hohem Elektrolytgehalt. Das Percol 47 ist das Polyacrylamid mit der geringsten kationischen Ladung und das Percol 173 das mit der niedrigsten anionischen Ladung unter den eingesetzten Polyacrylamid-Typen. Bei hohem Elektrolytgehalt sind die ionischen Ladungen durch gegennamige Ionen des Elektrolyten abgeschirmt und die Polymere zeigen nicht mehr so starke Wechselwirkungen untereinander.

Bei den Viskositätsmessungen mit gleicher Gesamtmassenkonzentration an Polymeren wurden unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse an Polymeren untersucht. Hier zeigen die gegensätzlich geladenen Polyacrylamid-Typen die stärksten Wechselwirkungen am Punkt der Ladungsneutralität der Lösung.

In Bezug auf die Retention zeigen diese Kombinationen starke Synergismen, die jedoch ihr Maximum nicht am Punkt der Ladungsneutralität haben, sondern meistens unter Berücksichtigung der Molmassen bei einem Mengenverhältnis der kationischen zu den anionischen Molekülen von 1:1. Die Synergismen nehmen mit steigender Molmasse der eingesetzten Polyacrylamid-Typen zu und sind stärker, wenn das kationische Polyacrylamid zuerst zugegeben wird. Durch die erhöhte Füllstoffretention ergeben sich bei den Laborblättern, die mit diesen Polymerkombinationen als Hilfsmittel hergestellt wurden, bessere Weißgrade und Opazitäten. In gleichem Maß wie die Weißgrade und Opazitäten Synergismen zeigen, sind Antagonismen bei den Blattformationen zu beobachten. Die Reißlängen zeigen dabei keine wesentliche Verschlechterung.

Die Polyacrylamide besitzen in der Größenordnung alle ähnliche Molmassen. Legt man nun das in der Abbildung 78 postulierte Modell der Assoziatbildung der beiden gegensätzlich geladenen Polymere mit gleichen räumlichen Ausdehnungen und das Modell der in Abbildung 79 gezeigten resultierenden Flocken, dann läßt sich erklären, dass die gefundenen Maxima der Synergismen hinsichtlich der Füllstoffretentionen



immer bei einem Mengenverhältnis von 1:1 der beiden Polymere untereinander gefunden wurden. Die Polymere führen zu einer „Leiterstruktur“, die die Füllstoffe an die Fasern binden kann, indem sich eine Art „Brücke“ zwischen diesen beiden Komponenten bildet. Dabei können mehrere Füllstoffteilchen sozusagen „eingesammelt“ und an die Faseroberflächen gebunden werden. Dadurch, dass mehrere Füllstoffteilchen eingesammelt werden können, kommt es zu einer Agglomerierung der Füllstoffteilchen, wie in der Abbildung 27 gezeigt, und der resultierende Festigkeitsverlust ist geringer, als wenn die Füllstoffe nicht agglomerieren. Vermutlich zeigen sich deshalb unter Verwendung dieser Papierzusatzstoffkombination keine Beeinträchtigungen der Reißlängen.

Bei den Viskositätsmessungen waren keine Fasern und Füllstoffe vorhanden. Hier werden die stärksten Wechselwirkungen bei einem ausgeglichenen Ladungsverhältnis gefunden, da die Leiterstruktur durch die mengenmäßig im Überschuß zugegebene Komponente bis zum Punkt der Ladungsneutralität stabilisiert wird.

#### Kombination von Polyethyleniminen und Polyvinylamine mit den anionischen Polyacrylamiden

Auch die verwendeten Polyethylenimine, das Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Copolymer und das Polyvinylamin flockten mit den anionischen Polyacrylamid-Typen in Lösung. Die gefundenen Wechselwirkungen bei den Viskositätsmessungen mit vergleichbarer Volumenkonzentration sind schwach. Der Grund liegt allerdings an den unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen, wenn die Lösungen auf dieselbe Viskosität eingestellt werden. Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen flocken sämtliche Kombinationen der kationischen mit den anionischen Polymeren. Hier wurden auch Synergismen hinsichtlich der Füllstoffretention gefunden, deren Maxima nicht immer bei einem Massenanteil von 1:1 lagen. Die Laborblätter mit diesen Hilfsmittelkombinationen zeigten alle bessere Weißgrade und Opazitäten, aber schlechtere Blattformationen. Manche Kombinationen zeigen fast keinen Einfluss auf die Reißlänge, andere hingegen führen zu verschlechterten Reißlängen. Bei den Kombinationen, die zu schlechteren Reißlängen führten, waren immer das anionischen Polyacrylamid, Percol 155, beteiligt, das eine sehr hohe Molmasse besitzt.

Der Grund, dass die Maxima der gefundenen Synergismen bei den Retentionsuntersuchungen nicht bei einem Mengenverhältnis der gegennamig geladenen Polymermoleküle von 1:1 gefunden wurden, liegt wahrscheinlich darin, dass die gegennamig geladenen Moleküle unterschiedliche räumliche Ausdehnungen untereinander besitzen und zu Assoziaten wie in der Abbildung 80 führen. Auch hier kann die Polymerflocke die Füllstoffe an die Fasern binden, indem sich eine Art „Brücke“ zwischen diesen beiden Komponenten bildet. Dadurch dass mehrere Füllstoffteilchen eingesammelt werden können, kommt es zu einer Agglomeration der Füllstoffteilchen, wie in der Abbildung 27 gezeigt, und der resultierende Festigkeitsverlust ist geringer, als wenn die Füllstoffe nicht agglomerieren. Eventuell kommt es bei der Verwendung von Percol 155, ein hochmolekulares anionisches Polyacrylamid, zu einer Verschlechterung der Reißlängen, da dieses Polymer durch seine große Molmasse und seinen hohen Ladungscharakter eine größere Volumenkonzentration besitzt, als die anderen Polyacrylamide. Die in der Tabelle 4 bestimmten Streumassenradien wurden in Natriumchloridlösung gemessen, d.h. die Ladungen sind durch Gegenionen ausgeglichen. Bei der Herstellung der Laborblätter wurde mit Leitungswasser gearbeitet. Unter diesen Bedingungen haben die Polymere eine viel größere Volumenkonzentration. Diese nimmt in Leitungswasser mit steigender Molmasse und Ladung zu. Die Agglomerate, die sich bilden sind viel größer, wenn hochmolekulare Polymere mit hoher Ladung eingesetzt werden. Wird nun das Percol 155, hochanionisch und hochmolekulares Polyacrylamid, als Papierzusatzstoff zugegeben, stören die Agglomerate die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Faserstoffen mehr und es kommt zu einer Einbuße an Festigkeiten in den mit Percol 155 gebildeten Laborblättern.

#### Kombination von Polyethylenimininen und kationischen Polyacrylamiden

Da sich bei den Untersuchungen gezeigt hatte, dass das kationische Polymin P, ein reines Polyethylenimin, mit den beiden kationischen Polyacrylamid-Typen in Lösung zur Flockenbildung neigt, wurde untersucht, ob vielleicht auch hier ein Synergismus hinsichtlich der Retention besteht. Dieser konnte allerdings nicht gefunden werden. Im Gegenteil wurden bei einem Einsatz der Polyethylenimine mit den kationischen Polyacrylamid-Typen in Kombination ein schlechterer Weißgrad und eine schlechtere Opazität und eine bessere Formation durch den geringeren Füllstoffgehalt der Laborblätter gefunden. Die Reißlängen der Laborblätter nahmen allerdings nur durch

eine Kombination der Polymere Polymin P mit den kationischen Polyacrylamid-Typen zu, was auch auf einen geringeren Füllstoffgehalt in den Laborblättern zurückzuführen ist. Das Polymin SK mit den kationischen Polyacrylamid-Typen zeigte in Bezug auf die Reißlängen der Laborblätter ein additives Verhalten.

Werden das reine Polyethylenimin Polymin P mit den kationischen Polyacrylamiden kombiniert als Papierzusatzstoffe eingesetzt, kommt es zwar zu einer Flockung zwischen den Polymeren, die aber nicht auf eine Assoziatbildung, wie es in Abbildung 78 und Abbildung 80 beschrieben wurde, zurückzuführen ist. Wahrscheinlich flockt hier das zum anionischen Polyacrylamid verseifte kationische Polyacrylamid mit dem kationischen Polymer Polymin P. Prinzipiell führen Kombinationen kationischer Polymere als Papierzusatzstoffe zu Antagonismen hinsichtlich der untersuchten Eigenschaften der Laborblätter. Es ist anzunehmen, dass die elektrostatische Abstoßung der einzelnen Moleküle untereinander die Wirkung derer als Retentionsmittel negativ beeinflusst.

#### Kombination von modifiziertem Polyethylenimin und Polyvinylaminen mit den nichtionischen Polymeren

Da bei den Viskositätsuntersuchungen Wechselwirkungen, welche allerdings nicht zu einer Flockenbildung geführt haben, zwischen den Basocollen mit den nichtionischen Polymeren Polyethylenoxid und Polyacrylamid Percol 351 gefunden wurden, wurde auch hier nach Synergismen hinsichtlich der Füllstoffretention gesucht. Allerdings konnten keine solchen Synergismen gefunden werden. Hinsichtlich der Füllstoffretention, des Weißgrades und der Opazität wurden vielmehr Antagonismen festgestellt.

Das Polymin SK als modifiziertes Polyethylenimin zeigte bei den Viskositätsuntersuchungen auch Wechselwirkungen mit den verwendeten nichtionischen Polymeren. Die mit diesen Papierzusatzstoffkombinationen hergestellten Laborblätter zeigten additives Verhalten. Auch hier liegen keine Synergismen in Bezug auf die Füllstoffretention vor.

Wahrscheinlich ist es für die synergistische Wirkung bei der Füllstoffretention von Bedeutung, dass die gelösten Polymere untereinander Polymerflocken bilden, um nach denen in dieser Arbeit postulierten Mechanismen wirken zu können. Denn alle Systeme, die zwar Wechselwirkungen gezeigt, aber nicht zur Flockung geführt haben, zeigten keine synergistische Wirkung bei der Retention von Calciumcarbonat.

## **4 Experimenteller Teil**

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Materialien aufgeführt und danach die Durchführung der Untersuchungen genauer erläutert.

### **4.1 Materialien**

Für die Untersuchungen wurden ein Faserstoff, ein Füllstoff und verschiedene Papieradditive eingesetzt.

#### **4.1.1 Faserstoff**

Es wurde ein Langfaserzellstoff der Modopaper AG verwendet. Er ist eine Mischung aus 50 % Kiefernulfat- und 50 % Fichtensulfatzellstoff. Dieser Zellstoff wurde in Platten mit einem Trockengehalt von ~92 % und einem Weißgrad von 82,4 % geliefert.

#### **4.1.2 Füllstoff**

Als Füllstoff wurde ein Calciumcarbonat der Fa. Omya verwendet. Das Hydrocarb 50-GU wurde als Pulver mit einem Trockengehalt > 99 % geliefert. Die Korngrößenverteilung sieht so aus, dass 50 % der Teilchen kleiner als 2 µm und 98 % kleiner als 10 µm sind. Der Weißgrad nach ISO 2470 liegt bei 93 %. Die bei den Untersuchungen eingesetzte Suspension wurde durch Rühren des Calciumcarbonats in deion. Wasser über Nacht hergestellt. Dazu wurden keine weiteren Hilfsstoffe verwendet.

#### **4.1.3 Wasserlösliche Polymere**

In den folgenden Tabellen sind die verwendeten Polymere, deren Ladungen und Molmassen übersichtlich dargestellt. Die Ladungen wurden mittels Polyelektrolyttitration, wie in Kapitel 2.6.1.1 beschrieben, bestimmt. Die Molmassen wurden durch die Untersuchung der Rayleigh-Lichtstreuung, wie in Kapitel 2.6.2.2 beschrieben, ermittelt.

##### **4.1.3.1 Polyacrylamide**

Es wurden pulverförmige Polyacrylamide mit unterschiedlicher Ladung und Molmasse eingesetzt. Sämtliche Polyacrylamide stammen von der Firma Ciba und sind unter dem Handelsnamen Percol<sup>®</sup> erhältlich. In der Tabelle 17 sind die

verschiedenen für die Untersuchungen verwendeten Polyacrylamide, deren Ladungen und Molmassen zusammengestellt.

Tabelle 17: Übersicht über die verwendeten Polyacrylamide

Handelsname	Ladung	M <sub>w</sub> (g/mol)
Percol 164	+1,9 moleq/kg	ca. 3,8 Millionen
Percol 47	+1,1 moleq/kg	ca. 3,0 Millionen
Percol 351	0 moleq/kg	ca. 4,5 Millionen
Percol 173	-0,6 moleq/kg	ca. 3,0 Millionen
Percol 155	-1,6 moleq/kg	ca. 3,7 Millionen

#### 4.1.3.2 Polyethylenimine

Es wurden zwei verschiedene Polyethylenimine, Polymin P<sup>®</sup> und Polymin SK<sup>®</sup>, der Firma BASF eingesetzt. Bei Polymin P handelt es sich um ein reines Polyethylenimin und bei Polymin SK um ein PEI, welches mit Polyethylenglycol-bis-chlorhydrinether vernetzt ist. Die Handelsprodukte sind wässrige Lösungen, deren Eigenschaften in Tabelle 18 gezeigt werden.

Tabelle 18: Übersicht über die verwendeten Polyethylenimin

Handelsname	Ladung bei pH=10	Gew.-% Polymer im Handelsprodukt	M <sub>w</sub> (g/mol)
Polymin P	+1,74 moleq/kg	50	ca. 1,6 Millionen
Polymin SK	+6,31 moleq/kg	25	ca. 2,5 Millionen

#### 4.1.3.3 Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Gemisch bzw. Polyvinylamin

Die Produkte werden von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Basocoll<sup>®</sup> auf dem Markt angeboten. Die Herstellung erfolgt über die vollständige oder teilweise Hydrolyse von Polyvinylformamidgruppen zu Polyvinylamingruppen. Der Hydrolyse-

grad kann beliebig gewählt werden. Zu den Untersuchungen wurden ein teilweise und ein vollständig hydrolysiertes Produkt eingesetzt. Die Tabelle 19 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Polyvinylformamid-Polyvinylamin-Gemische.

Tabelle 19: *Eingesetzte Produkte aus der Substanzklasse der Polyvinylamine*

Handelsname	Hydrolyse-grad	Ladung	Gew.-% Polymer im Handelsprodukt	M <sub>w</sub> (g/mol)
Basocoll PR 8086	100 %	1,1 moleq/kg	23	ca. 340.000
Basocoll PR 8097	50 %	0,6 moleq/kg	19	ca. 200.000

#### 4.1.3.4 Polyethylenoxid

Das Polyethylenoxid ist ein weißes, wasserlösliches Pulver mit einer mittleren Molmasse von ca. 1,8 Millionen und neutral geladen. Es war von der Firma Kemira.

#### 4.1.3.5 Polyvinylalkohole

Die Polyvinylalkohole sind unter dem Handelsnamen Mowiol<sup>®</sup> als wasserlösliche, pulverförmige Feststoffe erhältlich. Für die Arbeit wurden drei verschiedene vollhydrolysierte Polyvinylalkohole verwendet, die in Tabelle 20 zusammengestellt sind.

Tabelle 20: *Übersicht über die eingesetzten Polyvinylalkohole*

Handelsname	Hydrolysegrad	M <sub>w</sub> (g/mol)
Mowiol 3-98	98,4 %	ca. 16.000
Mowiol 20-98	98,4 %	ca. 125.000
Mowiol 66-100	99,4 %	ca. 200.000

## **4.2 Methoden**

Zur Charakterisierung der eingesetzten Substanzen und zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren untereinander wurden verschiedene Methoden eingesetzt.

### **4.2.1 Viskositätsmessungen**

Die Viskositätsmessungen wurden zum einen bei vergleichbarer Volumenkonzentration und zum anderen bei gleicher Gesamtkonzentration an Polymeren durchgeführt.

#### *4.2.1.1 Ansetzen der Stammlösungen*

Für sämtliche Viskositätsmessungen wurden zunächst Stammlösungen angesetzt und danach auf die benötigten Konzentrationen verdünnt. Die festen Handelsprodukte wurden in deion. Wasser gelöst und die schon flüssig gelieferten Handelsprodukte mit deion. Wasser verdünnt.

##### **4.2.1.1.1 Lösen der Festprodukte**

Die festen Produkte wurden immer 0,2 gew.-%ig angesetzt, da bei höherer Konzentration kein ausreichender Lösungszustand erreicht werden konnte. Die Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die festen Produkte, die Lösedauer und die Haltbarkeit der hergestellten Lösungen.

Tabelle 21: Übersicht über die festen Produkte

Polymer	Lösedauer	Lösetemperatur	Haltbarkeit der Lösung
Polyethylenoxid	12 h	RT	7 d
Percol 351	12 h	RT	24 h
Percol 173	12 h	RT	24 h
Percol 155	12 h	RT	24 h
Percol 47	12 h	RT	24 h
Percol 164	12 h	RT	24 h
Mowiol 3-98	1 h	100°C	7 d
Mowiol 20-98	1 h	100°C	7 d
Mowiol 66-100	1,5 h	100°C	7 d

#### 4.2.1.1.2 Verdünnen der flüssigen Polymere

Die Polymerlösungen wurden auf 1 gew.-%-ige Stammlösungen verdünnt. Tabelle 22 gibt eine Übersicht über die Polymere, die Lösedauer, Lösetemperatur und Haltbarkeit der Lösungen.

Tabelle 22: Übersicht über die Polymerlösungen: Lösedauer, Lösetemperatur und Haltbarkeit der Stammlösungen

Polymer	Lösedauer	Lösetemperatur	Haltbarkeit der Lösung
Polymin SK	1 h	RT	24 h
Polymin P	1 h	RT	24 h
Basocoll teilhydrolysiert	1 h	RT	24 h
Basocoll vollhydrolysiert	1 h	RT	24 h



#### 4.2.1.1.3 Salzgehalte der Natriumchloridlösungen

Die Messungen wurden bei verschiedenen Salzkonzentrationen durchgeführt. Tabelle 23 zeigt die Zugabe an Natriumchlorid zum deionisierten Wasser und die damit erreichte Leitfähigkeit des Lösungsmittels.

*Tabelle 23: Zugabe an Natriumchlorid zur Einstellung verschiedener Leitfähigkeiten*

Leitfähigkeit	Zugabe an Natriumchlorid
2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,05 g/l
7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,68 g/l

#### 4.2.1.2 Viskositätsmessungen bei vergleichbarer Volumenkonzentration

Vergleichbare Volumenkonzentration der Polymere bedeutet, dass die Lösungen alle die gleiche Ausgangsviskosität besitzen, die vorher eingestellt werden muss.

##### 4.2.1.2.1 Einstellung der Volumenkonzentration in deionisiertem Wasser

Die mit deionisiertem Wasser hergestellten Stammlösungen wurden mit deionisiertem Wasser verdünnt, bis sich eine Viskosität von 5 mPas einstellte.

Von diesen Lösungen der einzelnen Polymere wurden Mischungen im Verhältnis 1:1 hergestellt. Dazu wurden in einem Becherglas jeweils 10 ml der beiden zu untersuchenden Polymerlösungen gut miteinander gemischt.

#### 4.2.1.3 Viskositätsmessungen bei gleicher Gesamtmassenkonzentration

Gleiche Gesamtmassenkonzentration bedeutet, dass bei allen Untersuchungen die Gesamtkonzentration an Polymer 0,1 Gew.% betrug.

Die Lösungen wurden auf eine Konzentration von 0,1 Gew.% verdünnt und von jeweils zwei Lösungen Mischungen in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt. Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Mischungsverhältnisse der hergestellten Polymerlösungen

Mischung	Anteile Polymer 1	Anteile Polymer 2
Mischung 1	1,0	9,0
Mischung 2	2,5	7,5
Mischung 3	4,0	6,0
Mischung 4	5,0	5,0
Mischung 5	6,0	4,0
Mischung 6	7,5	2,5
Mischung 7	9,0	1,0

#### 4.2.1.4 Durchführung der Messung

Von den zu messenden Lösungen wurden jeweils 16 ml in den Adapter, welcher über einen Thermostat auf 30°C temperiert war, des Viskosimeters gefüllt. Nach 5 Minuten hatte sich die Lösung im Adapter auf eine Temperatur von 30 °C eingestellt. Beim Starten des Spindelmotors begann die Messung. Die Rotordrehzahl betrug bei jeder Messung 100 Umdrehungen pro Minute. Die Viskosität kann direkt am Display des Viskosimeters abgelesen werden.

#### 4.2.2 Messung der Rayleigh-Lichtstreuung

Für die Messung der Lichtstreuung wurde ein 18-Winkel-Lichtstreugerät von der Firma Wyatt-Technology eingesetzt.

Für die Messungen wurden zunächst Stammlösungen einer Konzentration von 1 mg/ml Polymer angesetzt. Als Lösungsmittel diente reines Wasser mit 0,1 mol Natriumchlorid/l. Von diesen Stammlösungen wurden Verdünnungsreihen vermessen, die folgende Konzentration besaßen:

Tabelle 25: *Konzentrationen der gemessenen Verdünnungsreihen*

Messung 1	0,20 mg/ml
Messung 2	0,33 mg/ml
Messung 3	0,50 mg/ml
Messung 4	0,66 mg/ml
Messung 5	1,00 mg/ml

Um die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymeren zu messen, wurden Mischungen der Polymerlösungen hergestellt.

Die Mischungen wurden in drei verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellt:

Tabelle 26: *Mischungsverhältnisse in den hergestellten Polymermischungen*

Polymer 1	Polymer 2	Gesamtmassenkonzentration
33 %	66 %	1 mg/ml
50 %	50%	1 mg/ml
66 %	33 %	1 mg/ml

Auch von den Polymermischungen wurden Verdünnungsreihen mit den Konzentrationen aus Tabelle 25 vermessen. Die Lösungen wurden in eine 10 ml Spritze gefüllt und mit einer Spritzenpumpe in das Analysengerät dosiert. Die Lösungen wurden durch einen Spritzenfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm gefiltert. Als Filtermaterial diente Nylon. Der Spritzenvorschub betrug konstant 23,8 ml/h.

### **4.2.3 Dynamic Drainage Jar (DDJ)**

Die Füllstoffretention wurde in Anlehnung an die Tappi Test Method T 261 cm-94<sup>32</sup> durchgeführt. Von dem Kiefern-Fichtensulfatzellstoff wurden dreimal 16 g otro Zellstoff in jeweils 267 ml deionisiertem Wasser über Nacht eingeweicht und danach

in einen Desintegrator topf gegeben und mit deionisiertem Wasser auf 2000 ml aufgefüllt. Nach 10 minütigem Desintegrieren wurde die Zellstoffsuspension in einen Verteiler gegeben und bis zu einer Stoffdichte von 0,5 % mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Das Calciumcarbonat wurde über Nacht in deionisiertem Wasser gerührt und als Suspension eingesetzt.

Dem Verteiler wurden 400 ml Zellstoffsuspension entnommen und in den DDJ gefüllt. Der Rührer wurde eingeschaltet und 0,7 g suspendiertes Calciumcarbonat zugegeben. Der Zellstoffsuspension wurden 0,52 g Natriumchlorid zugegeben, damit eine Leitfähigkeit von 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreicht wurde.

Danach wurden die Polymerlösungen schnell hintereinander zugegeben, so dass insgesamt 500 ml Flüssigkeit im DDJ vorhanden waren, und 55 Sekunden gerührt. Nach 5 Sekunden Vorlauf wurde für 30 Sekunden aus dem Ablassventil Flüssigkeit aus dem DDJ abgelassen. Die Flüssigkeit wurde ausgewogen und im Trockenofen eingedampft. Der Rückstand wurde bestimmt und die Füllstoffretention berechnet.

#### **4.2.4 Papiertechnische Untersuchungen**

##### **4.2.4.1 Herstellung der Blätter**

Die papiertechnischen Untersuchungen wurden an Laborblättern durchgeführt, die nach dem Zellcheming-Merkblatt V/8/76 hergestellt werden.<sup>37</sup> Bei Bedarf wurden die Zellstoffe mit der Jokro-Mühle gemahlen<sup>38</sup>. Die gemahlene 16 g (otro) Zellstoff aus einer Mahlbüchse wurden mit 2 l deionisiertem Wasser 2 min desintegriert und anschließend, ebenfalls mit deionisiertem Wasser, im Verteiler zu einer 0,24 %-igen Suspension verdünnt (Auffüllen auf 6,67 l). Von dieser Suspension wurde für die Herstellung eines Blattes jeweils 1 l entnommen und mit dem Blitzmischer gemischt. Dabei wurde zunächst der Füllstoff, dann das erste Polymer hinzugefügt und nach 30 s das zweite Polymer zudosiert. Nach Zugabe der zweiten Komponenten wurde dann die Suspension nochmals 15 s mit dem Blitzmischer bei Stufe 4 gerührt und dann in den Blattbildner überführt. Aus technischen Gründen wurde der Blattbildner nicht mit deionisiertem Wasser, sondern mit Leitungswasser betrieben.

#### 4.2.4.2 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Die Bestimmung der flächenbezogenen Masse erfolgte im Einklang mit DIN EN ISO 536.<sup>39</sup> Dazu wurden insgesamt jeweils 5 Blätter mindestens 1 Tag bei Normklima (23°C, 50 % rel. Luftfeuchte) gelagert.<sup>40</sup> Die Blätter wurden auf 0,01 mg genau gewogen und die flächenbezogene Masse wurde berechnet:

$$g = \frac{\langle m \rangle}{\langle A \rangle} \cdot 10000$$

*Gleichung 21: Bestimmung der flächenbezogenen Masse*

$g$  = flächenbezogene Masse

$\langle m \rangle$  = durchschnittliche Masse der Probe in g

$\langle A \rangle$  = durchschnittliche Fläche der Probe in  $\text{cm}^2$

#### 4.2.4.3 Bestimmung der Blattstruktur (Formation)

Die hier verwendete Methode zur Formationsmessung basiert auf der optischen Bildanalyse. Bei diesem am Institut für Papierfabrikation der TU Darmstadt entwickelten Gerät wird die Papierprobe auf einen Lichttisch gelegt.<sup>41</sup> In einem konstanten Abstand befindet sich eine Kamera und es werden Einzelbilder im Durchlicht aufgenommen. Dabei wird die Lampenspannung der Lichtquelle derart geregelt, dass die mittlere transmittierte Lichtintensität unabhängig von der flächenbezogenen Masse der Papiere ist. Die Auswertung erfolgt mittels Co-Occurrence Matrix und man erhält den Formationsindex FI nach:

$$FI = V_k \cdot \sqrt{Cor}$$

*Gleichung 22: Definition des Formationsindex*

$V_k$  = Variationskoeffizient

$Cor$  = Cor-Wert aus der Co-Occurrence Matrix

#### 4.2.4.4 Bestimmung der Reißlänge

Die Reißlänge wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Gerätes (ALWETRON) bestimmt.<sup>42</sup> Hierzu wurden Laborblätter in 15 mm breite Streifen geschnitten, die mit einer Länge von 100 mm in das ALWETRON eingespannt und dort gemessen wurden. Die Zeit bis zum Zerreißen des Streifens soll laut Norm  $20 \text{ s} \pm 5 \text{ s}$  betragen, weshalb die Geschwindigkeit der Zugvorrichtung jeweils entsprechend eingestellt wurde. Pro Blatttyp wurden 10 Streifen gemessen.

#### 4.2.4.5 Bestimmung des Weißgrades und der Opazität

Der Weißgrad und die Opazität wurden mit einem handelsüblichen Gerät (Elrepho 2000) bestimmt.

Der Weißgrad wurde nach Tappi Test Method T452 om-92<sup>43</sup> bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 457 \text{ nm}$  gemessen.

Die Opazität wurde nach DIN 53146<sup>44</sup> bestimmt.

Als Weißstandard diente bei allen Bestimmungen Bariumsulfat.<sup>45</sup>

## 5 Zusammenfassung

Bei der Herstellung von Papier muss eine große Zahl verschiedener Polymere eingesetzt werden, um den extrem hohen Anforderungen des Blattbildungsprozesses in der modernen Massenproduktion gerecht zu werden und zu wettbewerbsfähigen Bedingungen Produkte der geforderten hohen Qualität zu erhalten. Dabei werden immer mehr verschiedene polymere Additive verwendet, deren Einzelwirkungen man kennt, deren Wechselwirkungen untereinander aber zumeist unbekannt sind. Durch die Mischung von Polymeren kann die spezifische Wirkung der einzelnen Additive verändert werden, im ungünstigen Fall können sie antagonistisch und im günstigen Fall synergistisch wirken. Über diese Wechselwirkungen liegen bisher nur wenige, fast ausschließlich rein empirische Kenntnisse vor.

In der vorliegenden Arbeit sollten daher verschiedene polymere Additive systematisch bezüglich ihrer Wechselwirkungen in wässrigen Lösungen und in Faserstoffsuspensionen untersucht werden.

Dazu wurden in der Papierindustrie häufig eingesetzte wasserlösliche Polymere ausgesucht. Da die Füllstoffretention eine wichtige Rolle bei der Papierherstellung darstellt, waren dies hauptsächlich Retentionsmittel. Außerdem wurden Polyethylenoxid, welches in der Industrie nur in Kombination mit anderen Retentionsmitteln eingesetzt wird, und Polyvinylalkohol, der analog zum Zellstoff zahlreiche OH-Gruppen besitzt, aber ein wasserlösliches Polymer darstellt, ausgewählt.

Für einzelne Polymere werden verschiedene mechanistische Modelle diskutiert, die davon ausgehen, dass die kleinen Füllstoffteilchen an die Fasern des sich bildenden Papiervlieses gebunden und dadurch bei der Blattbildung im Papier retiniert werden. Dabei spielt nicht nur die einfache Adsorption des Polymers an die Oberflächen der Fasern und Füllstoffteilchen eine Rolle, sondern auch die Bildung von diskreten Faserflocken und Füllstoffclustern. Weitgehend unbekannt ist die mögliche Bildung von Polymerassoziaten und deren Wirkung.

Das Ziel der Untersuchungen war es, eine vertiefte Kenntnis der Mechanismen der Bildung von Assoziaten und Clustern zwischen verschiedenen gleichzeitig eingesetzten polymeren Papierhilfsmitteln und deren Eigenschaften und Auswirkungen auf papiertechnische und prozesstechnische Eigenschaften zu gewinnen.

Die Wechselwirkungen dieser Polymere untereinander in wässrigen Lösungen wurden anhand von Viskositätsmessungen und Untersuchungen der Rayleigh-Lichtstreuung charakterisiert.

Für die weitere Bestimmung der Wechselwirkungen mit Faser- und Füllstoffen wurden nur die Polymerkombinationen herangezogen, die in ihren Lösungen Wechselwirkungen gezeigt hatten. Dazu wurde zum einen die Wirkung auf die Füllstoffretention untersucht, welche im sogenannten „Dynamic Drainage Jar“ gemessen wurde. Diese Methode simuliert die Papierbildung durch einen einfachen Filtrationsprozess, wobei versucht wird die wichtigsten Einflussgrößen, die auf einer Papiermaschine wirken, zu berücksichtigen. Zum anderen wurden nach einer Standardmethode Laborblätter unter Verwendung verschiedener Papierzusatzstoffkombinationen hergestellt und einige wichtige Eigenschaften (Weißgrad, Opazität, Reißlänge und Formationsindex) bestimmt.

Die Ergebnisse der Viskositätsuntersuchungen führten zu der Erkenntnis, dass auch in stark verdünnter Lösung schwache Assoziate verschiedenartiger Polymere auftreten können. Sehr starke Wechselwirkungen zeigten lediglich die Kombinationen von Polymeren, die auch zu einer ausgesprochenen Flockung untereinander führten.

Mittels der Rayleigh-Lichtstreuung wurden zusätzlich lockere und nicht scherstabile Multimere sichtbar. Diese so gefundenen Assoziate haben alle eine relativ niedrige Assoziationskonstante, d.h. sie sind nur schwach stabilisiert und werden möglicherweise auch nur temporär gebildet.

Bei den Untersuchungen der Füllstoffretention konnte gezeigt werden, dass nur die Papierzusatzstoffe, die in ihren Lösungen untereinander zur makroskopisch sichtbaren Flockenbildung geführt haben, einen Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention zeigten. Betrachtet man die molare Zusammensetzung der Polymermischung, bei der das Retentionsmaximum erreicht wird, so findet man, dass dieses vom Molmassenverhältnis der beiden eingesetzten Polymere abhängt. Um eine maximale Wirkung zu erreichen, braucht man umso mehr von einer Komponente, je geringer deren Molmasse ist. Dies ist unabhängig vom Ladungsverhältnis, solange die beteiligten Polymere gegennamig geladen sind.

Aufgrund der Ergebnisse konnten neue Mechanismen aufgestellt werden, die die Art der Flockenbildung genauer beschreiben. Es wird geschlossen, dass vorwiegend



kettenförmige Polyelektrolytassoziate zwischen den Feststoffteilchen verbrückend wirken.

Die Polymerkombinationen, die keine Flockenbildung und nur schwache Wechselwirkungen untereinander gezeigt haben, zeigten schwache Antagonismen hinsichtlich der Füllstoffretention. Eine lockere Assoziatbildung scheint nicht auszureichen, um die Wirkung in Richtung höherer Retentionen der einzelnen Papieradditive zu verstärken. Es scheint so, dass die gebildeten schwachen Polymerassoziate nicht genügend scherstabil und daher auch nicht retentionswirksam sind. Ist bei den gefundenen Antagonismen ein nichtionisches Polymer im Spiel, lässt das auf einen besonderen Mechanismus schließen. Es ist zu erwarten, dass das kationische Polymer bevorzugt an die Füllstoffteilchen adsorbiert wird, aber durch das locker assoziierte neutrale Polymer daran gehindert wird, feste Brücken zu benachbarten Füllstoffpartikeln auszubilden. Das neutrale Polymer wirkt hier wie ein Schutzkolloid.

Um die postulierten Mechanismen genauer betrachten zu können, wurden mit den schon untersuchten Polymerkombinationen als Papieradditive Laborblätter hergestellt und deren Eigenschaften untersucht.

Die bei der Untersuchung der Füllstoffretention gefundenen Synergismen und Antagonismen konnten bei der Untersuchung der Blatteigenschaften bestätigt werden. Die Papierzusatzstoffkombinationen, die einen Synergismus hinsichtlich der Füllstoffretention bewirken, führten auch zu einem höheren Weißgrad und einer höheren Opazität bei den untersuchten Laborblättern.

Durch die Flockenbildung der Polymere untereinander führten alle auf die Retention synergistisch wirkenden Polymere zu einer Verschlechterung der Blattgleichmäßigkeit („Formation“). Dies weist darauf hin, dass diese Kombinationen nicht nur verstärkt die Faser-Füllstoff-Assoziation fördern, sondern auch Faserflocken und Füllstoffcluster bilden. Die gemessenen Werte der Reißfestigkeit bestätigen die aufgestellten Mechanismen der Flockenbildung. Durch die postulierte Agglomerierung der Polymere mit den Füllstoffteilchen werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern weniger gestört, als wenn die Polymere einzelne Füllstoffteilchen direkt an die Faseroberflächen binden. Deshalb wurden auch bei einigen Papierzusatzstoffkombinationen, die zu einer verbesserten Füllstoffretention führen, nicht die normalerweise hinzunehmenden Einbußen hinsichtlich

ihrer Reißfestigkeit gefunden.

Die Ergebnisse der Arbeit haben damit Hinweise auf die Bildung von kettenförmigen Polymerassoziaten in Lösung und auf deren Bedeutung bei Flockungs- und Retentionsvorgängen geliefert. Die Erkenntnisse können bei der Papierherstellung genutzt werden, um Füllstoffe besser und in größerer Menge im Papier zu retenieren, ohne dass dabei die übliche Verschlechterung der mechanischen Festigkeit eintritt.

## 6 Literatur

- 1 Goebel, K.: Chemische Zusatzstoffe – funktionell unentbehrlich und  
ökologisch nützlich. *das Papier* **6 A** (1997) V 91-V92
- 2 Bos, J. H.; Veenstra, P.; Verhoeven, H.; de Vos, P. D.: *Das Papierbuch*.  
1. Auflage, 1999, ECA Pulp & Paper b.v., 205
- 3 Linhart, F.: Eine dimensionsanalytische Betrachtung über die Wirkungs-  
weise von Retentionsmitteln. *Wochenbl. f. Papierf.* **117** (1989), Nr. 10,  
405-412
- 4 Kahl, T.: Das Positek-Verfahren als Mittel zur Optimierung der Füllstoff-  
retention. *Wochenbl. f. Papierf.* **125** (1997), Nr. 1, 8-11
- 5 Linhart, F.: Retention. PTS-Seminar „Grundlagen der Chemie für  
Papieringenieure.“ 1992, 7.1-7.38
- 6 *Papier Lexikon*, Band 3, S. 414-415
- 7 *Papier 2000: ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und  
Papierindustrie*. Bonn: VDP, 2000
- 8 Schempp, W.: *Chemische Technologie des Zellstoffs und Papiers*,  
Vorlesung SS 2000, TU-Darmstadt
- 9 Götsching, L.: *Papier in unserer Welt*. Düsseldorf, Wien, New York:  
VDP, 1990
- 10 *Papermaking Science*, Band 4, Kapitel 5
- 11 F. Linhardt: Retention, PTS Seminar „Grundlagen der Chemie für  
Papieringenieure“ 7.1-7.38 (1992)
- 12 Einhorn, A.: *Liebigs Ann. Chem.* **342** (1905) 207
- 13 Horn, D.: *Polyethylenimine – Physicochemical Properties and Applications*,  
in (IUPAC) *Polymeric Amines and Ammonium Salts*, Goethals ed.,  
Pergamon Press, Oxford, New York, 1980, S. 333

- 
- 14 Linhart, F.; Auhorn, W.: Polyvinylamin - Eine neue Klasse von Polymeren für die Papierherstellung mit umweltfreundlichem Eigenschaftsprofil. Das Papier **46** (1992) 10A, V38-V45
- 15 Arledter, H. F.; Mayer, A.: Synergistische Flockung stoffhaltiger Suspensionen der Papier- und Zellstoffindustrie. Das Papier **29** (1975) 10A, V32-V42
- 16 F. Linhart: Retention, PTS-Seminar „Grundlagen der Chemie für Papieringenieure“ 7.1-7.38 (1992)
- 17 Müller, F., Beck, U.: Das Papier **32** (1978) 10A, V25-V31
- 18 U. Carlson, Proceedings 24<sup>th</sup> EUCEPA Conference Stockholm (1990)
- 19 Ivanova, N.; Benchewa, S.; Mateva, R.: Synthese und Anwendung von neuen Copolymeren in der Papierherstellung. Cell. Chem. Technol. **30** (1996) <sup>3</sup>/<sub>4</sub>, 223-341
- 20 Eklund, D.; Lindström, T.: Paperchemistry- An introduction. DT Paperscience publications, Finnland, 1991, 145-179
- 21 Beck, U.; Müller, F.; Goossens, J. W. S.; Rohloff, E.; Tretter, H.: Theoretische und praktische Probleme zur Klärung von Retentionsproblemen. Wochenbl. f. Papierf. **105** (1977), Nr. 11/12, 391-398
- 22 Hollemann, Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, 1985, de Gruyter, Berlin, 877-880
- 23 Haman, C. H.; Vielstich, W.: Elektrochemie 1. Taschentext 41, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 2. Überarbeitete Auflage **1985**
- 24 Tanaka, H.; Swerin, A.; Ödberg, L.: Transfer of cationic retention aid from fibers to fine particles and cleavage of polymer chains under wet-end papermaking conditions. Tappi **76** (1993), Nr. 5, 157-163
- 25 Harms, M.; Hoffmann, J.: Mehrkomponentensysteme und ihre Anwendung. Informationsartikel Akzo Nobel Chemikals GmbH, Düren

- 
- 26 Philipp, B.; Dawydoff, W.; Hong, L. T., Linow, K. J.: Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen und ihre Bedeutung für die Papierindustrie. Zellstoff Papier **28** (1979), Nr. 5, 203-207
- 27 Schempp, W.; Tran, H. T.: Die Polyelektrolyttitration-Methode, Aussage, Einschränkungen. Wochenbl. f. Papierf. **109** (1981), Nr. 19, 726-734
- 28 Schramm, G: Einführung in die Rheologie und Rheometrie. Karlsruhe: Haake 1995
- 29 Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. Weinheim: VCH, 1990
- 30 Gruber, E.: Polymerchemie. Darmstadt: Steinkopff, 1980
- 31 Gruber, E.; Suhendra, B.: Verfolgung der Mikrogelbildung in Lösungen von Makromolekülen. Messungen an Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-co-vinylacetat und Polyvinylacetat. Progr. Colloid & Polymer Sci., **60** (1976), 220-229
- 32 Tappi Test Method T 261 cm-94: Fines fraction of paper stock by wet screening, 1994
- 33 Papier Lexikon, Band 3, S. 389
- 34 Papier Lexikon, Band 2, S. 374-376
- 35 DIN 53 112, Prüfung von Papier und Pappe. Zugversuch
- 36 Weigl, J.; Völkel, H.-G.; Grenz, R.: Erhöhung des Holzstoff- bzw. Füllstoffgehaltes von LLWC-Streichrohpapier ohne Festigkeitsverlust. Wochenbl. f. Papierf. **122** (1994), Nr. 14, 562-569
- 37 Zellcheming-Merkblatt V/8/76: Herstellung von Prüfblättern aus Halbstoffen mit Hilfe des Rapid-Köthen-Gerätes
- 38 Zellcheming-Merkblatt V/5/60, Einheitsmethoden für die Festigkeitsprüfung von Zellstoffen, E. Mahlung des Zellstoffes
- 39 DIN EN ISO 536: Bestimmung der flächenbezogenen Masse, 1996

- 
- 40        DIN EN 20187: Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und  
Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung,  
1993
- 41        Praast, H.; Göttching, L.: Formation graphischer Papiere. Das Papier **45**  
(1991), Nr. 7, 333-347
- 42        Praast, H.; Göttching, L.: Formation graphischer Papiere. Das Papier **45**  
(1991), Nr. 7, 333-347
- 43        Tappi Test Method T 452 om-92: Brightness of pulp, paper and  
paperboard (directional reflectance at 457 nm), 1992
- 44        DIN 53146-79: Prüfung von Papier und Pappe: Bestimmung der Opazität,  
1977
- 45        DIN 5033: Farbmessung. Teil 9: Weißstandard für Farbmessung und  
Photometrie, 1982