



Aussagekraft gängiger Leimungstestmethoden

*M.Daivapu, T.Nemasasi und A.Lind
Hochschule München*

R.Beltz, Global Paper Consulting, Leipzig

Gliederung

- Leimung, Eignung und Funktionalität von Papier
- Gängige Leimungs-Testmethoden und Cobb-Wert
- Zielstellung des Projektes
- Versuchsplan zur Blattbildung
- Auswertung der Daten aus dem Versuchsplan
- Ultraschall-Transmissionsmessung und Papierphysik
- Präsentation von Ergebnissen
- Fazit



Was ist Leimung?

- Leimung ist die Verringerung des natürlich vorhandenen Saugvermögens von Papier und Fasern gegenüber Wasser durch den Einsatz von Chemikalien – ursprünglich Leimungsmitteln – bei der Papierherstellung.
- Leimung beeinflusst:
 - die Benetzbarkeit der Papieroberfläche,
 - die Hydrophilität der Papierfasern und
 - die Kapillaren des Papiergefüges.
- Leimung bestimmt über:
 - die Haltbarkeit und Klimastabilität,
 - die Eignung von Papier für seine Nutzung und
 - die Funktionalität.



Eignung und Funktionalität von Papier

- In der Weiterverarbeitung und während der Nutzung muss das Papier alle Anforderungen erfüllen, die die Technologien und das Umgebungsklima (Temperatur, Feuchte, Druck) verlangen. Es muss aus Sicht der Verarbeitung und späteren Nutzung **funktionieren**.
- Die drei entscheidenden Eigenschaften für die Funktionalität sind die Dynamik von:
 - Saugfähigkeit
 - Kapillarität
 - Dimensionsveränderung in X-Y-Z bei Feuchte-Veränderung in der Faserwand.
- Der Begriff der Funktionalität (bereits 1993 auf dem IMPS von Robert Beltz eingeführt) hilft der Papierwelt, Anforderungen an ein Papiererzeugnis zu formulieren, die die Papiererzeugung chemisch und technologisch in Prozesseigenschaften von Papier umsetzen kann.



Gängige Leimungs-Testmethoden

Allen Testmethoden des vorigen Jahrhunderts zum Nachweis der Papierleimung ist gemeinsam:

- sie dienen dem praktischen Nachweis der Eignung bei Einsatz von Harzleimung,
- sie verwenden eine Prüflüssigkeit, vorwiegend normierte Flüssigkeiten wie destilliertes Wasser und wässrige Prüftinten,
- sie setzen das Papier der Flüssigkeit aus,
- sie erfassen einen durch das Messprinzip bestimmten Messwert nach einer festgelegten Einwirkzeit und
- können deshalb nicht zwischen Oberflächen- und Masseleimung und dem Einsatz von Stärke und Additiven unterscheiden.



Testmethode: Cobb-Wert

Zum Nachweis von Leimung und Eignung hat sich die Messmethode nach Cobb durchgesetzt, kurz als Cobb-Wert bezeichnet (DIN EN ISO 535).

- Der Cobb-Wert ist das Wasseraufnahmevermögen des Papiers nach einer definierten Zeit bei einer Wassersäule von 10 mm.
- Das Wasseraufnahmevermögen wird beeinflusst durch: Kapillarvolumen, Hohlräume, gebundenes Wasser.
- Durch Faserquellung verändert sich das Speichervermögen dynamisch.
- Wichtige Einflüsse auf den Cobb-Wert sind daher: Faser-Typ, Fasermorphologie und Fibrillierung, Füllstoff und Stärke.



Zielstellung des Projektes

- Herstellung von Blättern mit der exakt gleichen Faserstoffmenge von 2,4 g otro je Blatt.
- Überprüfung der Relevanz von Cobb-Wert zur Papierleimung und zur Aufnahme von Wasser.
- Anwendung der dynamischen Ultraschall-Transmissionsmessung DPM zum Nachweis der Leimung, der Eignung und der Funktionalität von Papier.



Versuchsplan – Materialien (1)

- Versuchsplan zur Blattbildung mit einem Blattbildner Rapid-Köthen
- Faserstoff
 - 80 % Eukalyptus, 20 % Fichte
 - ungemahlen (SR: 17) und im Holländer gemahlen (SR: 36)
 - die Faserstoffmenge wurde auch bei Zugabe von Füllstoff konstant gehalten (2,4 g otro)
- Stärke
 - kationisch, mittlerer Substitutionsgrad
- AKD



Versuchsplan – Materialien (2)

- Füllstoff: GCC mit 60 % < 2 μ m
 - in Vorversuchen wurde die Füllstoff-Retention gemessen
→ Aufgrund dieser Versuche wurde die doppelte Menge an Füllstoff zugegeben, die im Versuchsplan angegeben ist (für 15 % Soll-Füllstoffgehalt wurden 30 % zugegeben).
- Retentionsmittel:
 - in allen Versuchen sind 0,06 % enthalten

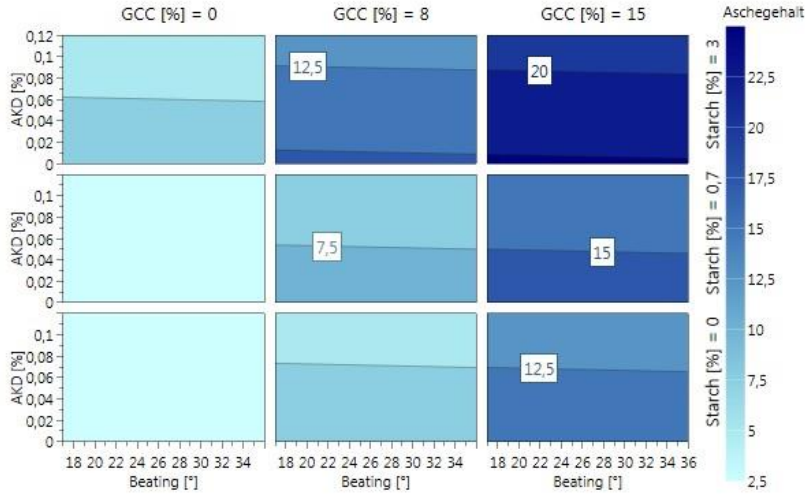
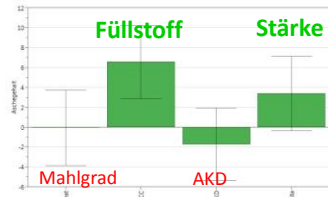


DoE: Versuchsplan („Modde“, Fa. Umetrics)

Test	SR	Füllstoff [%]	AKD [%]	Starch [%]
1	17	8	0,04	0,7
2	36	8	0	0
3	36	0	0,12	0,7
4	36	15	0,04	3
5	17	15	0,12	0
6	17	0	0	3
7	17	15	0,12	0
8	17	15	0	0,7
9	36	8	0,12	3
10	36	8	0	0
11	17	15	0	0,7
12	17	0	0,04	0



Aschegehalt der Papiere



Probleme bei der Interpretation nach Versuchsplan (1)

- Im Versuchsplan sind auch Versuche ohne Leimungsmittel sowie mit 0,04 % Leimungsmittel plus Füllstoff enthalten.
- Bei diesen Versuchen ist keine Messung des Cobb-Wertes möglich, da das Wasser sofort durch das Papier hindurchschlägt.
- Für eine Auswertung wurde daher für diese Werte ein „imaginärer“ Wert von 100 g/m^2 angegeben.

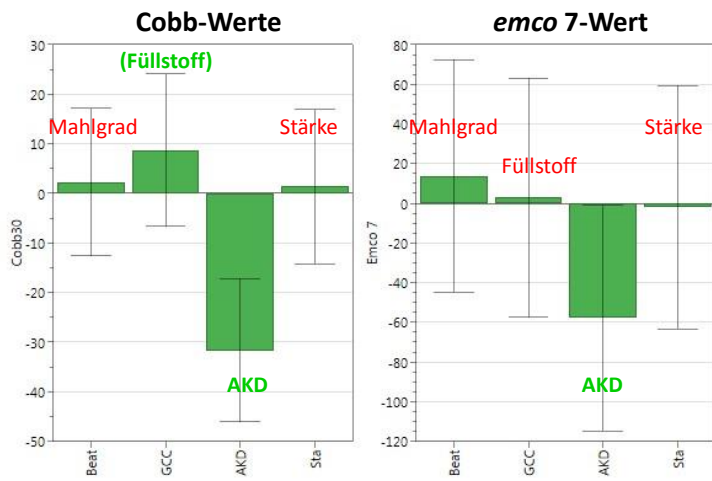


Probleme bei der Interpretation nach Versuchsplan (2)

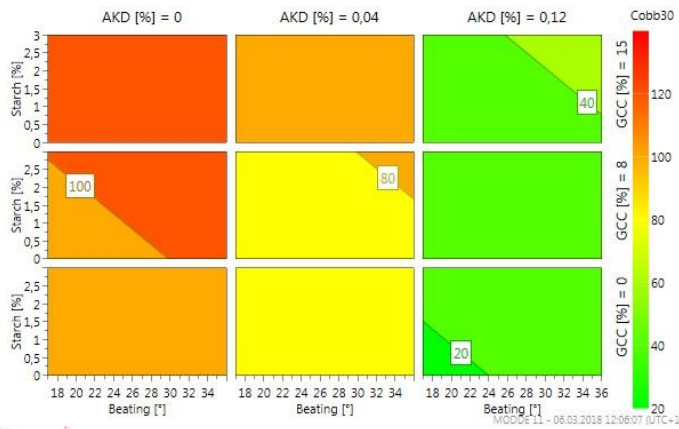
- Der unterschiedliche Füllstoff-Gehalt macht eine Interpretation der Ergebnisse schwierig.
- Der Einfluss von Stärke auf die Leimung ist nur schwer nachweisbar, da mit steigendem Gehalt gleichzeitig die Retention und damit der Füllstoffgehalt steigen.



Signifikanz der Einflussgrößen



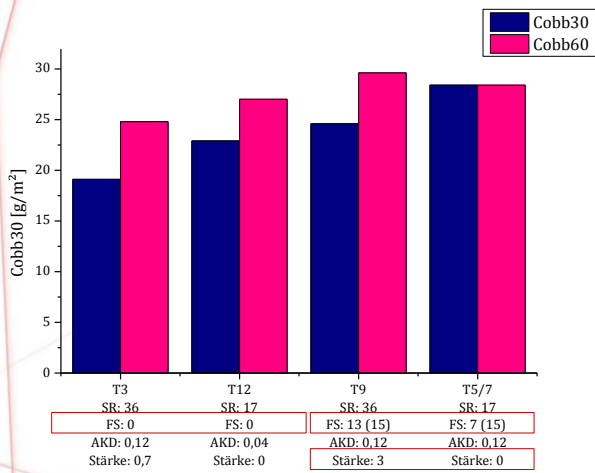
Cobb-Werte am Beispiel Cobb 30



- Füllstoff hat laut Modell keinen signifikanten Einfluss auf den Cobb-Wert.
- Die Daten der messbaren Versuche legen jedoch den Schluss nahe, dass der Füllstoffgehalt einen Einfluss hat.



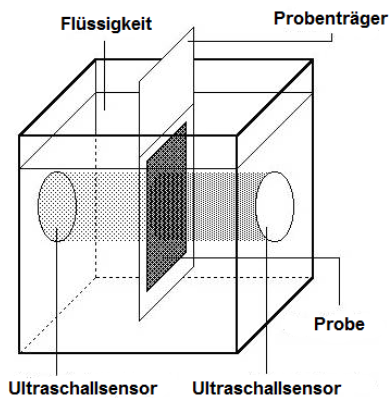
Cobb-Werte der verschiedenen Papiere



- Auch Stärke scheint einen (positiven) Einfluss auf den Cobb-Wert zu haben.
- Ob dies durch das "Vorhandensein" der Stärke oder das verringerte spezifische Volumen hervorgerufen wird, kann durch diese Untersuchung nicht geklärt werden.



Ultraschall-Transmissionsmessung



- Die Materialprobe wird auf direktem Weg von der Schallwelle durchstrahlt.
- Ein Empfänger wandelt die eintreffende Schallwelle in ein digitales Signal.
- In einem Millisekunden-Zeittakt entsteht so ein Ultraschall-Signal-Zeitdiagramm.
- Während der Messung wirkt permanent der hydrostatische Druck von 2 und 4 Millibar.
- Für Papierstrukturen sind 1 und 2 MHz bedeutsam.



27. IMPS – Internationales Münchner Papier Symposium 7.-9. März 2018



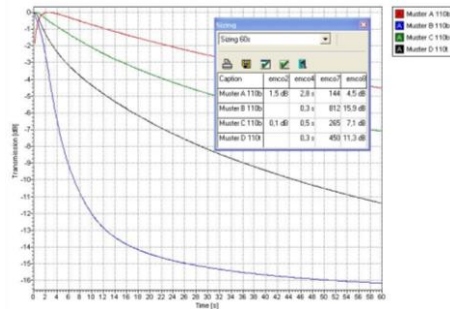
17

Der Zusammenhang zwischen Papierleimung und der Ultraschalldämpfung bei 2 MHz wurde erstmals 1982 von Dr. Y. Pan an der Universität von Tokyo nachgewiesen.

Den ersten Leimungstester gibt es 1983.

emco DPM 66

- emco DPM66 – Gerätesystem der 4. Generation
Ultraschall – Transmission und Reflexion
- Absolut kalibrierte Ultraschallelektronik mit zertifizierten Schallwandlern sichern Vergleichbarkeit in historischen Zeiträumen.



Physikalische Grundlagen der Signal-Interpretation (1)

- Faserstruktur und kompressible Inhaltsstoffe beeinflussen die Schallausbreitung gemäß der Rayleigh-Streuung. Eine Signaländerung ist der Beweis für genau diese Änderungen.
- Die Ultraschallausbreitung im trockenen Papier erfolgt ausschließlich über das Fasergefüge. Eine Ultraschallausbreitung in Luft ist nicht möglich.
- Durch die Faserwandabsorption von Wasser ändern sich Dichte, Elastizitätsmodul, Steifheit und damit auch die Schallgeschwindigkeit im Papier. Die Dämpfung nimmt je nach Wasser absorbierender Faserstoff-Menge um das 10 bis 1000 fache zu (60 Dezibel) und erzeugt den größten Messeffekt.
- Über die Verringerung der Faserabsorption von Wasser lässt sich Leimung nachweisen.



27. IMPS – Internationales Münchner Papier Symposium 7.-9. März 2018



19

Ultraschall-Anwendungen zur Untersuchung von Werkstoffen, Verbundmaterialien, Gebäuden, usw. sind seit langem bekannt. Die Ultraschallphysik ist seit 100 Jahren erforscht und bekannt.

Physikalische Grundlagen der Signal-Interpretation (2)

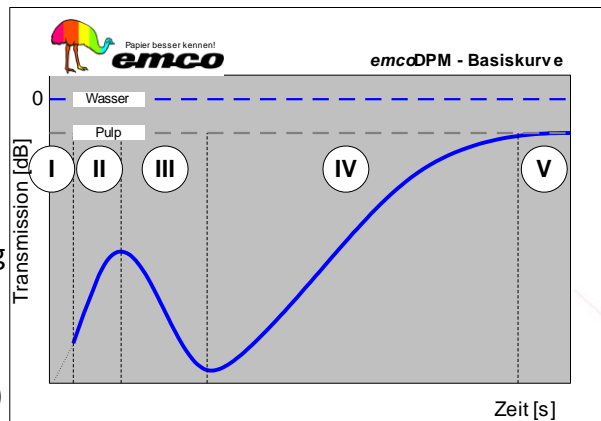
- Die Bildung von Hydrathüllen um die Fasern durch Stärke vermindert die Dämpfung. Oberflächenstärke führt deshalb sogar zum Signalanstieg. Die Hydrathüllen um die Fasern verhindern oder behindern die Faserwandabsorption, die durch Ultraschall besonders sensibel detektiert wird.
- Im zeitlichen Verlauf der Transmissions-Messung in Wasser als Medium durchläuft das Papier in verschiedenen Phasen den Übergang vom Festkörper zur Suspension von Mikrofasern. Die höchste Dämpfung von Papier in Wasser wird erreicht, wenn die Faserwandabsorption abgeschlossen ist.
- Die Auflösung von Bindungen infolge der Quellung der Fasern führt zur Suspension (Pulp) und ist verbunden mit einem Signalanstieg.



Basiskurve Wasser (Ultraschallsignal)

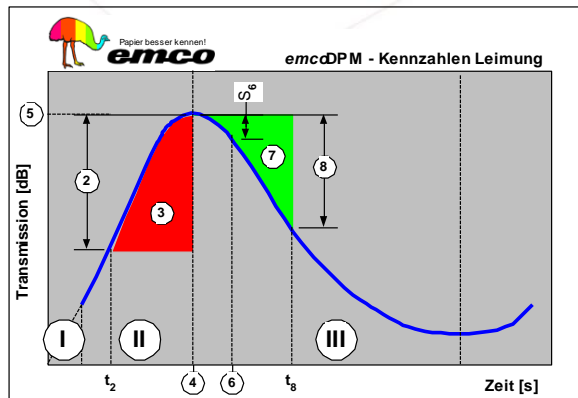
Die Ultraschall-Basiskurve beschreibt die Zustandsänderung von Papier in Wasser, wenn die Phasen nacheinander ablaufen.

- I. Benetzung der Oberfläche
- II. Kapillarpenetration
- III. Faserabsorption
- IV. Faserquellung und Auflösung der Faserbindungen
- V. Pulp
(Wasser-Faserstoff-Gemisch)



Kennzahlen für Oberflächen- und Masseleimung

- emco2** – Benetzung statisch
- emco3** – Benetzung dynamisch
- emco4** – Hydrophobierungskennzahl
- emco5** – Steifheitsindex
- emco6** – Beginn Faserabsorption
- emco7** – Dynamik Faserabsorption
- emco8** – Faserabsorption statisch



Leimung und Steifheit

→ Phasen I, II und III

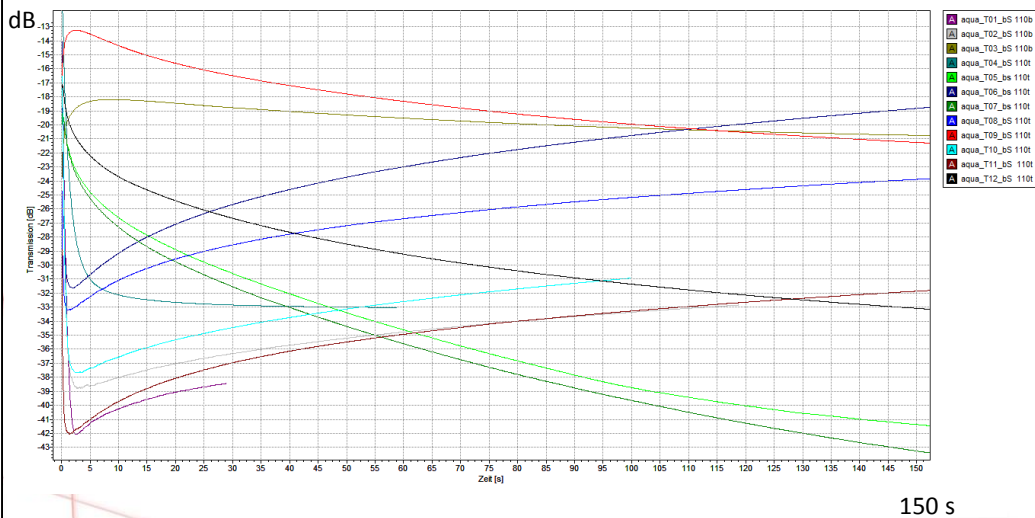
Oberflächenleimung und Stärkeinsatz → emco2 bis emco6

Masseleimung, auch mit Stärke

→ emco7 und emco8



Ergebnisse: Mittelwertkurven – 1 MHz



27. IMPS – Internationales Münchner Papier Symposium 7.-9. März 2018



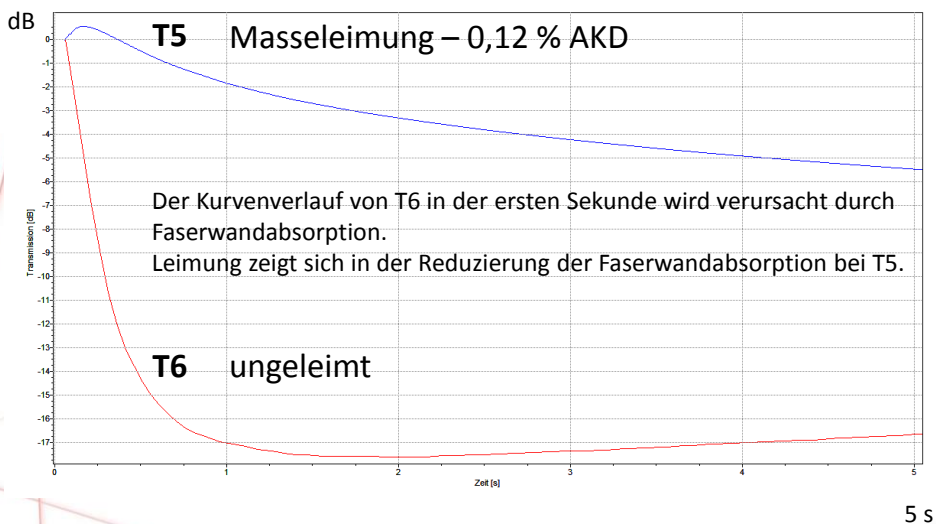
23

Jede Mittelwertkurve von 1 und 2 MHz ist die Zusammenfassung von bis zu 32 Einzelmessungen, die an mindestens drei verschiedenen Blättern vorgenommen wurden.

Bei jeder Messung wird je Frequenz eine Probe von 10 mm Kreisfläche ausgewertet.

Alle Messungen wurden mit einem speziellen Probenträger durchgeführt, sodass keine Trägerplatte oder ein doppelseitiges Klebeband den Absolutwert in Dezibel beeinflusst. Im Schall-Feld befanden sich nur das Medium Wasser und die Papierprobe.

Leimung und prozessrelevante Funktionalität



Der Kurvenverlauf von T6 in der ersten Sekunde wird verursacht durch Faserwandabsorption.
Leimung zeigt sich in der Reduzierung der Faserwandabsorption bei T5.

T6 ungeleimt

5 s



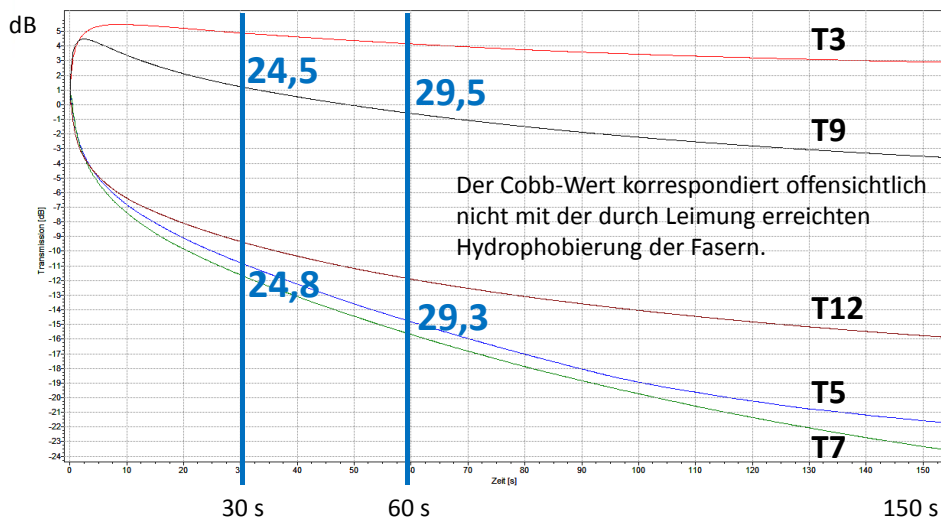
27. IMPS – Internationales Münchner Papier Symposium 7.-9. März 2018



24

Das ungeleimte Papier T6 beendet in der ersten Sekunde die Faserwandabsorption und zeigt ab der zweiten Sekunde bereits die Auflösung der Faserbindungen infolge Quellung des Faserstoffes.

Leimung und Cobb-Wert



Test	SR	Filler [%]	AKD [%]	Starch [%]	Cobb 30	Cobb 60
T3	36	0	0,12	0,7	19	25
T5	17	8,2 (15)	0,12	0	24,8	29,3
T7	17	8,3 (15)	0,12	0	28,5	28,8
T9	36	13,2 (8)	0,12	3,0	24,5	29,5
T12	17	0	0,04	0	22,9	26

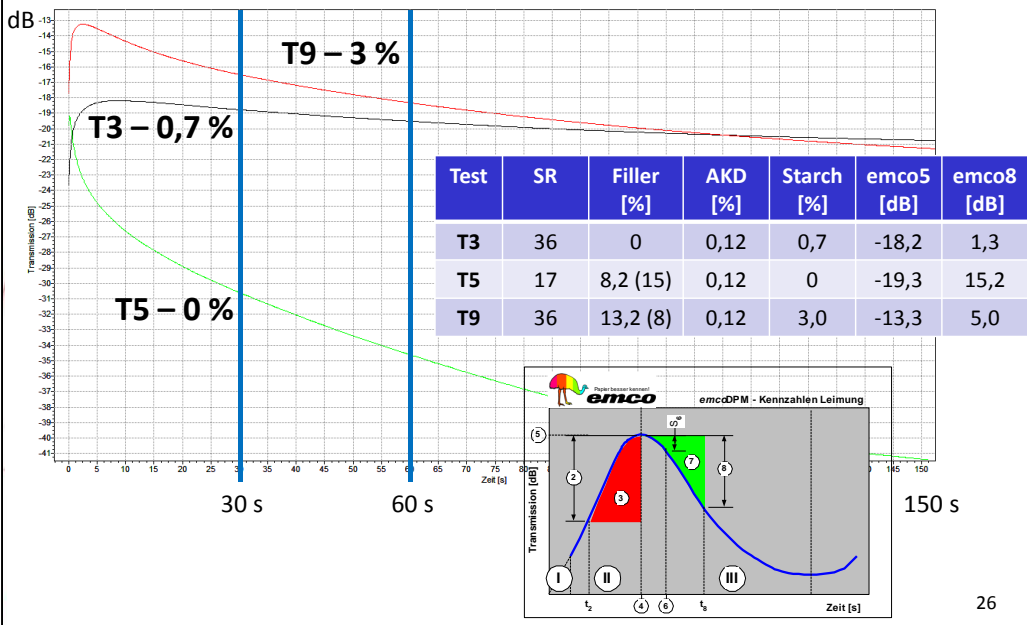
25

T9 und T5 haben gleiche Cobb-Werte bei Cobb 30 und Cobb 60, aber wie anhand der Kurven zu sehen, Unterschiede in der Leimung, sichtbar durch die Faserwandabsorption bei T5.

Ein zweites Beispiel dafür, dass der Cobb-Wert nicht die Leimung zeigt, liefert der Vergleich der Cobb-Werte von T3 und T12.

Die Ultraschall-Transmission zeigt bei Muster T3 Voll-Leimung, während man bei T12 in den ersten 30 Sekunden eine starke Faserwandabsorption beobachten kann.

Einfluss der Stärke auf die Hydrophobierung und Statik des Papiers



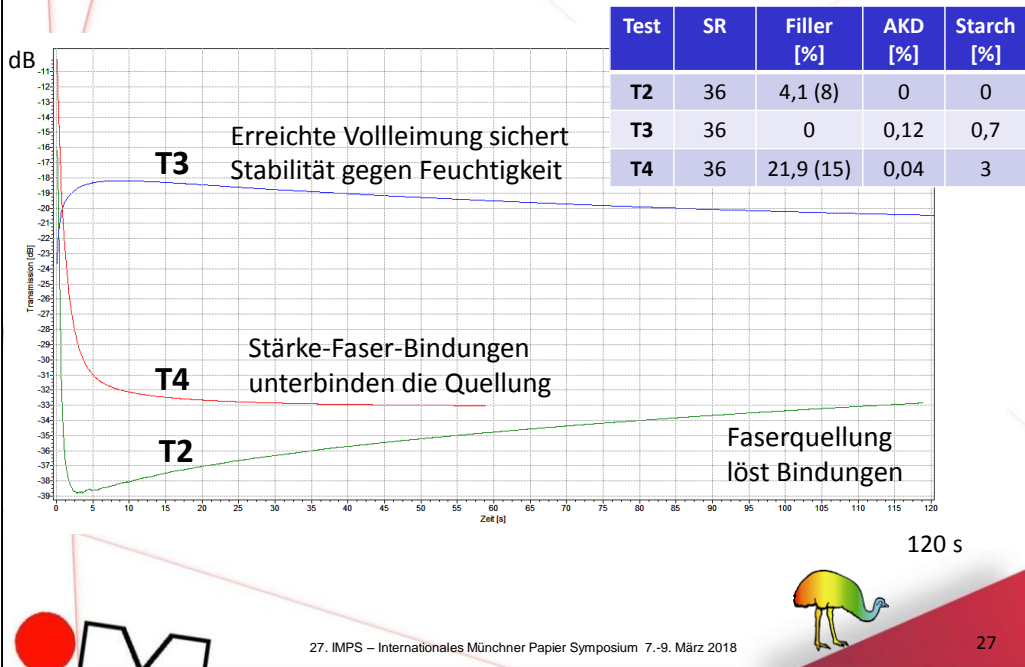
Die Hydrathüllen-Bildung der Oberflächenstärke bei T9 und T3 führt zum Signalanstieg in den ersten Sekunden.

Mehr Stärke führt zu höherer Festigkeit, wie am *emco5*-Wert abgelesen werden kann. Wie und wodurch der Effekt entsteht, kann erstmals untersucht werden.

Die Hydrathüllen schützen die Fasern vor Wasser und die höhere Affinität von Stärke bewirkt die Verringerung des Wassers in den Fasern, was wiederum deren Feuchte abhängige Festigkeit erhöht.

Hinweis: 6 dB Unterschied bedeuten eine Verdopplung bzw. Halbierung der Schallamplitude.

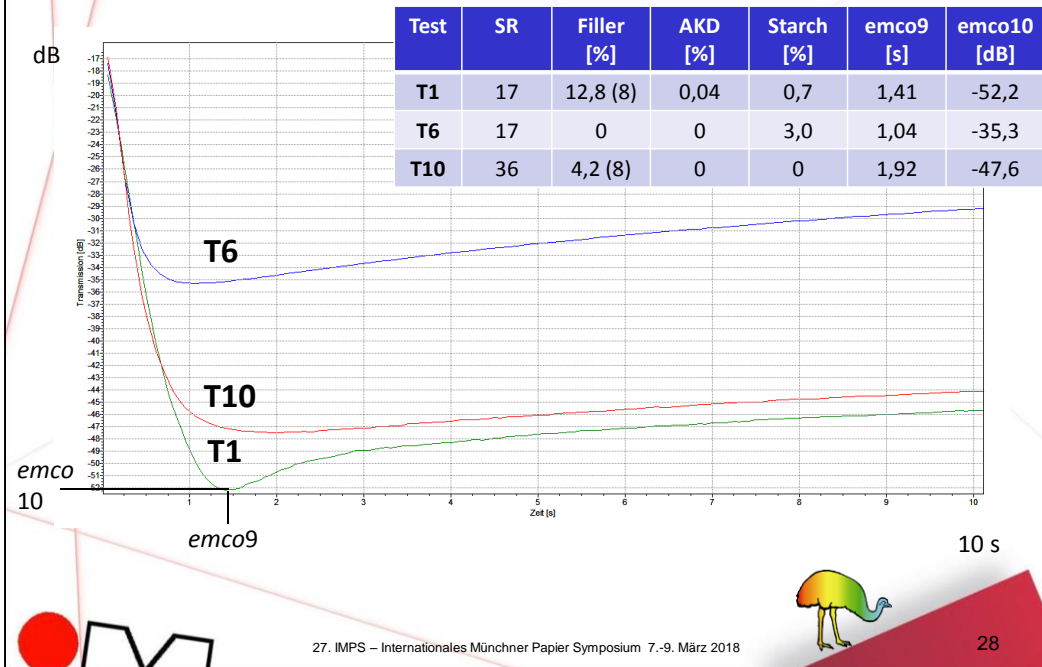
Stabilität durch Stärke und Leimung – SR gleich



Die Signalverläufe in der Grafik sind nicht normiert.

Der Wert der y-Achse in Dezibel beschreibt den absoluten physikalischen Zustand des Papiers.

Faserbindungen nass



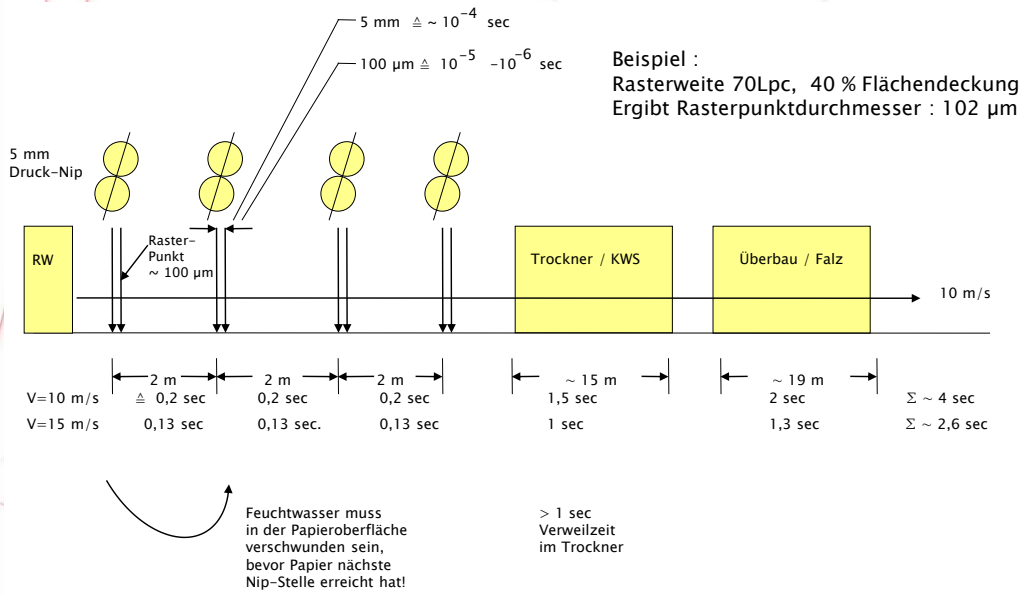
Alle Papiere sind hoch saugfähig.

Die Kennzahl *emco9* ist der Zeitpunkt in Sekunden, zu dem das Minimum erreicht wird.

Die Kennzahl *emco10* in Dezibel beschreibt den absoluten Papierzustand des vollständig durchtränkten Papiers und kann als Nassfestigkeit interpretiert werden. Je kleiner der Wert, je größer die Festigkeit, gleiche Faserstoffmengen – wie im Versuch realisiert – vorausgesetzt.



Zeitverhältnisse in der Druckmaschine

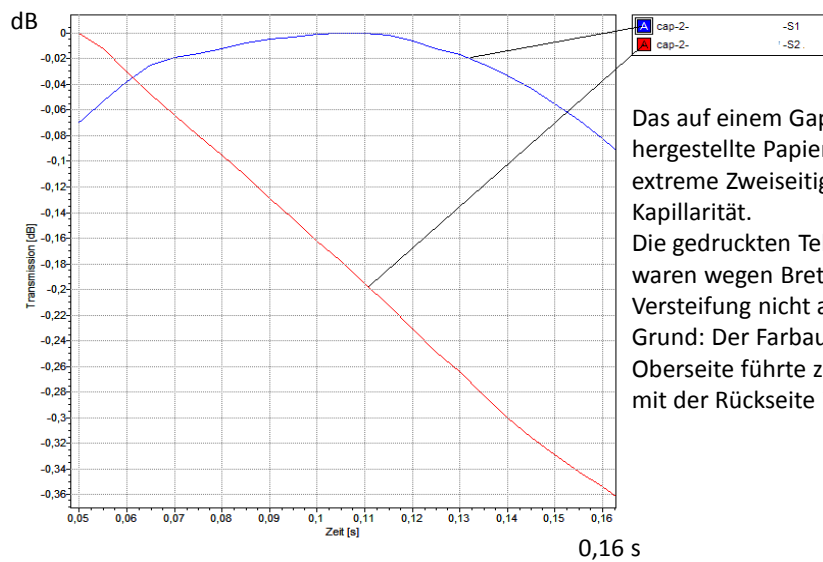


29

Die Anforderungen an die Funktionalität eines Papiers kann man aus dem Schema der Verarbeitungstechnologie und der Annahme einer Geschwindigkeit ableiten.

Im Bild ist das Funktionsschema einer Heatset-Druckmaschine (Quelle: Vortrag Dr. Meder IMPS 2007) dargestellt.

Funktionalität: Telefonbuch – Reklamation

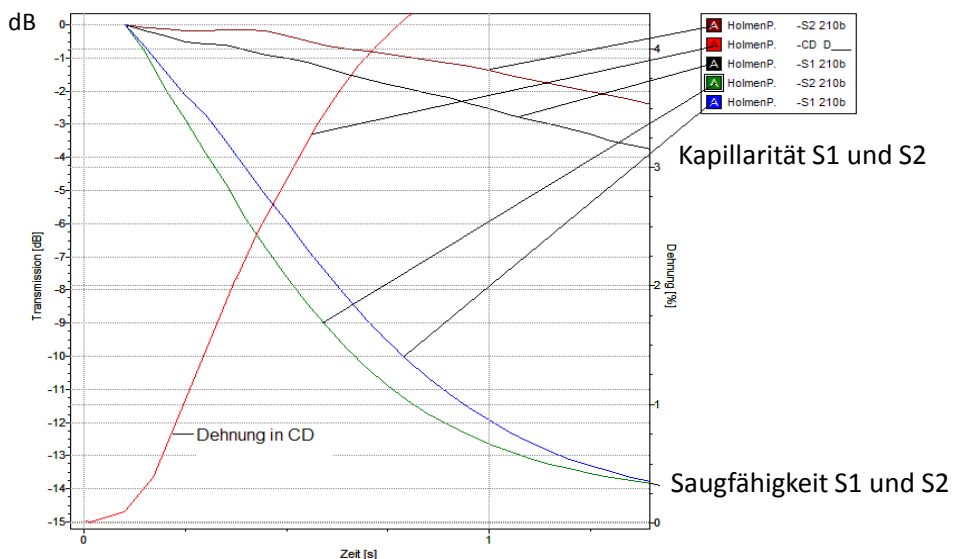


Das auf einem Gap-Former hergestellte Papier zeigt eine extreme Zweiseitigkeit in der Kapillarität. Die gedruckten Telefonbücher waren wegen Brett artiger Versteifung nicht auslieferbar. Grund: Der Farbaufbau auf der Oberseite führte zur Farbhaftung mit der Rückseite im Telefonbuch.

30

Wie aus dem Schema der Druckmaschine ersichtlich, geht es um die Dynamik von 130 bis 200 Millisekunden zwischen zwei Druckwerken.

Beispiel für Funktionalität: Tiefdruckpapier



31

Diese typische Tiefdruck-Funktionalität eines SC-Papiers mit Kaolin und Füllstoff „verträgt“ kein Wasser.

Im Offset würde diese Funktionalität katastrophale Folgen haben: Trocken laufende Gummitücher, Fan-Out-Effekte und extreme Reißerquote.

Fazit (1)

- Die in der Praxis der Papiererzeugung anzutreffende Gleichsetzung von Leimungsgrad als Faserhydrophobierung und Cobb-Wert trifft nicht zu.
- Die in der Praxis der Papiererzeuger und Verarbeiter anzutreffende Gleichsetzung von Cobb-Wert und Funktionalität für die Weiterverarbeitung sowie die Eignung für die Papiernutzung ist nicht schlüssig.



Fazit (2)

- Die Ultraschall-Transmissionsmessung leistet den entscheidenden Beitrag zur messtechnologischen Beschreibung der:
 - Leimung,
 - Funktionalität mit Prozess relevanter Dynamik,
 - Eignung und Haltbarkeit von Papier.
- Mit der im Projekt praktizierten Blattbildung kann jeder Papierhersteller seine Papiertechnologie und Chemie optimieren und zunehmend zielorientiert seinen Kunden eine optimale Funktionalität liefern.

