

## **17 Steuerung der Benetzbarkeit (Hydrophilie/Hydrophobie)**

Papier ist der klassische Informationsträger. Eine seiner wichtigsten Eigenschaften ist die Beschreib- und Bedruckbarkeit. Diese beruht auf dem Adsorptions- und Saugvermögen, für die wiederum Porosität und die Benetzbarkeit gegenüber Tinten und Druckfarben verantwortlich sind. Die Benetzung durch eine Flüssigkeit kommt durch molekulare Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Feststoff-Oberfläche zustande, die vor allem durch schwache Van der Waals-Kräfte und Wasserstoff-Brücken-Bindungen dominiert werden. Überwiegen die Wasserstoff-Brücken-Bindungen, dann kommt eine gute Benetzung durch Wasser zustande (Hydrophilie), überwiegen dagegen die Van der Waals Kräfte, wird der Kontakt zu fettartigen Substanzen begünstigt (Lipophilie) und Wasser wird abgestoßen (Hydrophobie). Der Ausdruck „Lipophilie“ ist damit komplementär zu „Hydrophobie“.

Da Rohpapier für das Beschreiben und Bedrucken zu hydrophil ist, muss es mehr oder weniger hydrophobiert werden. Diesen Vorgang bezeichnet man allgemein als Leimung engl. „sizing“), weil man ursprünglich das Faserpapier mit aus Tierhäuten gewonnenen Leim bestrich, um ihm Oberflächen zu verleihen, die dem Pergament ähnlich sind. Heute verbindet man den Ausdruck „leimen“ eher mit verkleben, die Bezeichnung „wachsen“ würde der tatsächlichen Funktion näher kommen.

### **17.1 Masseleimung**

#### **17.1.1 Bedeutung der Leimungsmittel unter den chemischen Additiven**

Leimungsmittel gehören zu den chemischen Additiven, die schon sehr früh in der Entwicklung der Papierindustrie eingesetzt wurden. Es handelt sich dabei im Gegensatz zu den meisten modernen Additiven nicht um Polymere sondern um niedermolekulare Verbindungen. Abbildung 17-1 zeigt, dass noch heute Leimungsmittel etwa ein Viertel der Menge an chemischen Additiven ausmachen.

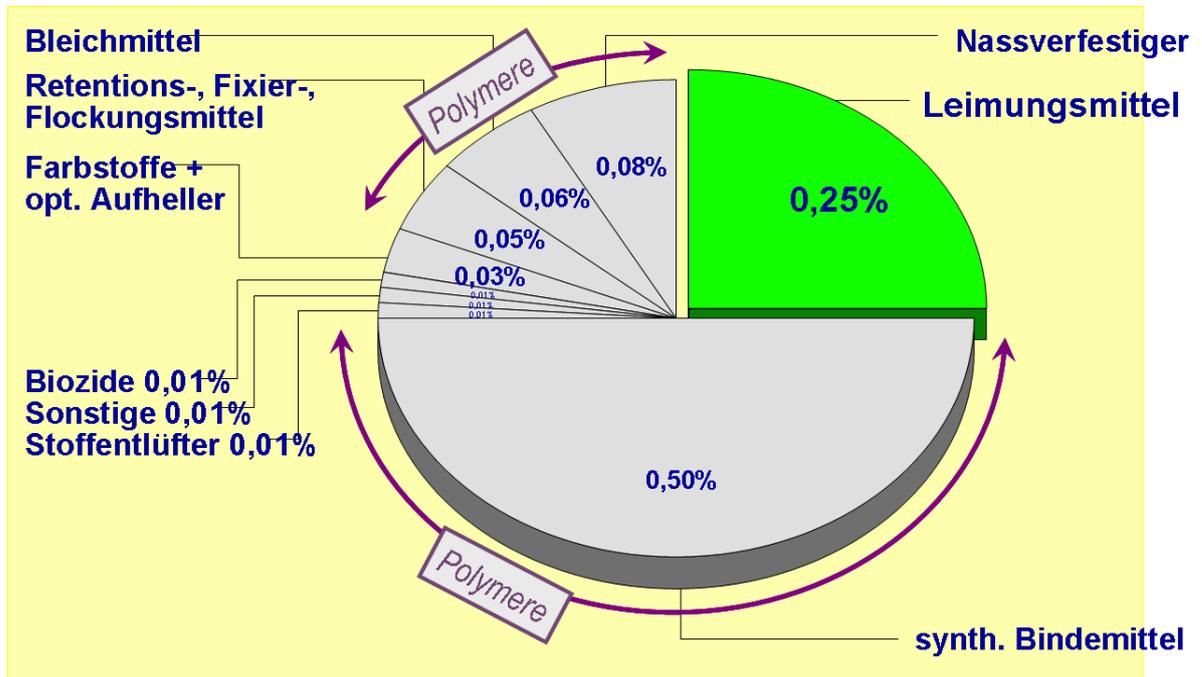


Abbildung 17-1: Anteil an Leimungsmitteln an den chemischen Additiven

### 17.1.2 Aufgabe der Masseleimung

Cellulose- und polyosenhaltige Fasermaterialien (Zellstoffe, Holzstoffe) weisen einen polaren, stark hydrophilen Charakter auf, d. h. sie sind durch Wasser bzw. wässrige Systeme leicht benetz- und quellbar. Bei der Papierherstellung und -verarbeitung, sowie beim Beschreiben und Bedrucken des hergestellten Papiers, bedeutet dies ein meist zu starkes, unkontrollierbares Eindringen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten in das offenporige Faservlies, was u. a. zu folgenden Problemen führt:

- Schwächung der Faser-Faser-Bindung
- Verschlechterung mechanischer Eigenschaften
- Verringerung der Dimensionsstabilität
- schlechte Beschreib- und Bedruckbarkeit.

Zur Steuerung des Benetzungs- und Penetrationsverhaltens werden deshalb zahlreiche Papiersorten geleimt, d. h. durch die Zugabe entsprechender Hilfsmittel teilhydrophobiert (Mechanismus: Abbildung 17-2).

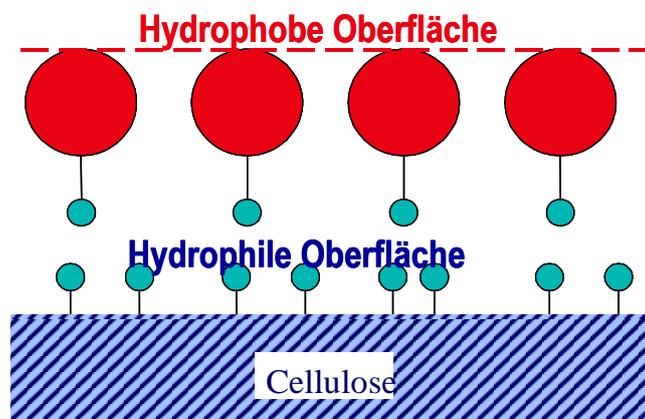


Abbildung 17-2: Schematische Darstellung der Wirkung eines Leimungsmittels

Die Moleküle des Leimungsmittels enthalten einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülabschnitt. Mit den hydrophilen Gruppen werden sie an der Cellulose fixiert, so dass die hydrophoben Seiten eine neue Oberfläche bilden. Allerdings wird nur ein geringer Teil der Hydroxylgruppen der Cellulose auf diese Weise blockiert, es handelt sich also nur um eine Teilhydrophobierung. Der Hydrophobierungsgrad („Leimungsgrad“) muss auf das für die geplante Anwendung des Produkts optimale Eigenschaftsprofil angepasst werden.

Man kann die Leimungsmittel-Moleküle entweder direkt durch kovalente Bindungen mit der Cellulose verknüpfen. Dazu müssen sie ganz spezielle reaktive Gruppen besitzen, die unter den Bedingungen der Papierherstellung mit OH-Gruppen reagieren können.

Alternativ verwendet man ein Fixiermittel, das auf der Faser-Oberfläche aufzieht und andererseits auch das Leimungsmittel binden kann. Diese beiden Fixiermechanismen werden schematisch in Abbildung 17-3 dargestellt:

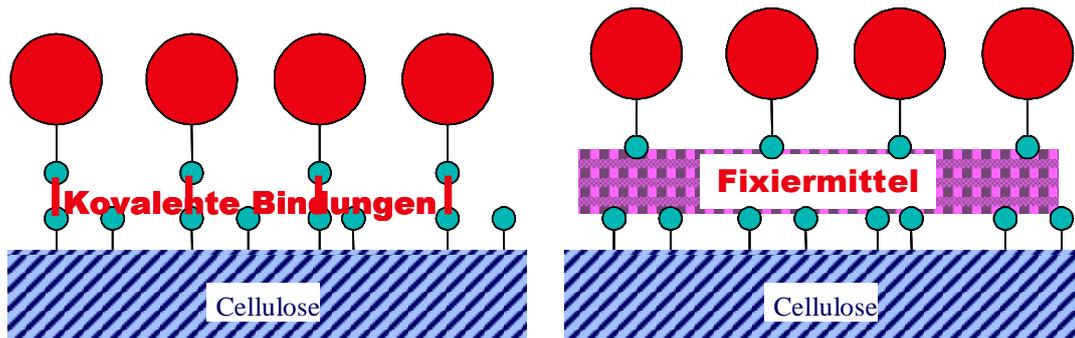


Abbildung 17-3: Fixierung des Leimungsmittels

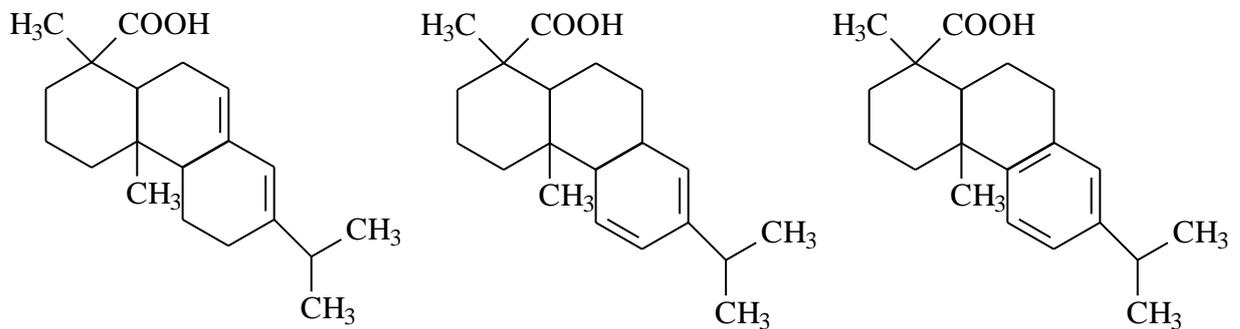
### 17.1.3 Harzleimung

Die älteste Art der Leimung war das Eintauchen von Papieren in Tierleim, d. h. in Lösungen von aus Tierhäuten und -knochen gewonnenen Eiweißen („Kollagen“). Aus dieser historischen Praxis leitet sich auch die Bezeichnung „Leimung“ her.

Dieses Verfahren wurde ab 1807 praktisch völlig verdrängt durch die Erfindung von Illig (Darmstadt), der den kostengünstigeren pflanzlichen Harzleim einführte. Dabei wird durch Alkalien verseiftes Kolophonium (aus Nadelhölzern gewonnenes Harzgemisch) zur Faserstoffsuspension zugegeben und durch Alaun auf den Fasern zu fixiert. Der Nutzen von Alaun war vorher schon bei der Verwendung als Fixiermittel in der Textilfärberei (überwiegend für Kattun) und für die Ledergerbung bekannt.

Die Naturharze (engl. „rosin“) bestehen überwiegend aus Harzsäuren. Diese bestehen aus kondensierten aliphatischen Ringen, die durch Kondensation von jeweils 4 Isoprenmolekülen entstehen.

Die Hauptvertreter solcher Harzsäuren sind in Abbildung 17-4 formelmäßig wiedergegeben.



Abietinsäure

Levopimarsäure

Dehydro-abietinsäure

*Abbildung 17-4: Harzsäuren*

Die Harzsäuren bzw. deren Salze sind überwiegend hydrophob, haben aber mit ihren Carboxylgruppen auch hydrophile Anker, mit denen sie mit Hilfe von Aluminiumverbindungen auf der Faser fixiert werden können.

Diese älteste Methode der Masseleimung auf Harzbasis wird auch heute noch in großem Umfang angewendet, wobei statt verseiften Naturharze allerdings fast ausschließlich verstärkte Harze eingesetzt werden, die eine verbesserte Leimungseffizienz aufweisen (Abbildung 17-5).

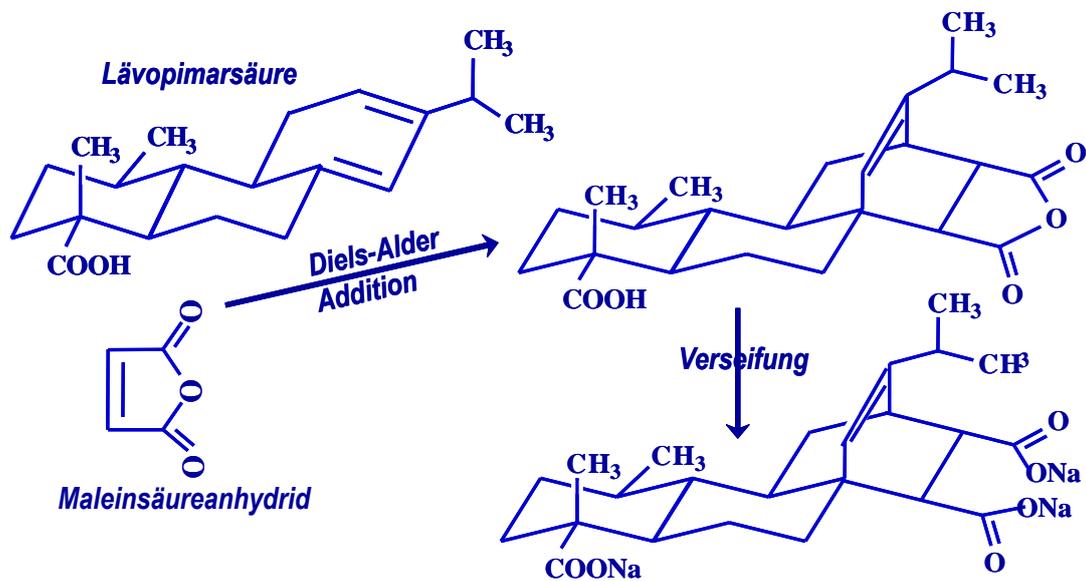


Abbildung 17-5: Mit Maleinsäureanhydrid verstärkte Levopimarsäure

Dabei wird die Fähigkeit von Maleinsäure-Anhydrid genutzt, sich unter Ringbildung an zwei konjugierte Doppelbindungen zu binden. Somit reagiert es mit denjenigen Harzsäuren, die ein solches Bindungssystem aufweisen. Dadurch entstehen nach Verseifung jeweils zwei zusätzliche Carboxylfunktionen an der Harzsäure, die mit dem Fixiermittel reagieren können.

Die Harze sind in zweierlei Form im Handel, nämlich als Seifen und als Dispersionen.

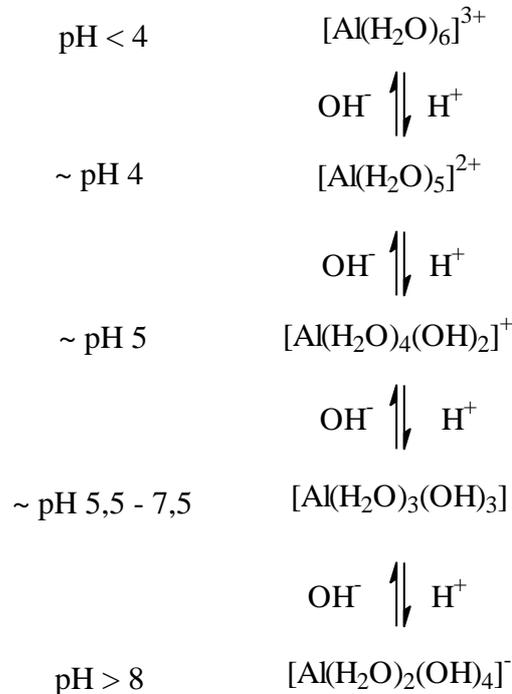
Die Seifen erhält man durch Umsetzen des Ausgangsmaterials (z. B. Baumharze, Tallharze) mit Natronlauge unter Bildung der entsprechenden löslichen Natriumresinate.

Die Dispersionen bestehen vorwiegend aus Freiharz (unverseift), welches in Form sehr kleiner Partikel (0,2 – 0,4  $\mu\text{m}$ ) durch Schutzkolloide wie Casein oder Stärke stabil in wässriger Phase gehalten wird.

#### 17.1.3.1 Fixierung der Harze auf der Faser

Für die Fixierung der Harze werden Aluminiumsalze eingesetzt.

Je nach pH-Wert bildet das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion verschieden Oxihydrate aus, die in dem in Abbildung 17-6 gegebenen Schema aufgeführt sind.



Polymerisation zu vorwiegend 6 - 8 kernigen Komplexen z.B.  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}$

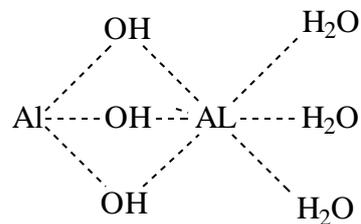


Abbildung 17-6: Reaktionen des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions in wässrigem Medium in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Abbildung 17-7 und Abbildung 17-8 ist zu erkennen, wie sich die Konzentration der verschiedenen Arten von Aluminium-Komplexionen mit dem pH-Wert ändert.

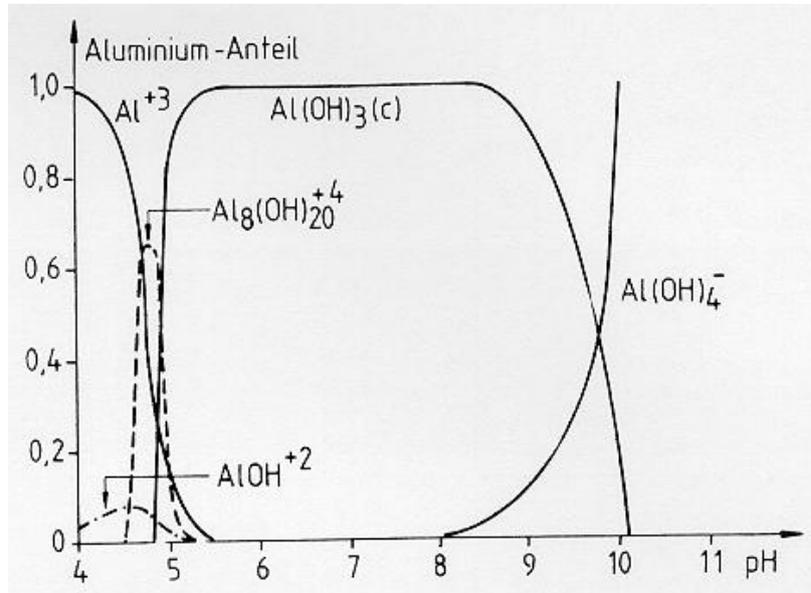


Abbildung 17-7: Anteil verschiedener Aluminiumverbindungen in wässriger Lösung im pH-Bereich von 4 – 11

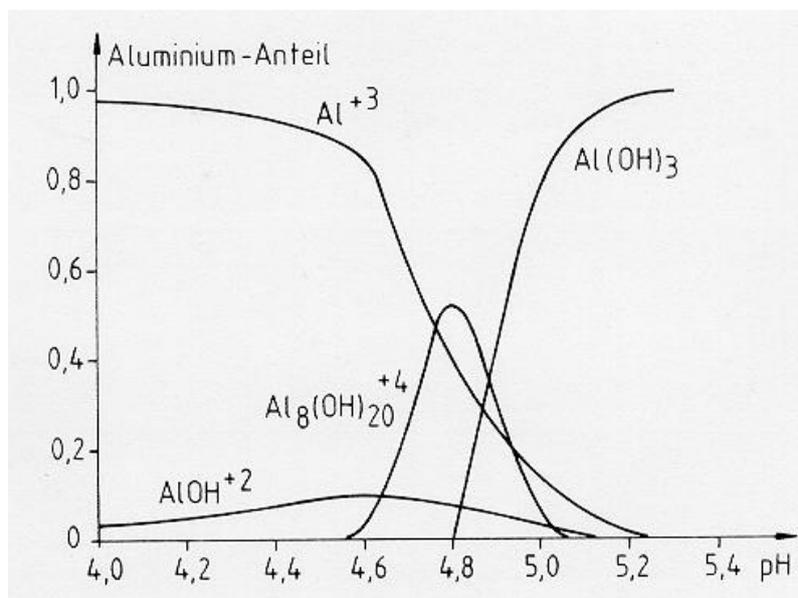
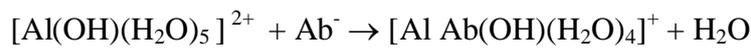


Abbildung 17-8: Anteil verschiedener Aluminiumverbindungen in wässriger Lösung im pH-Bereich von 4 - 11

Der Aufziehmechanismus von Harzen auf Faserstoffe mittels Aluminiumverbindungen im sauren pH-Bereich lässt sich durch folgende Reaktionen erklären:



(Ab = Säurerest einer Harz- (z.B. Abietin-) Säure)

Die verbleibende positive Ladung des Aluminiumresinats vermittelt die elektrostatische Bindung zur anionischen Faseroberfläche.

Die Einsatzmengen an Harzen z. B. für Feinpapiere liegen bei ca. 1% Trockensubstanz zur Erzielung ausreichender Leimungsgrade. Die Zugabe erfolgt in der Regel kurz vor dem Stoffauflauf. Durch den sauren Charakter des bei dieser Art der Leimung benötigten Aluminiumsalzes (heute Aluminiumsulfat oder Polyaluminiumchlorid anstelle von Alaun) liegt bei der Papierherstellung ein saurer pH-Wert vor, der es z. B. nicht erlaubt, Calciumcarbonat einzusetzen. Darüber hinaus sind die auf diese Weise hergestellten Papiere nicht alterungsbeständig, was in Archiven und Bibliotheken zum fortschreitenden Zerfall wertvoller Bestände führt.

### 17.1.3.2 Veresterte Naturharze und kationische Harzdispersionen

Da die klassische Harzleimung im Säuren mit den erwähnten Nachteilen verbunden ist und der Trend immer mehr zur Neutralfahrweise geht, wird ständig versucht, durch gezielte Modifikation der Naturharze, diese auch für die Neutralfahrweise geeignet zu machen. Zu diesen Modifizierungen zählen u.a. Veresterung und kationische Dispergierung.

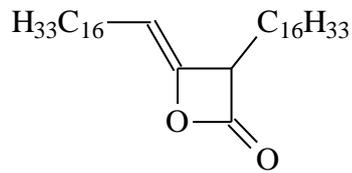
Die bisherigen Ausführungen in diesem Script beziehen sich auf die klassische Harzleimung. Für diese gilt, dass die Bindung der negativ geladenen freien Harzsäuren ausschließlich über die starke positive Ladung der hydratisierten und teilweise hydrolysierten Al-Ionen geschieht, die ihrerseits auf der Faser gebunden sind. Ohne besonderen Basenzusatz stellt sich der saure pH-Wert automatisch durch die Hydrolyse des Al-Sulfats ein. Stellt man einen höheren pH-Wert durch Basenzugabe oder

Verwendung eines weniger sauren Salzes ein, wird die elektrostatische Bindung beeinträchtigt. Durch die Esterbildung verschwindet die negative Ladung einer Harzsäure, wodurch eine kationische Fixierung je nach Veresterungsgrad des Harzes mehr oder weniger beeinträchtigt wird. In diesem Fall kann man ein kationisches Fixiermittel einsetzen, um die Harzderivate auf der Faser zu fixieren. Bei einer vollständigen Veresterung sind diese Verbindungen nicht löslich und müssen in fein dispergierter Form angewandt werden.

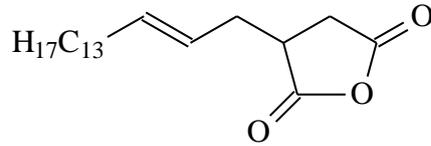
Bei kationischen Harzdispersionen sind die Harze ebenfalls nicht gelöst, sondern liegen als feine Partikel vor, die insgesamt durch das Dispergiermittel kationisch geladen sind. Diese können dann wieder elektrostatisch an die überwiegend negativ geladenen Fasern gebunden werden. Dieser Fixiermechanismus entspricht dem ersten Schritt der Fixierung der Neutralleime, die ja auch in dispergierter bzw. emulgierter Form angewandt werden. AKD und ASA bilden allerdings dann noch kovalente Bindungen aus, die bei den kationischen Harzdispersionen fehlen dürften. Wie gut und dauerhaft der Leimungseffekt bei diesen neuen, modifizierten Harzprodukten ist, kann wohl nur durch Versuche geklärt werden.

### **17.1.4 Neutralleimung**

Diese Nachteile der sauren Fahrweise haben seit den 70er Jahren dazu geführt, immer mehr Papiersorten, besonders Druckpapiere, im Bereich neutraler pH-Werte herzustellen. Als Leimungsmittel für diesen Bereich haben sich als Massezusatz weitestgehend Alkylketendimere (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) mit höheren Fettsäuren als hydrophobierenden Komponenten durchgesetzt (Abbildung 17-9).



AKD (Alkylketendimer)



ASA (Alkenylbernsteinsäureanhydrid)

Abbildung 17-9: AKD und ASA

Das preisgünstigere ASA ist allerdings etwas schwieriger anzuwenden, weil die Bindungsreaktion als Veresterung immer mit der Spaltungsreaktion (Verseifung) im Gleichgewicht steht und außerdem auch Nebenreaktionen auftreten, die das ASA verbrauchen (siehe Abbildung 17-10).

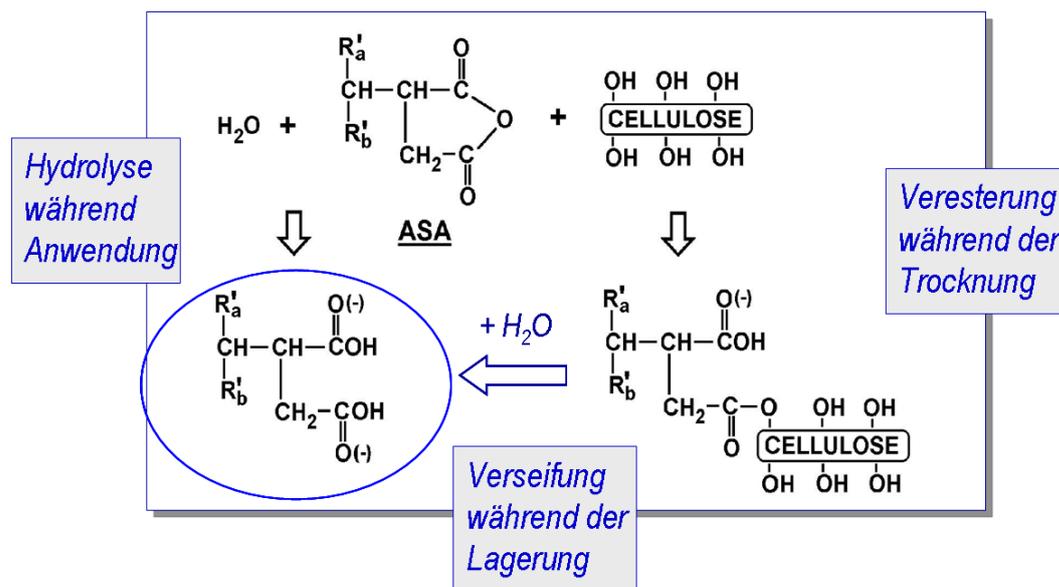


Abbildung 17-10: Bindungs- und Nebenreaktionen von ASA

Relativ neu sind Reaktiv-Leimungsmittel auf Basis Isocyanat.

Im Gegensatz zu Harzen, die nur adsorptiv auf den Fasern gebunden sind, gehen diese Leimungsmittel zumindest teilweise echte kovalente Bindungen mit den OH-Gruppen der Kohlenhydrate ein ( Beispiel AKD in Abbildung 17-11 ).

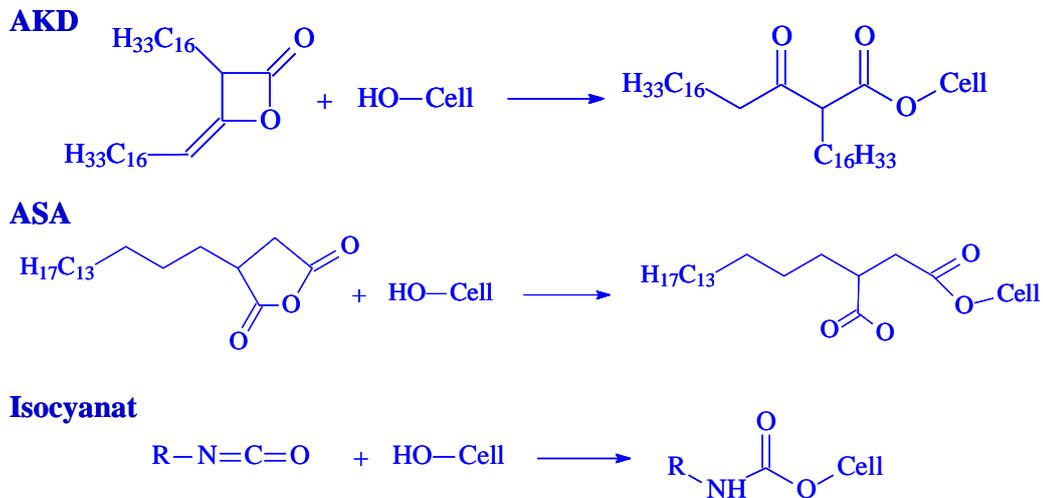


Abbildung 17-11: Reaktion von Reaktivleimungsmitteln mit Cellulose

Diese „Reaktiv“-Leime sind als wässrige Dispersionen mit Teilchengrößen von ca. 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  und Wirkstoffgehalten von 20 bis 25% im Handel. Ihr Aufziehvermögen (Retention) wird durch zum Teil größere Mengen an kationischer Stärke oder synthetischen kationischen Mitteln (als Stabilisatoren) in der Dispersion bewirkt. Die Einsatzmengen liegen im Bereich von 0,1 bis 0,2% Trocken (Wirk-) Substanz bez. auf Fasermaterial.

Der Leimungseffekt im Papier bei Verwendung solcher Dispersionen entsteht dadurch, dass es bei Überschreiten der jeweiligen Erweichungspunkte der „Wachse“ innerhalb der Papiermaschine zunächst zu einem Aufbrechen und Zerfließen („Spreiten“) der Partikel kommt, worauf nach weiterer Wasserentfernung und entsprechender Orientierung der ASA- oder AKD-Moleküle kovalente Bindungen zustande kommen.

Da ASA besonders leicht auch mit Wasser reagiert, kann es nicht als stabile Dispersion in den Handel gebracht werden, sondern die Dispersion muss unmittelbar vor der Anwendung in der Papierfabrik hergestellt werden.

ASA ist durch seine langen Alkylketten ein weiches, hydrophobes Wachs bzw. Öl. Dieses Öl muss, damit es an die Papierfasern gelangen kann, vor der Anwendung zu einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit möglichst kleinen ASA-Tröpfchen emulgiert werden.

Dazu hilft ein Tensid, das die Grenzflächenspannung herabsetzt (Emulgator). Zusätzlich verwendet man ein hydrophiles Polymer (Schutzkolloid), das sich an der Oberfläche der Tröpfchen anhäuft und so dazu beiträgt, dass die Tröpfchen nach dem eigentlichen stark scherenden Emulgierprozess wieder zu größeren Tropfen zusammenlaufen (koaleszieren). Für die Papieranwendung bietet sich hierzu kationische Stärke an, die dann auch als Retentionsmittel wirkt und die Adsorption an den negativ geladenen Fasern fördert.

Die Stärke erhöht auch die Standzeit der Emulsion, dadurch, dass das Wasser weniger schnell an die Oberfläche der ASA-Tröpfchen durch die Tensidschicht durchdringen kann und nicht gleich dort mit ASA reagiert.

Ein ursprünglich wenig beachteter Nebeneffekt ist der, dass die Anhydridgruppen auch direkt mit der Stärke reagieren können und diese damit hydrophobieren. Wenn diese hydrophobe Stärke an die Fasern adsorbiert werden, hat dies natürlich auch einen Leimungseffekt, der allerdings nicht so stabil ist wie derjenige, der durch die kovalent an die Cellulose gebundenen Alkylester aus dem ASA entsteht

### **17.2 Teilhydrophobierung an der Oberfläche**

In zunehmendem Maß wird bei der Papierherstellung auch über Oberflächenaufträge geleimt (Leimpresse, Filmpresse), meist zusammen mit Stärken, wobei letztere hauptsächlich als Trockenfestmittel dienen. Als Leimungsmittel kommen hier primär synthetische Polymere (z. B. auf Basis Styrolmaleinate) zum Einsatz. Ihre Einsatzmengen liegen um 1% Trockensubstanz (bez. auf Fasermaterial).

Bei bestimmten Papiersorten hat sich eine Kombinationsleimung bewährt, bei welcher in der Masse vorgeleimt und durch Oberflächenleimungsmittel der gewünschte Endleimungsgrad eingestellt wird.

### **17.3 Verhältnis zwischen Leimung und Nassfestmachung**

Die Leimung und die Nassfestmachung sind beides Modifikationen des Papiers durch chemische Bindung von bestimmten Additiven, sie verändern beide das Verhalten des Papiers gegen Wasser, aber es bestehen doch deutliche Unterschiede:

### **Leimung:**

Ist die Teilhydrophobierung. Die Hydroxylgruppen der Polysaccharide reagieren mit einer einfachen hydrophoben Verbindung.

Sie reicht aus, um das Papier gut beschreib- und bedruckbar zu machen, indem sie die Benetzbarkeit verringert. Das Papier wird insgesamt hydrophober und somit dringt Wasser weniger leicht ein. Dies reicht aber normalerweise nicht aus, um das Papier oder die Beschichtung genügend nassfest zu machen.

**Nassfestmachung:** Besteht in einer chemischen Vernetzung. Die Hydroxylgruppen der Polysaccharide reagieren hier mit einer mehrfunktionellen Verbindung, die vernetzend wirkt. Dadurch werden direkt oder indirekt (z.B. über anhaftende Stärke) wasserfeste Bindungen zwischen den Fasern erzeugt. Somit steigt die Nassfestigkeit

Die Nassfestmachung hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Benetzbarkeit.

Leimung und Nassfestmachung sind also verschiedene Dinge, sie können sich aber gegenseitig unterstützen, indem sie beide das Papier unempfindlicher gegen Wasser machen.

### **17.4 Messung des Leimungseffektes**

Zur Messung des Hydrophobierungsgrades eines Papiers steht heute eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, u. a.

- Tintenschwimmprobe
  - Gefaltetes Papierschiffchen auf Prüftinte
  - Messung der Zeit des visuell festgestellten Durchschlagens
- Federstrichprobe (DIN 53126)
  - Durchschlagen am Kreuzungspunkt zweier Federstriche
- Randwinkelmessung (Abbildung 17-12)
  - Messung des Randwinkels eines aufgetragenen Flüssigkeitstropfens
  - „advancing“ oder „receding angle“
  - → Oberflächenenergie
  - Durch verschiedene Prüfsubstanzen Bestimmung des polaren und

unpolaren Anteils der Oberflächenenergie möglich

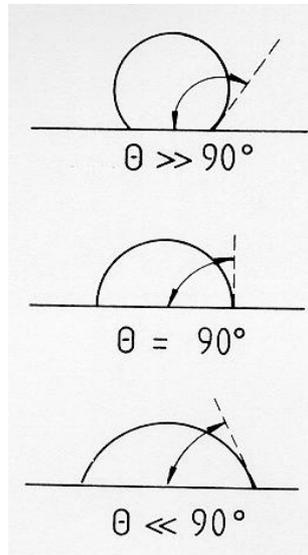


Abbildung 17-12: Randwinkel einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche

- Wasseraufnahme (nach Cobb)
  - Überschichtung des Papiers mit Wasser
  - Wasseraufnahme nach vorgegebener Zeit gravimetrisch bestimmt
- Leitfähigkeitsmessung
  - laterale oder transversale elektrische Leitfähigkeit steigt sprunghaft an, so bald die zwischen den Elektroden liegenden Poren des Papiers mit Wasser gefüllt sind
- Benetzungs-/ Penetrationsmessung z. B. mittels Ultraschall
  - Ultraschalleitfähigkeit von Wasser nimmt beim Durchtränken eines Probepapieres sprunghaft zu