

**Gewichtung von Einflussfaktoren  
auf die initiale Nassfestigkeit von Papier**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
im Department Biologie der Fakultät für  
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

an der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jürgen Belle

München

Hamburg 2016

Genehmigt vom Fachbereich Biologie  
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
an der Universität Hamburg  
auf Antrag von Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen ODERMATT  
Weitere Gutachter der Dissertation:  
Prof. Dr. S. KLEEMANN  
Prof. Dr. S. SCHABEL  
Tag der Disputation: 12. Juli 2016



Professor Dr. D. Hanelt  
Vorsitzender des  
Fach-Promotionsausschusses Biologie







## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2010 bis Mai 2016 in Kooperation zwischen der Hochschule für angewandte Wissenschaften München, Fakultät 05 und der Universität Hamburg, Fakultät MIN, Fachbereich Biologie. Die Arbeiten erfolgten im Rahmen des Projektes „Initiale Nassfestigkeit“, gefördert von der Bayrischen Forschungstiftung (Förderkennzeichen AZ 1000-11).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Stephan Kleemann und Herrn Dr. habil. Jürgen Odermatt für ihre Anleitung sowie die große Unterstützung in allen Belangen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Holzchemie und chemische Holztechnologie, besonders Fr. Dr. Andrea Olbrich und Daniela Paul für die Unterstützung bei der Erstellung der REM-Aufnahmen.

Vor allem danke ich Sebastian Porkert, der mit vielen wertvollen Ratschlägen und konstruktiv kritischem Hinterfragen meiner Arbeit mich immer wieder zum Nachdenken angeregt hat.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Hr. Prof. Kleemann in München, besonders Beate Maur, Sandra Röber, und Michael Janiczek sowie Prof. Dr. Helga Zollner-Croll für viele gute Ratschläge und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Allen, mit denen ich die initiale Nassfestigkeit in den letzten Jahren diskutieren, erläutern und hinterfragen konnte und somit das Thema in kleinen Schritten weiter bringen konnte.

Meiner Familie für die Unterstützung, die Geduld und das große Verständnis während dieser Arbeit.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Formelverzeichnis</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b> .....	<b>3</b>
2.1 Definition der initialen Nassfestigkeit .....	3
2.1.1 Berechnungen der IWWS .....	4
2.2 Cellulose .....	5
2.3 Hemicellulose .....	8
2.4 Erklärungsebenen .....	9
2.4.1 Nanoebene .....	9
2.4.1.1 Faser-Wasser-Gel auf der Faseroberfläche .....	11
2.4.1.2 Van-der-Waals-Kräfte .....	11
2.4.1.3 Elektrostatische Kräfte .....	13
2.4.1.4 Faseroberfläche .....	13
2.4.1.5 Interne Wasserstoffbrückenbindungen .....	14
2.4.1.6 Messtechnik .....	15
2.4.2 Mikroebene (Fasermorphologie) .....	15
2.4.2.1 Kapillarkräfte .....	16
2.4.2.2 Faserquellung .....	17
2.4.2.3 Verhornungszustand .....	19
2.4.2.4 Oberflächenrauigkeit der Fasern .....	20
2.4.2.5 Fasermorphologie .....	21
2.4.2.6 Mahlung .....	22
2.4.2.7 Faserstoffmischungen .....	22
2.4.2.8 Messtechnik .....	23
2.4.3 Makroebene (Blattebene) .....	23
2.4.3.1 Additive .....	23
2.4.3.2 Blattbildung .....	24
2.4.3.3 Pressenpartie .....	26
2.4.3.4 Simulation .....	26
2.4.3.5 Messtechnik .....	27
2.4.4 Integrale Erklärungsmodelle .....	28
<b>3 Material</b> .....	<b>30</b>
3.1 Faserstoffe .....	30
3.2 Füllstoff .....	31
3.3 Chemikalien .....	31
3.4 Faserstoffaufbereitung .....	31
3.4.1 Gebleichte Langfaser .....	31
3.4.2 Mischung aus Kurz – und Langfaser .....	32
3.4.3 Mischung Langfaserzellstoff und Holzschliff .....	34
3.5 Konservierung der Faserstoffproben .....	34
<b>4 Methoden</b> .....	<b>35</b>

4.1	Faserstoff- und Suspensionscharakterisierung .....	35
4.2	Blattbildung .....	35
4.3	Einstellung des pH-Wertes.....	36
4.4	Einstellung des Salzgehaltes .....	36
4.5	Einstellung des Verhornungszustands .....	36
4.6	Einstellung der Trockengehalte für Laborblätter .....	36
4.7	Versuchspapiermaschine .....	38
4.8	Zugprüfung.....	39
4.9	Statistische Versuchsplanung - Methode zur Gewichtung der Einflussfaktoren .....	40
4.10	Probenvorbereitung für das Feld-Emissions Rasterelektronen Mikroskop (FE-REM) .....	42
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>44</b>
5.1	Gewichtung des Entwässerungswiderstands und Trockengehalts .....	44
5.1.1	Ungebleichte Langfaser (Handelsware).....	45
5.1.2	Gebleichte Langfaser (nie getrocknet).....	45
5.1.3	Gebleichte Langfaser (getrocknet).....	46
5.1.4	Gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (nie getrocknet).....	47
5.1.5	Gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (getrocknet).....	47
5.1.6	Mischung aus gebleichtem Langfaserzellstoff (getrocknet) und Holzschliff (nie getrocknet).....	49
5.1.7	Fazit aus Entwässerungswiderstand und Trockengehalt.....	50
5.2	Gewichtung der Faserquellung .....	52
5.2.1	Einfluss der Verhornung .....	52
5.2.1.1	Gebleichte Langfaser.....	52
5.2.1.1.1	Wasserrückhaltevermögen (WRV) .....	52
5.2.1.1.2	Initiale Nassfestigkeit.....	53
5.2.1.1.3	Gewichtung.....	55
5.2.1.2	Mischung aus gebleichter Lang- und Kurzfasern.....	56
5.2.1.2.1	Wasserrückhaltevermögen .....	56
5.2.1.2.2	Initiale Nassfestigkeit.....	57
5.2.1.2.3	Gewichtung.....	58
5.2.1.3	Fazit zur Gewichtung der „Verhornung“ .....	59
5.2.2	Einfluss des pH-Werts .....	61
5.2.2.1	Wasserrückhaltevermögen .....	61
5.2.2.2	Zetapotenzial .....	61
5.2.2.3	Gewichtung .....	63
5.2.2.4	Fazit zur Gewichtung des Parameters pH-Wert .....	63
5.2.3	Einfluss von Leitfähigkeit und Ionenstärke.....	63
5.2.3.1	Gewichtung des Einflusses von NaCl.....	64
5.2.3.1.1	Wasserrückhaltevermögen.....	64
5.2.3.1.1.1	Unverhornter Zellstoff .....	64
5.2.3.1.1.2	Verhornter Faserstoff .....	64
5.2.3.1.2	Initiale Nassfestigkeit.....	66
5.2.3.1.2.1	Unverhornter Faserstoff .....	66
5.2.3.1.2.2	Verhornter Faserstoff .....	67
5.2.3.1.3	Fazit zur Gewichtung des Einflusses von NaCl .....	68
5.2.3.2	Gewichtung des Einflusses von CaCl <sub>2</sub> .....	68
5.2.3.2.1	Wasserrückhaltevermögen.....	69
5.2.3.2.1.1	Unverhornte Faserstoffmischung.....	69
5.2.3.2.1.2	Verhornte Faserstoffmischung.....	69
5.2.3.2.2	Initiale Nassfestigkeit.....	71
5.2.3.2.2.1	Unverhornte Faserstoffmischung.....	71
5.2.3.2.2.2	Verhornte Faserstoffmischung.....	71
5.2.3.2.3	Fazit zur Gewichtung des Einflusses CaCl <sub>2</sub> .....	72
5.2.3.3	Gewichtung des Einflusses von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	74

5.2.3.3.1	Wasserrückhaltevermögen.....	74
5.2.3.3.1.1	Unverhornte Faserstoffmischung.....	74
5.2.3.3.1.2	Verhornte Faserstoffmischung.....	75
5.2.3.3.2	Initiale Nassfestigkeit.....	76
5.2.3.3.2.1	Unverhornter Faserstoff.....	76
5.2.3.3.2.2	Verhornter Faserstoff.....	76
5.2.3.3.3	Fazit zur Gewichtung des Einflusses von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	78
5.2.3.4	Gewichtung des Einflusses von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei geringer Einsatzmenge.....	78
5.2.3.4.1	Trockengehalt nach Presse.....	79
5.2.3.4.2	Initiale Nassfestigkeit.....	80
5.2.3.4.3	Fazit zur Gewichtung des Einflusses von Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei geringen Einsatzmengen.....	80
5.2.3.5	Wechselwirkung zwischen Faserstoffanteil und Leitfähigkeit.....	82
5.2.3.5.1	Trockengehalt nach Presse.....	82
5.2.3.5.2	Initiale Nassfestigkeit.....	83
5.2.3.5.3	Fazit zur Gewichtung der Wechselwirkungen von Faserstoffanteil und Leitfähigkeit.....	85
5.2.3.6	Gesamtfazit zur Gewichtung von Leitfähigkeit und Ionenstärke.....	87
5.2.4	Gesamtfazit zur Faserquellung.....	90
5.3	Visualisierung der Faser-Faser Bindung.....	94
5.3.1	Kraftmessung der Einzelfaser im Papiergefüge.....	95
5.3.2	Visualisierung durch das Atomic Force Microscope (AFM).....	96
5.3.3	Visualisierung mittels Feld-Emission Rasterelektronen Mikroskop (FE-REM).....	96
5.3.3.1	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	97
5.3.3.2	Fazit der REM Aufnahmen.....	100
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Bewertung.....</b>	<b>102</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>Publikationsliste.....</b>	<b>115</b>
8.1	Vorliegende referierte Publikationen.....	115
8.2	Weitere, nicht referierte Publikationen: Vorträge.....	115
<b>9</b>	<b>Erläuterung der eigenen Beiträge.....</b>	<b>116</b>
9.1	Referierte Publikationen.....	116
9.2	Nicht referierte Publikationen: Vorträge.....	117
<b>10</b>	<b>Publikationen.....</b>	<b>119</b>
<b>Anhang 1: Kurzfassung, Abstract.....</b>		<b>I</b>
<b>Anhang 2.....</b>		<b>II</b>
<b>Anhang 3.....</b>		<b>VI</b>
<b>Anhang 4.....</b>		<b>XII</b>
<b>Anhang 5.....</b>		<b>XXVIII</b>
<b>Anhang 6.....</b>		<b>XXXVIII</b>

## **Publikationen**

Publikation 1: Belle, J., Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014) "Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments." *BioResources* 9(2): 1830-1844.

Publikation 2: Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J. and Olbrich, A. (2015): "Demonstration of Strength Development in Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)"; *BioResources*, 10(3), 4204-4225.

Publikation 3: Belle, J., S. Kleemann, J. Odermatt, and A. Olbrich, A new method showing the impact of pulp refining on fibre-fibre interactions in wet webs. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2016. 31(2): p. 205-212.

Publikation 4: Belle J, Odermatt J (2016) Initial Wet Web Strength of Paper; *Cellulose* 23(4): 2249-2272.; DOI: 10.1007/s10570-016-0961-7

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Glucosedimer (Cellobiose) – Grundbaustein der Cellulose .....	5
Abb. 2: Aufbau der Cellulosefaser (Lavoine et al. 2012).....	7
Abb. 3: Gebrochene Nadelholz-Zellstoff-Faser (Spätholz) im Querschnitt .....	8
Abb. 4: Darstellung der Erklärungsebenen .....	10
Abb. 5: Brückenbildung von Fibrillen zwischen zwei gebleichten Nadelholz Zellstofffasern, SR 30 .....	10
Abb. 6: Schematische Darstellung der Gelbildung in Fasernähe durch Nanofibrillen.....	12
Abb. 7: Schematische Darstellung der Beeinflussung des Faser-Wasser-Gels durch Kationen ....	12
Abb. 8: Faser-Faser Bindung durch Fibrillen (Faserstoff 2, Trockengehalt von 20 % im Blatt, SR 12).....	13
Abb. 9: Fibrillenverbindung zwischen zwei benachbarten Fasern, Trockengehalt von 45 % im Blatt .....	14
Abb. 10: Modellvorstellung zur Kapillarkraft zwischen benachbarten Fasern .....	16
Abb. 11: Schematische Darstellung von Faserquellungszuständen (Belle et al. 2014a).....	18
Abb. 12: Oberfläche einer unverhornten (links, Trockengehalt 20 %) und einer verhornten (rechts, Trockengehalt 95 %) Nadelholz Zellstofffaser, beide SR 12 ....	20
Abb. 13: Blattstruktur von ungemahlenem Nadelholzzellstoff, 20 % Trockengehalt, SR 12 .....	25
Abb. 14: Blattstruktur von gemahlenem Nadelholzzellstoff, 20 % Trockengehalt, SR 30 .....	25
Abb. 15: Laborpulper der Hochschule München .....	32
Abb. 16: Faserstoffvorbereitung in Anlehnung an Brecht und Lindström (Brecht und Erfurt 1959b; Lindström 1980).....	33
Abb. 17: Faserstoffmischung und Vorbehandlung in Anlehnung an Brecht und Lindström (Brecht und Erfurt 1959b; Lindström 1980).....	33
Abb. 18: Sumet Coater der Hochschule München .....	37
Abb. 19: Sandwich zum Pressen der Papierproben.....	38
Abb. 20: Versuchspapiermaschine des IVP; Gesamtansicht bis zur 1. Trockengruppe .....	38
Abb. 21: links: Prüfstand inkl. Messdose und Klemme rechts: oben eingespannter Prüfstreifen in der Spezialklemme.....	39
Abb. 22: Beispiel für einen Versuchsraum .....	40
Abb. 23: links: rechtwinkliger Versuchsraum; rechts: leicht verzerrter Versuchsraum.....	41
Abb. 24: IWWS ungebleichte Langfaser .....	45
Abb. 25: IWWS gebleichte Langfaser (nie getrocknet) .....	46
Abb. 26: IWWS gebleichte Langfaser (getrocknet) .....	47
Abb. 27: IWWS gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (nie getrocknet) .....	48
Abb. 28: IWWS gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (getrocknet) .....	48
Abb. 29: Mischung aus gebleichter, getrockneter Langfaser und Holzschliff (nie getrocknet).....	49
Abb. 30: Zusammenstellung des Effekts Trockengehalt von verschiedenen Faserstoffen.....	50
Abb. 31: Zusammenstellung des Effekts SR von verschiedenen Faserstoffen.....	51

Abb. 32: Wasserrückhaltevermögen vs. Verhornung durch Trocknung und SR .....	53
Abb. 33: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 13 .....	54
Abb. 34: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 30 .....	54
Abb. 35: Effekte der Verhornung auf die IWWS bei SR 13 und SR 30 .....	55
Abb. 36: Wasserrückhaltevermögen vs. Verhornung durch Trocknung und SR .....	56
Abb. 37: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 15 .....	57
Abb. 38: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 29 .....	58
Abb. 39: Effekte der Verhornung auf die IWWS bei SR 15 und SR 29 .....	59
Abb. 40: Beteiligte Kräfte zur Ausbildung der IWWS im Papier .....	60
Abb. 41: Annäherung von Langfasern aneinander bei 45 % Trockengehalt .....	60
Abb. 42: WRV vs. Entwässerungswiderstand und pH-Wert.....	62
Abb. 43: Zetapotenzial vs. Entwässerungswiderstand und pH-Wert.....	62
Abb. 44: Zusammenfassung der Gewichtung im Vektordiagramm .....	63
Abb. 45: WRV vs. der NaCl-Konzentration und des SR, unverhorntem Langfaserzellstoff.....	65
Abb. 46: WRV vs. der NaCl-Konzentration und des SR, verhorntem Langfaserzellstoff.....	65
Abb. 47: IWWS vs. NaCl-Konzentration und Trockengehalt bei SR 30, unverhornter Faserstoff ...	66
Abb. 48: IWWS vs. NaCl-Konzentration und Trockengehalt bei SR 30, verhornter Faserstoff .....	67
Abb. 49: Effekte des Entwässerungswiderstands und der NaCl Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten .....	68
Abb. 50: WRV in Abhängigkeit der CaCl <sub>2</sub> -Zugabe und des Entwässerungswiderstands, unverhornte Faserstoffmischung .....	70
Abb. 51: WRV in Abhängigkeit der CaCl <sub>2</sub> -Zugabe und des Entwässerungswiderstands, verhornte Faserstoffmischung .....	70
Abb. 52: IWWS vs. CaCl <sub>2</sub> -Konzentration und Trockengehalt bei SR 16, unverhornter Faserstoff..	71
Abb. 53: IWWS vs. CaCl <sub>2</sub> -Konzentration und Trockengehalt bei SR 16, verhornter Faserstoff .....	72
Abb. 54: Effekte des Entwässerungswiderstands und der CaCl <sub>2</sub> -Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten .....	73
Abb. 55: Vektorielle Darstellung der Effekte des Entwässerungswiderstands und der CaCl <sub>2</sub> -Konzentration auf die IWWS bei 20 % Trockengehalt.....	73
Abb. 56: WRV in Abhängigkeit der Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe und des SR, unverhornter Faserstoffmischung.....	75
Abb. 57: WRV in Abhängigkeit der Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe und des SR, verhornter Faserstoffmischung	76
Abb. 58: IWWS vs. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration und Trockengehalt bei SR 29, unverhorntem Faserstoff .....	77
Abb. 59: IWWS vs. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration und Trockengehalt bei SR 29, verhornter Faserstoff..	77
Abb. 60: Effekte des Entwässerungswiderstands und der Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten .....	78
Abb. 61: Einfluss von Leitfähigkeit und Pressdruck auf den Trockengehalt nach der Presse.....	80
Abb. 62: Einfluss der Leitfähigkeit (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) und des Trockengehalts auf die IWWS .....	81



Abb. 63: Effekte der Leitfähigkeitssteigerung mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> von 800 µS/cm auf 3000 µS/cm, bei pH 8,9; Asche 25 %.....	81
Abb. 64: Trockengehalt nach der Presse mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 2,25 bar Pressdruck, Asche 25 %.....	83
Abb. 65: Einfluss des Zellstoffanteils und des Trockengehalts auf die IWWS bei einer Leitfähigkeit von 800 µS/cm, Asche 25 %.....	84
Abb. 66: Einfluss des Zellstoffanteils und des Trockengehalts auf die IWWS bei einer Leitfähigkeit von 3000 µS/cm, Asche 25 %.....	84
Abb. 67: Effekt des Langfaserzellstoffs bei unterschiedlichen Leitfähigkeiten.....	86
Abb. 68: Diagramm der Effekte über alle veränderten Parameter und deren Wechselwirkung auf die IWWS.....	86
Abb. 69: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit NaCl.....	88
Abb. 70: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	89
Abb. 71: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit CaCl <sub>2</sub> .....	89
Abb. 72: Oberflächenwechselwirkung Faser-Wasser.....	91
Abb. 73: Schema von zwei gegenüberliegenden Fasern und die stabil ausgebildeten Faser-Wasser-Gele.....	92
Abb. 74: Festigkeitsentwicklung während Entwässerung und Pressung.....	93
Abb. 75: These zur Gewichtung der beteiligten Kräfte zur Ausbildung von Festigkeiten im Papier.....	94
Abb. 76: Herauslösen von Einzelfasern aus einem Blattgefüge über einen Mikroroboter.....	95
Abb. 77: AFM Bild einer Faseroberfläche.....	96
Abb. 78: Gefriergetrocknete Papieroberfläche, 20 % Trockengehalt (Belle et al. 2015a).....	97
Abb. 79: Abgelöste S1-Wand einer Zellstofffaser, 45 % Trockengehalt.....	98
Abb. 80: Bindungspunkt zwischen zwei Fasern durch eine abgelöste S1-Wand, 45 % Trockengehalt.....	99
Abb. 81: Faser-Faser Bindung durch Fibrillen in den Zwischenräumen, 45 % Trockengehalt.....	100

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Bindungsarten und Bindungsenergien .....	6
Tab. 2: Grundbausteine von Hemicellulosen.....	8
Tab. 3: Übersicht der verwendeten Faserstoffe .....	30
Tab. 4: Verwendete Chemikalien .....	31
Tab. 5: Methoden zur Faserstoff- und Suspensionscharakterisierung .....	35
Tab. 6: Einstellung des RDA zur Blattbildung.....	35
Tab. 7: Einstellungen des Sumet Coater zum Pressen der Proben .....	37
Tab. 8: Geräteeinstellung zum Bedampfen der Proben mit Gold .....	43
Tab. 9: Veränderung des SR der Muster aus Abb. 31 .....	51
Tab. 10: Ionenstärken von Salzen und deren Kationen .....	87

## Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung der gesamten Wechselwirkungsenergie zur Bildung der Papierfestigkeit ....	4
Formel 2: IWWS Berechnung (Page 1993; Shallhorn 2002).....	5
Formel 3: Kapillarität.....	16
Formel 4: Kapillarkraft zwischen zwei Oberflächen .....	16
Formel 5: Berechnung des Verhornungszustands .....	19
Formel 6: Berechnung der Zugfestigkeit des initial nassen Blattes (Page 1969; Page 1993).....	21
Formel 7: Berechnung der IWWS als Bruchkraftindex .....	40
Formel 8: Formel zur Berechnung des Effekts eines Einflussfaktors .....	41
Formel 9: Berechnung der Ionenstärke einer Lösung .....	87

## Abkürzungsverzeichnis

a	adsorbiert
AFM	Atomic Force Microscope
Ash	Asche
BRK	Blattbildner Rapid Köthen
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Oberbeek
DOE	Design of Experiment - statistische Versuchsplanung
ECF	elementar chlorfrei
FB	Faserbruchstücke
Feinfl.	Feinstofffläche
FE-REM	Feld-Emissions Raster Elektronen Mikroskop
Findex	Bruchkraftindex; initialen Nassfestigkeit
FL	Faserlangstoff
FLK	Linienkraft [kN/m]
FSP	fiber saturation point
GCC	ground calcium carbonate
H-Brücken	Wasserstoffbrückenbindung
IPress	Pressimpuls [kNs/m <sup>2</sup> ]
IVP	Institut für Verfahrenstechnik Papier e.V.
IWWS	initial wet web strength – initiale Nassfestigkeit
Lf	Leitfähigkeit
lutro	lufttrocken
m	Masse der Probe
mA	flächenbezogene Masse
Mafib.	Makrofibrillen
MLR	Multiple Linear Regression
Mn	zahlenmittlere Molmasse
Morfi	Faseranalysegerät BTG
M <sub>w</sub>	gewichtsmittlere Molmasse
n	nicht adsorbiert
NBSK	nordic bleached softwood kraft
otro	ofentrocken
PCC	precipitated calcium carbonate
qPD	Ladungsmenge des hochmolekularen Poly-DADMAC
qPESNa	Ladungsmenge des PESNa
RBA	relative Bindungsfläche

RDA	Retention and Drainage Analyzer
Ref.	Refiner
REM	Rasterelektronen Mikroskop
SR	Entwässerungswiderstand nach Schopper Riegler
SWM	Stadtwerke München
TCF	total chlorfrei
TG	Trockengehalt
TMP	thermo mechanical pulp
Tro	Trocknung des Zellstoffs bei definierter Temperatur
WRV	Wasserrückhaltevermögen

# 1 Einleitung

Die Rohstoffbasis für die industrielle Papierherstellung besteht nach wie vor hauptsächlich aus Faserstoffen auf Holzbasis. In Deutschland wurden 2014 laut dem Verband Deutscher Papierfabriken e.V. insgesamt ca. 22.5 Mio. Tonnen Papier hergestellt. Frischfasern aus der Sulfat- und Sulfitzellstoffherstellung, sowie aus der Produktion von Holzstoffen wurden dabei mit einem Anteil von ca. 22%, entsprechend 5.6 Mio. Tonnen, eingesetzt. Die gute Recyclingfähigkeit dieses Fasermaterials ermöglichte den Einsatz von 16.6 Mio. Tonnen recycelten Papiers im Jahr 2014, entsprechend 64%. Die Auswahl und der Faserstoffeinsatz tragen maßgeblich zur Qualität des Papiers und zur Produktivität der Papiermaschinen bei. Die Produktivität wird in erster Linie durch die Anzahl von Abrissen in der Papiermaschine gekennzeichnet. Dabei kommt dem ersten freien Zug und der initialen Nassfestigkeit (IWWS) des Papiers an dieser Stelle in der Papiermaschine besondere Bedeutung zu.

Die Einflussgrößen und Ursachen der IWWS sind seit vielen Jahren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge existiert bislang jedoch kein umfangreiches Modell zur Erklärung und Beschreibung dieses Phänomens. Dabei stellt die IWWS im Papiererzeugungsprozess die wichtigste Größe zum Einstellen der ersten freien Züge in der Papiermaschine dar. Sie ist die zentrale Eigenschaft zur Vermeidung von Abrissen in diesem Bereich des Herstellungsprozesses. Besonders für Papiere mit niedrigem Flächengewicht, die auf Maschinen mit offener Bahnführung nach der Sieb- und/oder Pressenpartie gefertigt werden, ist diese Eigenschaft maßgeblich. Immer höhere Maschinengeschwindigkeiten, besonders auf kleinen und älteren Maschinen, führen zu größeren Zugbeanspruchungen der Papierbahn, die häufig zu Abrissen führen können. Neben der sich hieraus ergebenden technologischen und wirtschaftlichen Motivation für die Papierindustrie, ist es für Papierwissenschaftler von enormer Bedeutung, welche Einflussgrößen die IWWS bestimmen und welche Kräfte bei einem konkreten Trockengehalt wirken.

Papier stellt einen heterogenen und anisotropen Werkstoff dar, der während des Herstellungsprozesses einen hohen Wassergehalt besitzt. Im Laufe der Entwässerung und Trocknung werden unterschiedliche Kräfte ausgebildet, die für den Zusammenhalt des Papiergefüges verantwortlich sind. In den verschiedenen Phasen während der Papierherstellung bilden sich unterschiedliche Grenzflächen aus.

Während der ersten Phase der Entwässerung sind die Feststoffpartikel in Wasser suspendiert. Der Luftanteil nimmt durch das Saugen in der Siebpartie und das anschließende Pressen zu, so dass sich stark ändernde Grenzflächen zwischen den drei Phasen Feststoff, Wasser und Luft ergeben. Damit wird deutlich, dass sich der Betrag der einzelnen Kräfte mit dem Ansteigen des Trockengehalts aufgrund der unterschiedlichen Grenzflächen kontinuierlich verschieben muss.

Es gibt eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die empirisch zeigen, dass die IWWS von Papierbahnen durch Additive, sowie durch mechanische oder chemische Einflüsse beeinflusst werden kann. Es gibt

jedoch kaum Hinweise in der Literatur, welchen chemischen oder physikalischen Mechanismen die IWWS folgt und wie diese gezielt beeinflusst werden können. Salminen stellt dazu in seiner Arbeit im Kapitel „Effect of wet pressing“ fest, dass es bis dato in der Praxis nicht üblich ist, spezielle Additive zur Steigerung der IWWS einzusetzen (Salminen 2010). Er ist der Ansicht, dass zunächst herausgefunden werden muss, welche Faktoren die Festigkeit des nassen Blattes ausmachen, um dann gezielt Chemikalien zu entwickeln oder anzuwenden, die diese Faktoren positiv beeinflussen.

Durch die Anwendung neuer Messtechniken wurden verschiedene Ergebnisse zu Grenzflächenphänomenen an der Faseroberfläche auf molekularer Ebene publiziert. Darüber hinaus gibt es neue Erkenntnisse über die Faserquellung und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Fasern im nassen Milieu. Zudem wurden im Verlauf der letzten Jahre neue Methoden entwickelt, die ein besseres Verständnis für die Festigkeitsentwicklung von Papier ermöglichen.

Die oben geschilderte Publikationslage war Anlass für eine detaillierte Literaturliteraturauswertung. Diese führte zu einer Aufgliederung der Erklärungsebenen in den molekularen Bereich (Nano), die Faser-morphologie (Mikro) und die Blattebene (Makro), um innerhalb der komplexen Wirkmechanismen die direkten und indirekten Faktoren zu identifizieren und zu diskutieren.

Das Hauptziel der vorliegenden Promotion ist aufzuklären, welche Kräfte in den verschiedenen Trocknungsphasen wirken. Ein System zur Gewichtung der veränderten Faktoren und dementsprechend der beteiligten Kräfte in Abhängigkeit vom Trockengehalt wurde mittels der statistischen Versuchsplanung entwickelt. Durch die Vorbehandlung von unterschiedlichen Faserstoffen und deren Mischungen sowie durch Veränderungen der Wasserqualitäten bei der Blattbildung werden eine Zuordnung der Kräfte zum jeweiligen Trockengehalt sowie eine Gewichtung der Kräfte möglich. Anhand dieser Ergebnisse kann zukünftig der Betrag der jeweiligen Eigenschaft auf die IWWS bei einem konkreten Trockengehalt und den damit beteiligten Kräften ermittelt werden.

Ein weiteres Teilziel war, eine Methode zu entwickeln, um die existierenden Modellvorstellungen bezüglich der Annäherungsphänomene beim Entwässerungs- und Pressprozess in Abhängigkeit der Fasermorphologie und Wasserqualität bei der Blattbildung an realen Proben zu zeigen.

## 2 Allgemeiner Teil

Im Folgenden wird zunächst die IWWS (initial wet web strength – IWWS) und deren Randbedingungen definiert. Zudem wird die derzeitige Berechnungsmöglichkeit dargelegt. Anschließend werden in einer kurzen Zusammenfassung die Struktur und die Eigenschaften von Cellulose und Hemicellulose erläutert, denn wesentliche Vorgänge zur Bildung von Festigkeiten im Papiergefüge sind von diesen Hauptkomponenten des Papiers abhängig. Daran knüpft die Auswertung der Literatur zum Thema „Initiale Nassfestigkeit“ an und gibt einen detaillierten Überblick über die die IWWS beeinflussenden Faktoren, sowie die beteiligten Kräfte.

Die Auswertung der Literatur ist aufgrund widersprüchlicher Aussagen bezüglich der bei der IWWS beteiligten Kräfte und der neuen Erkenntnisse aus der Grenzflächenforschung der letzten 15 Jahre, ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Aufgrund dieser Auswertung wurden die Arbeitsziele definiert, die Methoden ausgewählt und weiterentwickelt, die Gewichtung der Eigenschaften eingeführt und die daraus resultierenden Kräfte in Abhängigkeit des Trockengehalts herausgearbeitet. Ein Review des Standes der Forschung und Technik zum Thema IWWS wurde von Belle und Odermatt veröffentlicht (Belle und Odermatt 2016).

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten REM-Bilder von nassen Papiermustern wurden, wie im Artikel „Demonstration of Strength Development in Initial Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)“ (Belle et al. 2015a) beschrieben, vorbereitet und verarbeitet.

### 2.1 Definition der initialen Nassfestigkeit

Die IWWS bezeichnet das Kraftaufnahmevermögen einer noch nassen Papierbahn während des Herstellungsprozesses. Im Allgemeinen erstreckt sich die Bezeichnung „initial nass“ von einem Trockengehalt von ca. 10 % auf bzw. nach dem Blattbildungssieb bis zu ca. 60 % in den ersten Trockengruppen. Trockengehalte von ca. 10 % wurden in Forschungsarbeiten bis ca. 1960 erwähnt. Hierbei handelt es sich um Werte, die nach der Siebpartie oder an Blättern von Laborblattbildungsgeräten gemessen werden. Heutzutage werden nach der Siebpartie, je nach deren Konstruktion und dem eingesetzten Faserstoff, Trockengehalte von 18 bis maximal 25 % erreicht (Strauß 2008). Bei der Diskussion über die IWWS ist eine Differenzierung zur Nassfestigkeit eines Papiers, wie beispielsweise in ISO 3781 beschrieben, wichtig. Diese bezeichnet die Festigkeit eines produzierten Papiers nach Wiederbefeuchtung. Neben der IWWS ist die Trockenfestigkeit von Papier Gegenstand umfangreicher Studien. Diese bezeichnet in der Regel die Festigkeiten des Papiers nach der Papierherstellung mit einem Trockengehalt >85 %. Die Mechanismen der IWWS folgen zum Teil anderen Regeln und Gesetzmäßigkeiten als die der Nass- und die Trockenfestigkeit von Papier. So ist es beispielsweise möglich, dass eine Faserstoffmischung oder ein Additiv die Nass- und Trockenfestigkeit eines Papiers positiv beeinflusst, die IWWS jedoch verringert (Laleg et al. 1991; Laleg und Pikulik 1993a).

Im Folgenden wird eine Literaturlauswertung der IWWS von Papier in den Trockengehaltsbereichen von ca. 10 % bis 60 % dargestellt und diskutiert. Daraus ergeben sich Erklärungen für das unterschiedliche Verhalten von Faser- und Additiveigenschaften auf die unterschiedlichen Festigkeitsarten. Darüber hinaus werden Forschungsansätze definiert, die am Ende dieses Kapitels zusammengefasst werden.

### 2.1.1 Berechnungen der IWWS

Die thermodynamische Betrachtung der Faserbindung schlägt einen neuen Weg zur Berechnung der Wechselwirkungsenergien vor (Torgnydottir et al. 2007; Wågberg 2010). Dabei wird davon ausgegangen, dass neben den Wasserstoffbrückenbindungen weitere Kräfte zur Bindung der Fasern beitragen. Diese Wechselwirkungen von Kräften wurde von Wågberg in der Formel 1 zusammengefasst (Wågberg 2010):

*Formel 1: Berechnung der gesamten Wechselwirkungsenergie zur Bildung der Papierfestigkeit*

$$I_A = \text{gesamte Wechselwirkungsenergie} = A_{\text{molecular}} * (W_A + W_B + W_C + W_D + W_E) * \theta$$

Dabei gilt:

$I_A$ :	gesamte Wechselwirkungsenergie
$A_{\text{molecular}}$ :	molekulare Kontaktfläche
$W_A$ :	$f$ (Löslichkeitsparameter der Oberfläche)
$W_B$ :	$f$ (Konzentration der Säure-Basen-Gruppen und deren Orientierung)
$W_C$ :	$f$ (Erweichungsfaktoren und Geometrie der Oberflächenschichten)
$W_D$ :	$f$ (Polarität der Oberflächengruppen, Konzentration der polarisierbaren Gruppen)
$W_E$ :	$f$ (Konzentration der entgegengesetzt geladenen Gruppen)
$\theta$ :	Verlustfunktion (dissipation function) = $W_{\text{practical}} / W_{\text{thermo}}$

Page entwickelte eine Funktion zur Berechnung der IWWS auf der Basis seiner Gleichung für Papierfestigkeit im trockenen Blatt (Formel 2). Shallhorn erweiterte die Gleichung unter anderem unter Berücksichtigung der Effekte des Pressens. Formel 2 berücksichtigt zudem die Faserlänge und Coarseness der Fasern, sowie die Oberflächenspannung des Lösungsmittels Wasser. Schallhorn zeigte, dass diese Gleichung für einen großen Bereich der Langfaserfraktion von Sulfatzellstoff aus Nadelholz gültig ist. Somit ist bei der Nutzung der Formel zu berücksichtigen, dass Feinstoff und Kurzfasern nicht in die Berechnungen einbezogen sind, diese jedoch einen großen Einfluss auf die IWWS besitzen.



Formel 2: IWWS Berechnung (Page 1993; Shallhorn 2002)

$$T_{IWWS} = \frac{0,37 * \pi \eta \gamma L W (RBA_{dry})}{(Ct)}$$

$T_{IWWS}$ :	IWWS
$\eta$ :	Reibungskoeffizient zwischen zwei Fasern
$\gamma$ :	Oberflächenspannung des Wassers
L:	Faserlänge
W:	Faserdicke bei Blattfeuchten zwischen 20 % und 60%
$RBA_{(dry)}$ :	Anteil der Faseroberfläche, der mit einem Wasserminiskus benetzt ist
C:	Faser coarseness
t:	kleinster elliptischer Durchmesser der Faser

Die Oberflächenspannung des Wassers wird in oben genannter Formel berücksichtigt. Diese kann beim Herstellungsprozess durch oberflächenaktive Substanzen und die Papierbahntemperatur beeinflusst werden.

## 2.2 Cellulose

Grundbaustein der Cellulose ist die  $\beta$ -D-Glucopyranose. Diese liegt in der Cellulose als 1,4 glycosidische Verknüpfung vor (Abb. 1). Dabei ist das C1-Atom der einen Glucose mit dem C4-Atom der anderen Glucoseeinheit über ein Sauerstoffatom verknüpft. Durch die abwechselnd oben und unten angeordneten Sauerstoffatome entsteht ein gestrecktes Molekül (Mortimer 1987a). Die kleinste Einheit eines Cellulosemoleküls beträgt zwei verknüpfte  $\beta$ -D-Glucoseeinheiten und wird Cellobiose genannt (Länge: 1,03 nm). Die energetisch günstigste Form ist die Sesselkonformation, sodass die Zellulosekette eine gewinkelte Anordnung der C-Atome im Ring einnimmt. Dadurch entsteht ein wellig-gestrecktes Polymer. Zusätzlich sorgen die intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe am C-3 und dem Ringsauerstoff des nächsten Kettengliedes für dessen Steifigkeit. Möglicherweise ist auch die C-6 Gruppe mit in die Wasserstoffbrückenbildung einbezogen (Erhard 2008; Fengel und Wegener 1989a; Gardner et al. 2008; Sjöström 1993b).

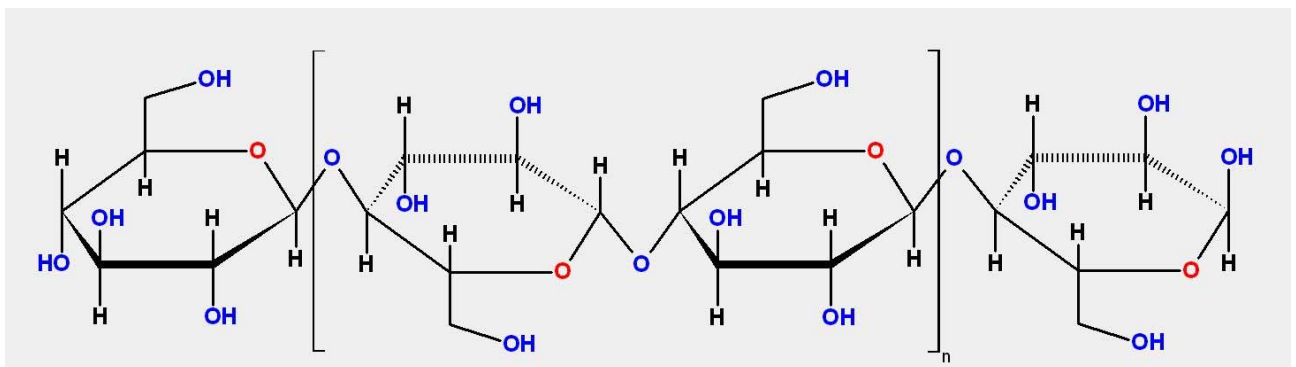


Abb. 1: Glucosedimer (Cellobiose) – Grundbaustein der Cellulose

Die Länge eines natürlichen Cellulosemoleküls beträgt etwa 5000 nm, wenn man davon ausgeht, dass ca. 10000 Glucopyranose-Bausteine enthalten sind. Aus diesen Molekülen setzen sich wiederum die Mikrofibrillen zusammen, die ca. 25 bis 35 nm im Querschnitt dick sind und eine unbestimmte Länge besitzen. Die Mikrofibrillen besitzen kristalline und amorphe Regionen (Fengel und Wegener 1989b; French und Johnson 2009; Kadla und Gilbert 2000; Nishiyama et al. 2002; Nishiyama et al. 2003). Die Cellulose liegt in der Holzfaser polydispers vor. Je nach Bestimmungsmethode werden die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  oder die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  angegeben. Der Quotient aus  $M_w/M_n$  wird als Polydispersität (Uneinheitlichkeit) bezeichnet. Der  $M_w$  liegt bei Papierzellstoffen im Bereich von ca.  $2 \times 10^5$  g/mol, während der  $M_n$  Wert um  $5 \times 10^4$  g/mol liegt. Bei Baumwollzellulosen liegt  $M_w$  bei bis zu  $5 \times 10^5$  g/mol (Fengel und Wegener 1989b).

Im Cellulosemolekül wird zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen unterschieden (Zerler und Kästner 1997):

- Die primäre alkoholische Hydroxylgruppe,
- die sekundäre alkoholische Hydroxylgruppen,
- die Aldehyd-Endgruppe,
- die Carbonyl-Endgruppe und
- die Carboxylgruppe.

Die Hydroxylgruppen sind ausschlaggebend für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen im getrockneten Papier. Carboxylgruppen, die während der Bleiche entstehen, sind in Wasser dissoziationsfähig und führen zu einer negativen Ladung der Cellulose.

Bedingt durch die chemische Struktur der Cellulose sind somit unterschiedliche Bindungskräfte im Molekül möglich, die in Tab. 1 zusammengefasst sind:

*Tab. 1: Bindungsarten und Bindungsenergien*

<b>Bindungsart</b>	<b>Bindungsenergie</b>
Atombindung allg.	84 – 840 kJ/mol (Scott 1991)
Wasserstoffbrückenbindung zwischen Cellulose	28 kJ/mol (Fengel und Wegener 1989a)
Van-der-Waals-Kraft	2 – 4 kJ/mol (Christensen und Giertz 1965)
Ionische Bindung	40 – 125 kJ/mol (Delgado-Fornue et al. 2011)
O-H Bindung	463 kJ/mol (Mortimer 1987b)
C-O Bindung	335 kJ/mol (Mortimer 1987b)
C-H Bindung	414 kJ/mol (Mortimer 1987b)

Tab. 1 zeigt, dass die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung wesentlich kleiner ist als die der atomaren Bindung. Trotzdem hat diese Bindung einen sehr großen Einfluss auf die Struktur der Cellulose. Der Abstand für die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung muss geringer sein als 0,25 bis 0,39 nm (Casey 1980; Desiraju und Steiner 1999; Hamilton und Ibers 1968; Walker 2006).

Für die Bindung zwischen Fasern im nassen Papiergefüge kann dieser Abstand aufgrund sterischer Hinderung und der Faserrauigkeit theoretisch nicht erreicht werden. Darüber hinaus ist durch die große Wassermenge eine stabile Wasserstoffbrückenbindung unwahrscheinlich. In einigen neueren Veröffentlichungen wird daher die Theorie der Wasserstoffbrückenbindung im nassen Blatt in Frage gestellt (Erhard et al. 2010; Linhart 2005).

Abb. 2 zeigt idealisiert den Aufbau der Cellulosefaser. Ausgehend von der Cellobiose bildet sich die oben genannte gestreckte Polymerform zu den Elementarfibrillen. Mehrere Einheiten dieser Elementarfibrillen bilden die Mikrofibrillen. Bündel dieser Mikrofibrillen bilden die Cellulosefaser.

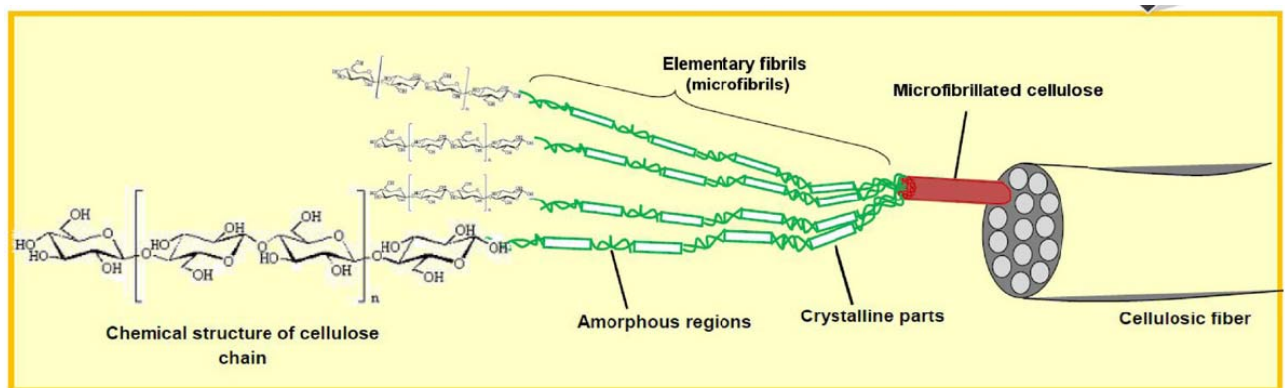
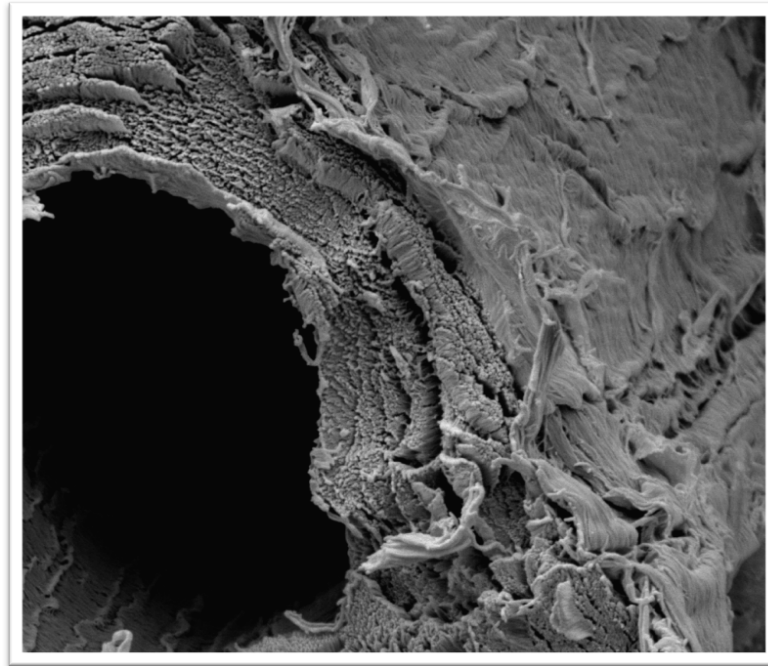


Abb. 2: Aufbau der Cellulosefaser (Lavoine et al. 2012)

Abb. 3 zeigt in einer REM-Aufnahme eine gebrochene Zellstofffaser in Z-Richtung mit den Zellwandschichten. Die einzelnen Die Faser wurde im schockgefrorenen Zustand gebrochen. In der Faserwand ist eine kleinteilige Struktur sichtbar. Diese zeigt die laminare Struktur der Faserwand und andeutungsweise die Bündel von Mikrofibrillen.



10  $\mu\text{m}$

Abb. 3: Gebrochene Nadelholz-Zellstoff-Faser (Spätholz) im Querschnitt

## 2.3 Hemicellulose

Hemicellulosen aus der Gruppe der Polyosen, bestehen aus folgenden monomeren Grundbausteinen (Tab. 2) (Fengel und Wegener 1989b):

Tab. 2: Grundbausteine von Hemicellulosen

Pentosen	Hexosen	Hexuronsäuren	Deoxy-Hexosen
$\beta$ -D-Xylose, $\alpha$ -L-Arabinose $\beta$ -L-Arabinose	$\beta$ -D-Glucose, $\beta$ -D-Mannose $\alpha$ -D-Galactose	$\beta$ -D-Glucuronsäure $\beta$ -D-4-Methylglucuron- säure $\alpha$ -D-Gaöactirpmsäure	$\alpha$ -L-Rhamnose, $\alpha$ -L-Fucose

Der Anteil an Hemicellulose im Holz reicht von ca. 25 % bis 40 % (Lehmann und Richter 1979). Es sind verzweigte Polymere, bei den neben der 1,4-glycosidischen Bindung auch 1,2-, 1,3-, und 1,6-Verknüpfungen vorhanden sind. Die Kettenlänge der Hemicellulosen besteht aus maximal ca. 200 Zuckerbausteinen. Ein Teil der OH-Gruppen ist mit Essigsäure verestert. Durch die freien Carboxylgruppen und die verzweigte Struktur ergibt sich die gute Wasserlöslichkeit einiger Hemicellulosen und darüber hinaus eine gute Binfefähigkeit gegenüber chemischen Additiven beim Einsatz in der Papierherstellung. Hemicellulosen können mittels alkalischer Lösung aus Zellstoffen extrahiert werden. Hemicellulose-

reiche Zellstoffe besitzen ein deutlich höheres WRV als hemicellulose-arme Zellstoffe und begünstigen das Zustandekommen von Faser-Faser Bindungen in der Blattstruktur (Zerler und Kästner 1997).

## **2.4 Erklärungsebenen**

Wie in Abschnitt 2.1 definiert, sind die Festigkeiten von Papier stark vom jeweiligen Trockengehalt abhängig. Die IWWS bildet hier keine Ausnahme. Bereits in frühen Arbeiten des letzten Jahrhunderts weisen verschiedene Autoren darauf hin, dass für die Festigkeiten innerhalb eines Blattes bei unterschiedlichen Trockengehalten unterschiedliche Kräfte verantwortlich sein müssen (Brecht und Erfurt 1959a; Brecht und Erfurt 1959b; Lyne und Gallay 1954a; Lyne und Gallay 1954b). Verschiedene Autoren greifen diesen Zusammenhang wieder auf (Hubbe 2006; Tejado und van de Ven 2010; Wågberg 2010; Wågberg und Annergren 1997). Hierbei ist zu bemerken, dass der Verlauf der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Trockengehalt keineswegs linear ist. Bei bestimmten Trockengehalten wirken verschiedene Kräfte unterschiedlichen Betrags aufgrund der sich einstellenden Grenzflächenphänomene (Brecht und Erfurt 1959a; Brecht und Erfurt 1959b).

Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, die gemessenen Festigkeiten mit den jeweiligen Trockengehalten zu korrelieren. Weitere zu beachtende Variationsparameter bei der Betrachtung sind die Feststoffzusammensetzungen und der Additiveinsatz. Bei der Blattbildung kommt es durch diese Faktoren zu einer Beeinflussung des Trockengehalts, selbst wenn alle mechanischen Einstellungen zur Blattbildung und Pressung konstant gehalten werden. Eine Steigerung der IWWS, allein aufgrund der Steigerung des Trockengehalts, könnte somit fälschlicherweise auf die Stoffzusammensetzung oder den Additiveinsatz zurückgeführt werden.

Im Folgenden wird eine Unterteilung des Arbeitsgebiets in die molekulare Ebene (Nanobereich), die Fasermorphologie (Mikrobereich) und in die Papierebene (Makrobereich) vorgenommen. So werden die verschiedenen Thesen der Festigkeitsentwicklung von nassem Papier übersichtlich erklärt. Abb. 4 zeigt die Überschneidungen der Erklärungsebenen. Mit dieser Darstellung wird aufgezeigt, dass die einzelnen Ebenen zwar getrennt voneinander betrachtet werden, jedoch berücksichtigt werden muss, dass sie ineinander greifen und sich gegenseitig beeinflussen. Diesem Umstand wird einerseits mit Verweisen in den einzelnen Kapiteln und andererseits mit dem Abschnitt „Integrale Erklärungsmodelle“ Rechnung getragen.

### **2.4.1 Nanoebene**

Auf der Nanoebene werden Bindungskräfte der molekularen Ebene beschrieben. In diesem Zusammenhang ist die räumliche Distanz der Fasern und Fibrillen zueinander ausschlaggebend. In den folgenden Absätzen werden die Bedingungen und Kräfte in mechanistischer Reihenfolge beschrieben und erläutert. Zunächst werden die Wechselwirkungen zwischen Faser und Wasser auf Basis der Bildung eines Faser Wasser Gels beschrieben. Dieses hat einen Einfluss auf die Faserflexibilität und damit auf die Annäherung der Fasern während der Entwässerung und des Pressens. Ist die Distanz

zwischen den Feststoffpartikeln gering genug, können sich die elektrostatischen- und van-der-Waals-Kräfte zu prozessrelevanten Größen ausbilden. Abb. 5 zeigt in diesem Zusammenhang eine Faseranäherung zwischen zwei Nadelholz Zellulosefasern, wobei durch die Fibrillen bereits eine Brückenbildung zwischen den einzelnen Fasern zu erkennen ist. Externe Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern bilden sich auf dieser Basis erst während der Trocknung aus, so dass diese hier nicht näher betrachtet werden.

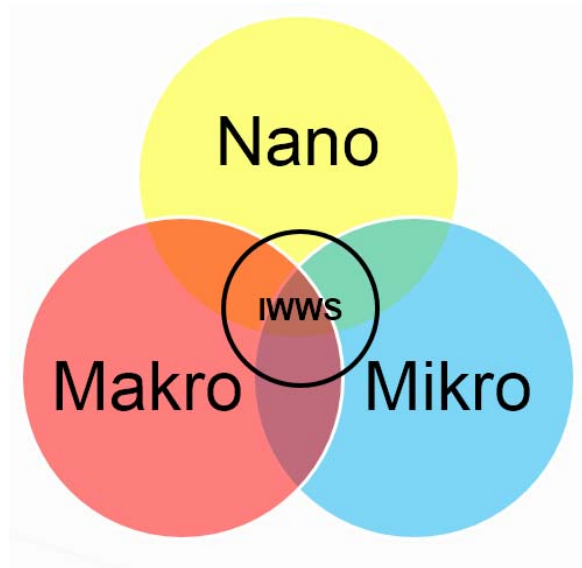


Abb. 4: Darstellung der Erklärungsebenen

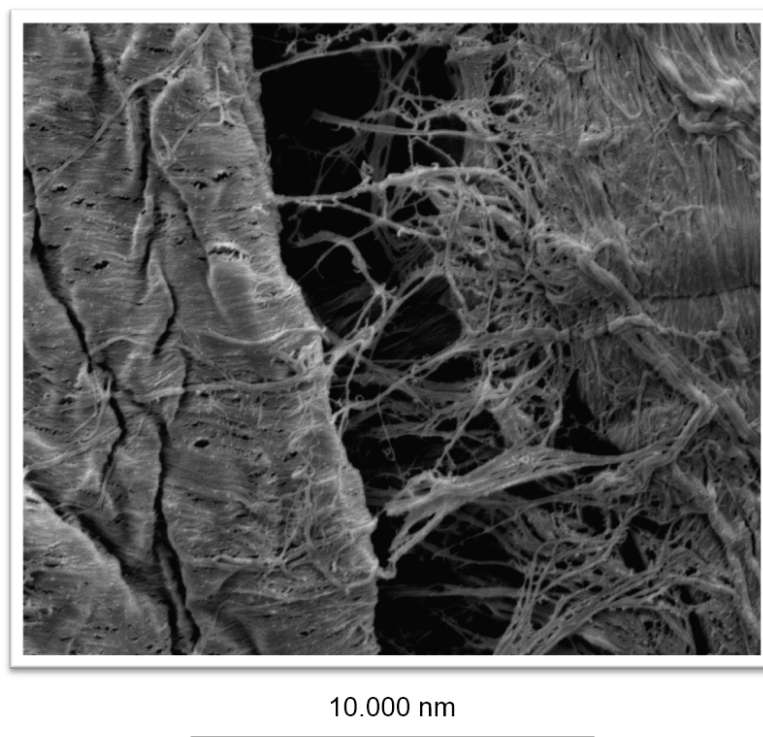


Abb. 5: Brückenbildung von Fibrillen zwischen zwei gebleichten Nadelholz Zellstofffasern, SR 30

#### **2.4.1.1 Faser-Wasser-Gel auf der Faseroberfläche**

Voyutskii vertritt 1963 in „Autohesion and Adhesion of high Polymers“ die These eines Hydrogels an der Faser (Voyutskij 1963). In weiteren Arbeiten wird die Bindung im noch nassen Blatt ebenfalls mit einer gel-ähnlichen Oberfläche auf der gemahlene Faser erklärt, die bei fortschreitender Entwässerung und entsprechender Annäherung der Fasern und Fibrillen für die Zwischenfaserbindung verantwortlich ist (de Oliveira et al. 2008; Lindqvist et al. 2013; McKenzie 1984; Myllytie 2009). Abb. 6 zeigt dieses Faser-Wasser-Gel mit Nanofibrillen in Fasernähe als schematische Darstellung (Neuman 1993). Je mehr Carboxylgruppen sich in Faserwandnähe befinden und je weniger Ionen im Wasser vorhanden sind, desto mehr Wasser kann sich an die Faser anlagern und ein Faser-Wasser-Gel bilden.

Abb. 7 zeigt schematisch den Einfluss von Kationen in Fasernähe auf die Quellung. Das Faser-Wasser-Gel wird durch die Anwesenheit von Kationen an dieser Stelle negativ beeinflusst (Fält und Wågberg 2003; Lindqvist et al. 2009; Lindström 1980; Lindström und Carlsson 1982b; Lindström und Kolman 1982). Je mehr Kationen sich im Lösungsmittel Wasser befinden, desto geringer ist die Schicht des Faser-Wasser-Gels.

#### **2.4.1.2 Van-der-Waals-Kräfte**

Bei großer Annäherung von Fasern aneinander ist es wahrscheinlich, dass van-der-Waals-Kräfte auftreten (Eriksson 2006; Hubbe 2006; McKenzie 1984; Pelton 2004; Wågberg und Annergren 1997; Williams 1983). Es wird jedoch auch postuliert, dass diese für das initial nasse Papier durch den hohen Wasseranteil und die damit verbundenen größeren Abstände zwischen den Fasern eher unwahrscheinlich sind (Linhart 2005). Um in Wechselwirkung treten zu können, ist ein sehr kleiner Abstand zwischen den Fasern und Fibrillen nötig. Die in der Literatur beschriebenen Abstände liegen zwischen 0,15 und 0,5 nm (Christensen und Giertz 1965; Gardner et al. 2008; Linhart 2005). Diese Abstände sind jedoch wesentlich kleiner als die Faserrauigkeit, die zwischen 10 und 10.000 nm liegt (Heinemann et al. 2011). Wenn jedoch nicht von der Faser als eine kompakte Einheit mit homogener Oberfläche ausgegangen wird, sondern viel mehr von der tatsächlichen Form mit zahlreichen Nano-, Mikro- und Makrofibrillen, ist die Ausbildung von van-der-Waals-Kräften durchaus denkbar (Belle et al. 2015a; Belle et al. 2015b; Belle et al. 2016; Belle und Odermatt 2016; Israelachvili 2006d; Popov 2010b). Abb. 8 zeigt eine Faser-Faser Bindung durch Fibrillen. Van-der-Waals Bindungen sind aufgrund der noch zu geringen Vergrößerung nicht zu erkennen.

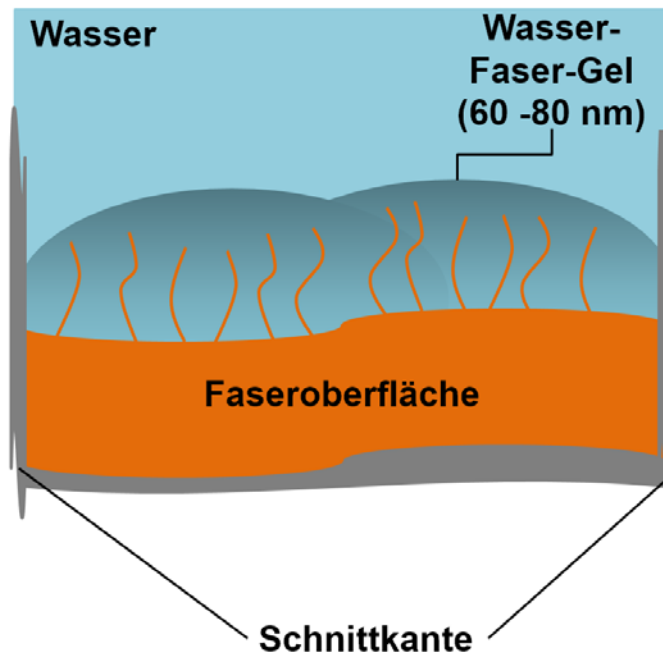


Abb. 6: Schematische Darstellung der Gelbildung in Fasernähe durch Nanofibrillen

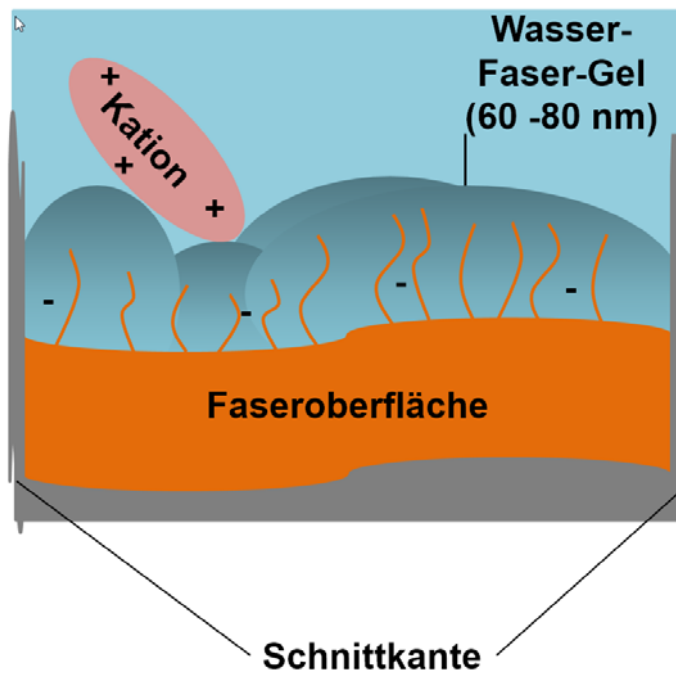
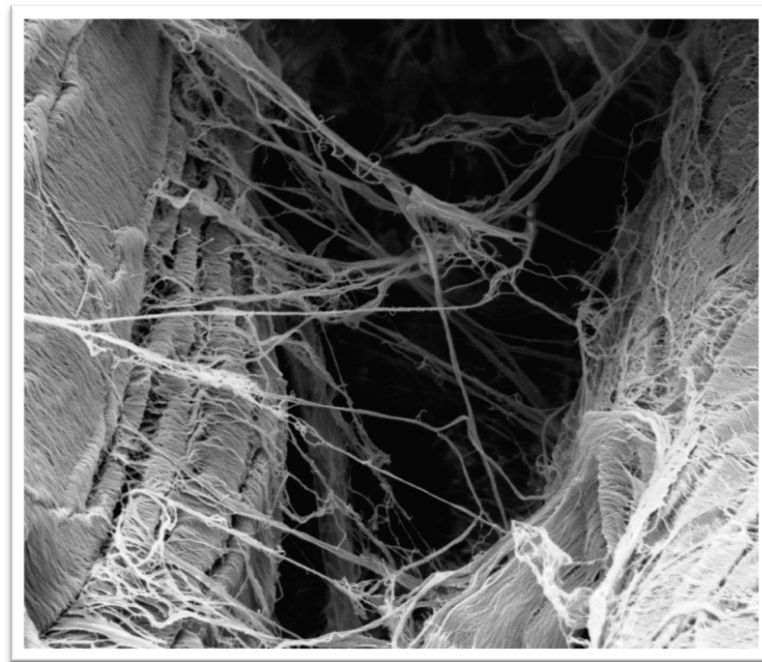


Abb. 7: Schematische Darstellung der Beeinflussung des Faser-Wasser-Gels durch Kationen





10.000 nm

Abb. 8: Faser-Faser Bindung durch Fibrillen (Faserstoff 2, Trockengehalt von 20 % im Blatt, SR 12)

#### 2.4.1.3 Elektrostatische Kräfte

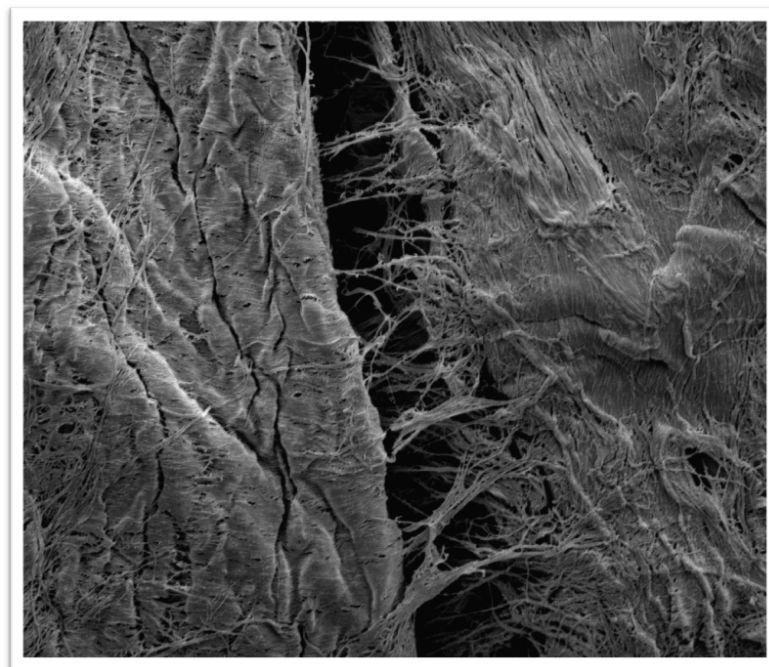
Ein Teil der Festigkeitsentwicklung wird auf Säure/Base-Wechselwirkungen zurückgeführt (Gardner et al. 2008; Lindström 1980; Wågberg und Annergren 1997; Williams 1983). Bei Zellulosefasern sind dabei die Carboxyl- und/oder die Sulphonsäuregruppen beteiligt (Sjöström 1989). In diesem Zusammenhang ist der Einfluss von gelösten Salzen im Wasser zu berücksichtigen. Mikro- und Makrofibrillen reagieren dabei ähnlich wie Polyelektrolyte (Caseri 2009). Bei geringer Leitfähigkeit strecken sich Feinstoffe und Fibrillen in das sie umgebende Wasser. Hohe Leitfähigkeit führt hingegen zu einem Verknäulen beziehungsweise einem Anlegen der Fibrille an die Faser. Beide Eigenschaften, pH-Wert und Salzgehalt im Wasser, haben einen direkten Einfluss auf das Ladungspotenzial und das Quellungsverhalten der Faser und damit einen indirekten Effekt auf die Festigkeitsbildung im nassen wie auch im trockenen Papier (Grignon und Scallan 1980; Nelson und Kalkipsakis 1964a; Nelson und Kalkipsakis 1964b; Scallan 1983; Scallan und Grignon 1979). Diese Phänomene können durch die Derjaguin-Landau-Verwey-Oberbeek-Theorie (DLVO) erklärt werden (Derjaguin 1954; Derjaguin und Landau 1941; Israelachvili 2006b; Pelton 1993). Die Art und die Menge eines im Wasser enthaltenen Salzes hat einen unterschiedlich ausgeprägten, negativen Effekt auf die IWWS, entsprechend den Ergebnissen von Grignon bei trockenem Papier (Belle et al. 2014b; Grignon und Scallan 1980).

#### 2.4.1.4 Faseroberfläche

Mitte des letzten Jahrhunderts wurde die These entwickelt, dass sich die Oberflächen der Cellulosefasern teilweise in Wasser auflösen und bei der Blattbildung ineinander diffundieren (Campbell 1930; Casey 1960; Clark 1943). Dieser Ansatz wird später erweitert, indem erklärt wird, dass die reduzierten

Endgruppen der Cellulose in Wasser gelöst bzw. angelöst werden, sodass diese sich vom Rest der Faser aufrichten und besser für Bindungen zur Verfügung stehen (Clark 1978a). Dabei wird angenommen, dass sich durch das Anlösen der Cellulose die Fasern beim Entwässern und Trocknen nah genug annähern, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen bilden können. Die Theorie von Clark unterstreicht die hohe Bindefähigkeit von Hemicellulose. Bei einem großen Anteil an Hemicellulose liegen verhältnismäßig viele kurze Moleküle vor, die, falls sie aufgerichtet vorliegen, entsprechend bindungsaktiv sind (Clark 1978b). Eine ähnliche These vertritt Neuman gegen Ende des letzten Jahrhunderts (Neuman 1993) und bezieht sich dabei auf die Nanofibrillen der Cellulose, die eine Länge von ca. 60 bis 80 nm besitzen.

Die Mitte der Abb. 9 zeigt die Verbindung zwischen zwei gemahlene Fasern durch deren Fibrillen (SR 30). Die Fibrillen stehen von der Faser weg und können mit der benachbarten Faser Kontaktpunkte ausbilden. Nanofibrillen sind bei der vorliegenden Auflösung nicht sichtbar.



20.000 nm

*Abb. 9: Fibrillenverbindung zwischen zwei benachbarten Fasern, Trockengehalt von 45 % im Blatt*

#### **2.4.1.5 Interne Wasserstoffbrückenbindungen**

Wasserstoffbrücken spielen eine herausragende Rolle für die intra-molekularen Kräfte innerhalb der Cellulose. Sie sind für die Festigkeit und Steifigkeit der Faser und Fibrillen verantwortlich, werden jedoch durch die Adsorption von Wasser und die damit verbundene Quellung der Fasern geschwächt (Linhart 2005). Der Zusammenhang zwischen E-Modul der Fasern und internen Wasserstoffbrücken wird in der Literatur ausführlich beschrieben (Nissan und Batten 1990; Zauscher et al. 1996; Zauscher et al. 1997). Diese Arbeiten beschäftigen sich jedoch in erster Linie mit den Zusammenhängen der

Trockenfestigkeit von Papier. Darüber hinaus wird dem Wassergehalt ein starker Einfluss auf die Faserbindungen im Papier (Hubbe 2006; McKenzie 1984) beigemessen. In Bezug auf die Bindungen der initial nassen Papierbahn kann davon ausgegangen werden, dass bei Trockengehalten  $< 40\%$  keine Wasserstoffbrückenbindungen direkt zur Festigkeit des Papiers beitragen (Forgacs et al. 1957; Lobben 1976; Robertson 1959; Williams 1983).

#### **2.4.1.6 Messtechnik**

Zur Messung von Kräften oder Oberflächen in der Nanoebene wurde unter Anwendung verschiedener Techniken das Atomic Force Microscope (AFM) (Gustafsson et al. 2003; Huang et al. 2009; Koljonen et al. 2003; Leporatti et al. 2005; Paananen 2007; Stenius und Koljonen 2008) und das Raster Elektronen Mikroskop (REM) (Belle et al. 2015a; Belle et al. 2016; Heinemann et al. 2011; Tejado und van de Ven 2010) eingesetzt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass das AFM die zu messende Oberfläche physisch abtastet und somit die empfindliche Faseroberfläche gestört werden kann. Das REM ist bei der Messung von nassen Proben in der Auflösung begrenzt, da unter Vakuum gearbeitet wird. Das Vakuum beeinflusst den Wasserdampfpartialdruck und damit kommt es zur Beeinflussung der nassen Papierprobe. Dieses Problem kann durch eine Probenvorbereitung mittels Schockgefrieren und Gefriertrocknung für einen bestimmten Bereich der Auflösungen gelöst werden (Belle et al. 2015a; Belle et al. 2016; Pye et al. 1965; Washburn und Buchanan 1964). Thomson nutzt für die Untersuchung von Cellulose Oberflächen die Fluorescence Resonance Energy Transfer Methode (Thomson 2007), die zukünftig eine weitere Option für die Bestimmung von Phänomenen an der Faseroberfläche im Nanobereich sein kann. Die oben genannten Methoden ermöglichen es, selbst kleine Veränderung auf der Faseroberfläche zu visualisieren. In wie weit die Veränderung der Faseroberfläche in Nanoebene auf die IWWS Einfluss haben wird erst deutlich, wenn die anderen beiden Größenbereiche Mikro- und Makroebene betrachtet wurden.

#### **2.4.2 Mikroebene (Fasermorphologie)**

In der Mikroebene werden Vorgänge zwischen Fasern, Füllstoffen und Additiven näher betrachtet. Zunächst werden die Wechselwirkung zwischen Faser und Wasser mit den Vorgängen Quellung, Gelbildung in Fasernähe und Verhornung erläutert. Es folgen die Diskussionen der Oberflächenrauigkeit der Faser sowie die Fasermorphologie, die durch Mahlung und Art der Faser gekennzeichnet sind. Den Abschluss dieses Kapitels bilden die Messtechniken zur Beurteilung der Einzelfaser.

### 2.4.2.1 Kapillarkräfte

Kapillarkräfte sind Voraussetzung für die Annäherung von Fasern aneinander und damit eine Ursache für die IWWS im frühen Stadium der Papierentwässerung (Campbell 1933; Israelachvili 2006a; Kendall 2001b; Page 1993; Persson et al. 2013; Popov 2010a; Rance 1980; Schubert 1982; van de Ven 2008; Williams 1983). Formel 3 zeigt die Berechnung der Kapillarität.

Formel 3: Kapillarität

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gr}$$

- h: Steighöhe
- $\gamma$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit
- $\theta$ : Kontaktwinkel
- $\rho$ : Dichte der Flüssigkeit
- g: Schwerebeschleunigung
- r: Radius der Kapillare

Die Formel zeigt, dass je kleiner der Radius der Kapillare wird, desto größer wird die Kapillarität. Somit kann dieser Zusammenhang, wie in Formel 4 dargestellt, vereinfacht werden (Lyne und Gallay 1954a; Lyne und Gallay 1954b).

Formel 4: Kapillarkraft zwischen zwei Oberflächen

$$F \sim \frac{1}{D}$$

- F: Kapillarkraft
- D: Wasserfilmdicke zwischen zwei benachbarten Fasern

Dabei wird in einer Modellvorstellung von Fasern in Form von zwei Zylindern ausgegangen (Abb. 10), die sich während des Entwässerungsvorgangs annähern (Ek et al. 2009; Wågberg und Annergren 1997). Je mehr Wasser entfernt wird, desto näher kommen sich die Fasern und es entstehen steigende Kapillarkräfte, die die Fasern zusammen halten.

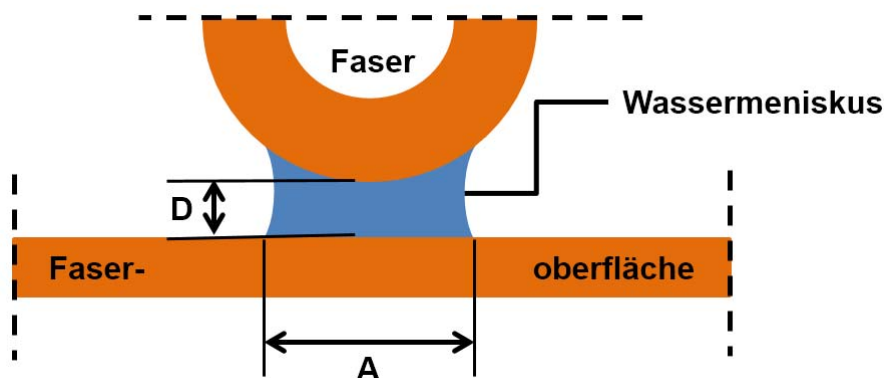


Abb. 10: Modellvorstellung zur Kapillarkraft zwischen benachbarten Fasern

In Bezug auf die Blattbildung zeigt dieses Schaubild, dass je mehr Wasser entfernt wird, desto geringer wird der Wasserfilm zwischen den Fasern. Daraus resultiert eine steigende Kapillarkraft. Lyne und Gallay haben dies in Versuchen mit Glasfasern gezeigt (Lyne und Gallay 1954b). Dieses Modell geht jedoch von starren und glatten Körpern aus und kann daher nur eine grobe Annäherung an die tatsächlichen Phänomene sein (Wågberg 2010). Fasern sind besonders im nassen Zustand beweglich, liegen verschiedenartig deformiert bzw. gequollen vor und sind sehr rau (Belle et al. 2015a; Belle und Odermatt 2016; Feiler et al. 2007; Heinemann et al. 2011).

Berechnungen auf Grundlage der Kapillarkräfte zeigen allerdings Werte, die um eine Potenz geringer sind als die gemessenen Werte (Miettinen et al. 2007; Tejado und van de Ven 2010). Das zeigt, dass neben den Kapillarkräften noch weitere Kräfte wirken und einen Beitrag zur IWWS leisten. Es wird angenommen, dass besonders die Anlagerung der Fasern aneinander zu einem Reib- und Formschluss führt und dies einen signifikanten Beitrag zur IWWS ausmacht.

#### **2.4.2.2 Faserquellung**

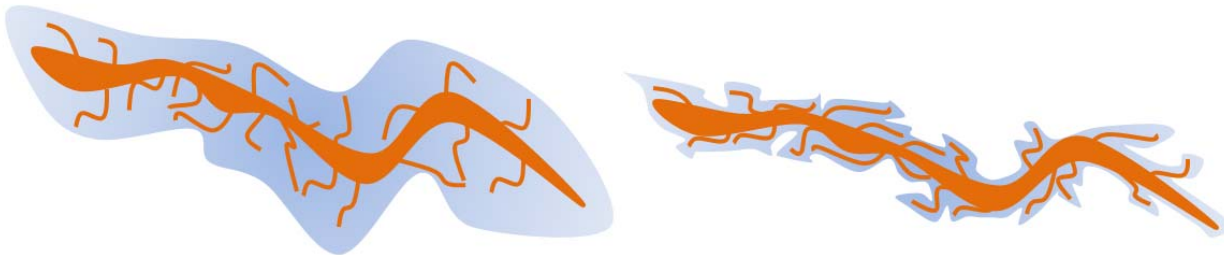
Der Quellungszustand der Faser wird als Sättigungspunkt oder „Fiber Saturation Point“ (FSP) bezeichnet. Er beschreibt die maximale Wasser-Assoziation der Faser (Christensen und Giertz 1965; Scallan und Tigerström 1992; Scallan 1977; Stone und Scallan 1967; Tejado und van de Ven 2010; van de Ven 2008). Eine weitere Größe zur Bestimmung des Quellungszustands ist die Messung des WRVs (Höpner et al. 1955; Thode et al. 1960; Zellcheming 1957).

Dabei wird zwischen unterschiedlichen Wasserarten in Fasernähe gesprochen (Stone und Scallan 1967):

- Wasser innerhalb der Zellwand
- Wasser im Lumen
- Wasser auf der Fibrilloberfläche und
- Wasser zwischen den Fasern.

Das Wasser in Fasernähe unterliegt den unterschiedlichen physikalischen Mechanismen der Oberflächenadsorption, der Kapillarkondensation (Kondensation von Wasser an konkav gekrümmten Oberflächen) sowie der Quellung der Faser, die auf dem Osmoseffekt beruht (Christensen und Giertz 1965). Die ersten drei Wasserarten der Aufzählung werden als gebundenes Wasser, das Wasser zwischen den Fasern als freies Wasser bezeichnet (Alince et al. 2006; Böttger et al. 1983; Krause und Le 1985; Stumm 2007). Die Carboxylgruppen aus der Hemicellulose haben einen besonders großen Einfluss auf die Quellung der Faser. Sie interagieren mit den im Wasser gelösten Ionen und bewirken dadurch einen Ladungsgradienten in Fasernähe, welcher wiederum den Osmoseffekt bewirkt (Farrar und Neale 1952; Grignon und Scallan 1980; Lindström und Carlsson 1982b; Scallan und Grignon 1979; Sjöström 1993a; Wågberg 2009). Abb. 11 zeigt schematisch die Auswirkungen unterschiedlicher Faserquellungen auf die Dimension der Faser. Stark gequollene Fasern lagern das Wasser in-

nerhalb und außerhalb der Faser an und vergrößern damit signifikant ihre Dimension. Diese Größenänderung zwischen gequollener und nicht gequollener Faser beträgt in Richtung des Faserdurchmessers ca. 40 % bis 45 % und in Längsrichtung der Faser ca. 1 % (Lehmann und Richter 1979).



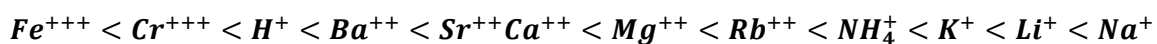
**starke Faserquellung**

**geringe Faserquellung**

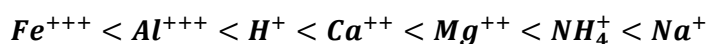
*Abb. 11: Schematische Darstellung von Faserquellungs Zuständen (Belle et al. 2014a)*

Die Quellung trägt zu einer Flexibilisierung der Faser bei, sodass sich diese durch die höhere Fasergeschmeidigkeit wesentlich besser miteinander verschlingen bzw. verfilzen können (Barzyk et al. 1997; Brecht 1947; Brecht und Erfurt 1959b; Erhard et al. 2010; Linhart 2005; Lyne und Gallay 1954a; Lyne und Gallay 1954b; Scallan 1983; Weise et al. 1998).

Verschiedene Arbeiten zeigen eine Abhängigkeit des Quellgrades sowie der Trockenfestigkeit des Papiers von der vorliegenden Salzionenkonzentration im Wasser auf. Nelson und Kalkipsakis stellen folgende Reihenfolge des Quellungsgrades, sowie der Trockenfestigkeit unter Einwirkung von Kationen auf (Nelson und Kalkipsakis 1964a; Nelson und Kalkipsakis 1964b):



Nedelcheva und Yur'ev veränderten Sulfat- und Sulfit-Zellstoffe in die jeweilige Ionenform. Sie stellten dabei einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Faserquellung und Festigkeit fest (Nedelcheva und Yur'ev 1969):



Scallan und Grignon zeigen, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Quellungs Zustand der Faser und den Trockenfestigkeiten im Papier gibt (Grignon und Scallan 1980; Scallan und Grignon 1979). Je nachdem, welche Ionen vorliegen und in welcher Konzentration, wird die Quellung der Cellulose beeinflusst. Wird beispielsweise NaCl dem Wasser zugegeben, kann bei hoher Konzentration die Quellung der Cellulose durch den hervorgerufenen osmotischen Effekt ganz ausbleiben (Bolam 1932; Scallan 1983). Die Arbeiten von Lindström zeigen in vergleichenden Versuchen, dass eine geringere Quellung der Fasern zu einer geringeren Trockenfestigkeit führt (Lindström 1980; Lindström und Carlsson 1982b).

Barzyk spricht in seiner Arbeit über chemische Zellstoffe, die durch Ozon, Sauerstoff oder Peroxid gebleicht wurden. Nach der Bleiche wurde eine hohe Anzahl an Carboxylgruppen im Zellstoff festgestellt (Barzyk et al. 1997). Diese Gruppen ermöglichen eine starke Quellung der Cellulose in Verbindung mit einer verbesserten Plastizität (Geschmeidigkeit). Dies kann zu einer erhöhten IWWS führen. Je nach Mahlungszustand werden diese Effekte auf die Quellung mehr oder weniger unterstützt (Brecht und Erfurt 1959b; Kibblewhite 1973; Lindqvist et al. 2011; Salminen 2010). Eine fibrillierende Mahlung führt beispielsweise zu einer besseren Zugänglichkeit der Faser für Wasser und dementsprechend zu einer verbesserten Quellung. Diese bewirkt eine bessere Geschmeidigkeit der Faser mit dem Resultat einer höheren Festigkeit des Papiers. Für das fertig getrocknete Papier trifft diese Aussage zu. Unter der Annahme, dass Kapillarkräfte das Papier bei Trockengehalten < 25 % stärken, ist hingegen eine starre, verhornte Faser besser geeignet, um Festigkeiten zu erzeugen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ionenform der Zellulose sowie die jeweils vorliegenden Ionen im Lösemittel Wasser einen Einfluss auf den Quellgrad des Faserstoffs hat. Verschiedene Arbeiten zur Entwicklung der Trockenfestigkeit liegen vor, wo hingegen der Bereich der IWWS wenig untersucht wurde.

#### **2.4.2.3 Verhornungszustand**

Die Verhornung von Zellulosefasern ist eine irreversible Veränderung der Faser durch Trocknung (Fernandes Diniz et al. 2004; Reeves 1991; Weise 1998; Young 1986). Die Einzelfaser kollabiert und es bilden sich interne Wasserstoffbrückenbindungen, die ohne mechanische Behandlung nicht wieder aufzulösen sind (Weise et al. 1998). Der Grad der Verhornung kann als Abnahme des WRVs gemessen werden (Jayme 1944; Jayme 1958) und kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

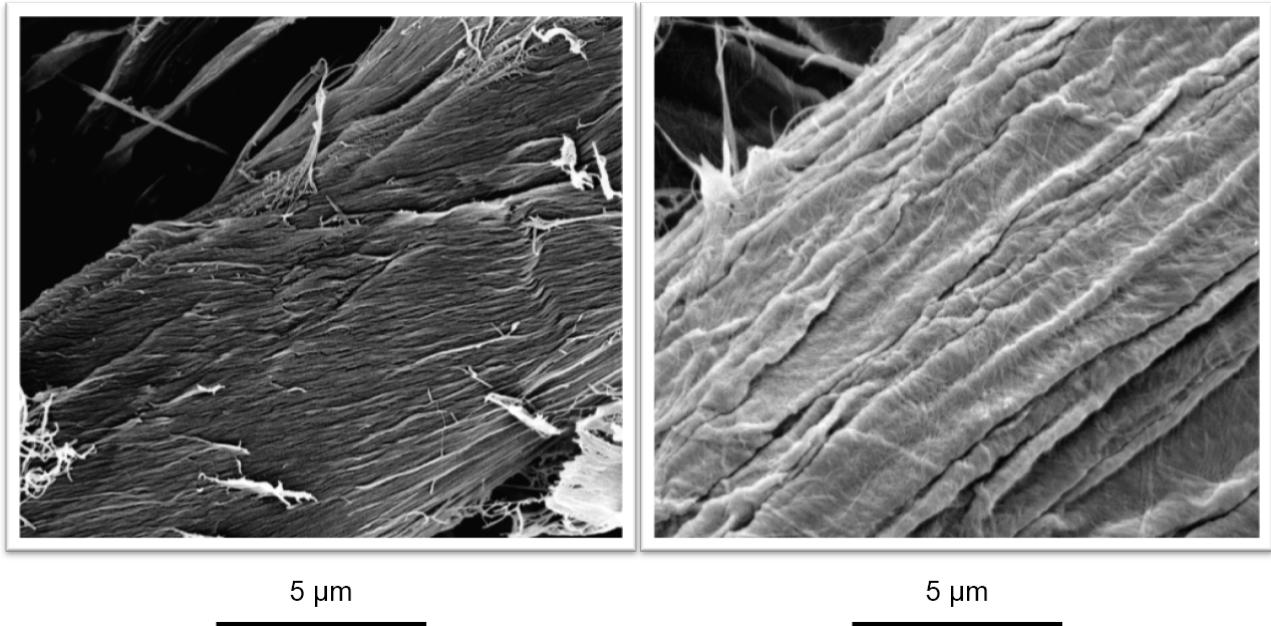
*Formel 5: Berechnung des Verhornungszustands*

$$\text{Verhornungszustand} = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} \times 100 \text{ [\%]}$$

Die Verhornung bewirkt eine geringere Flexibilität der Faser und damit eine geringere Festigkeit im Papier (Lindström und Carlsson 1982a; Röder und Sixta 2004; Weise 1998).

Versuche mit ungetrocknetem und getrocknetem Fichte-Sulfit-Zellstoff zeigen, dass eine Verhornung bei jedem Trockengehalt eine Verringerung der Festigkeit zur Folge hat (Brecht und Erfurt 1959b).

Kibblewhite stellt in seinen Versuchen mit gefriergetrocknetem Zellstoff fest, dass die IWWS bei verschiedenen ansteigenden Trocknungsraten des Rohstoffs zurückgeht (Kibblewhite 1980). Er erklärt, dass eine veränderte Bindungsintensität durch zunehmende Steifigkeit/Verhornung der Fasern zustande kommt. Abb. 12 zeigt eine Gegenüberstellung von einer unverhornten und einer verhornten Oberfläche einer Nadelholz Zellstofffaser.



*Abb. 12: Oberfläche einer unverhornten (links, Trockengehalt 20 %) und einer verhornten (rechts, Trockengehalt 95 %) Nadelholz Zellstofffaser, beide SR 12*

#### **2.4.2.4 Oberflächenrauigkeit der Fasern**

Die Rauigkeit der Fasern ist durch die Holzart gegeben und wird durch den Aufschlussprozess entscheidend bestimmt (Fengel und Wegener 1989b). Darüber hinaus wird die Faserrauigkeit durch die Fasermahlung und der damit verbundenen Generierung von Faserbruchstücken und anhängenden Fibrillen beeinflusst. Die Rauigkeit der Einzelfaser und damit verbunden die Adhäsion der Fasern untereinander spielen eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung der IWWS, weil sie die Kapillarkräfte während der Entwässerung beeinflusst (Alince et al. 2006; Hubbe 2006; Thomson et al. 2007). Die verschiedenen Porengrößen der Fasern spielen ebenfalls eine wichtige Rolle (Erhard et al. 2010; Scallan und Tigerström 1992; Scallan 1977). Page berücksichtigt in seinen Berechnungen den Reibungskoeffizienten zur Festigkeitskalkulation der feuchten Bahn (Page 1993). Diese Überlegungen sind in Formel 6 zusammengefasst:



Formel 6: Berechnung der Zugfestigkeit des initial nassen Blattes (Page 1969; Page 1993)

$$T = \frac{\mu \times \gamma \times P \times L \times RBA}{12 \times C \times r} \text{ [kN / m]}$$

Dabei gilt:

T:	Zugfestigkeit des initial nassen Blattes [Nm/g]
L:	mittlere Faserlänge
$\mu$ :	Reibungskoeffizient der nassen Faser
RBA:	relative Bindungsfläche
$\gamma$ :	Oberflächenspannung des Suspensionswassers [N/m]
C:	Coarseness [g/m]
P:	mittlerer Faserumfang [m]
r:	Kapillarradius am Meniskus des Wasserfilms zwischen den Fasern

Page nimmt aus Ermangelung an gemessenen Werten bei der modellhaften Berechnung der Festigkeit für RBA einen Wert von 0,5 an. Diese Annahme erscheint jedoch zu hoch, denn damit wird von 50 % Bindungsfläche ausgegangen, die bei Betrachtung von Proben mit einem Trockengehalt von < 30% nicht zur Verfügung steht.

Salminen stellte in seiner Arbeit fest, das darüber hinaus folgende Faktoren mit dieser Formel nicht berücksichtigt wurden, die jedoch ebenfalls betrachtet werden sollten (Salminen 2010):

- Faserform,
- Trockengehalt der Probe und
- Gehalt an Fibrillen.

Bezüglich der Faserform muss angemerkt werden, dass wichtige Faktoren, wie Faserbruchstücke und Fibrillierungsgrad einfließen müssen. Diese sind insbesondere wichtig für die Betrachtung des Einflusses der relativen Bindungsfläche (RBA). In Formel 6 wird darüber hinaus eine Linearität zwischen Faserlänge und IWWS postuliert. Brecht und Mitarbeiter zeigen mit Fasermischungen, dass in bestimmten Mischungen ein Anteil Kurzfasern bzw. Holzschliff durchaus zu Verbesserungen der IWWS führen können (Brecht und Klemm 1952; Brecht und Langer 1953). Dieses Phänomen wird in den Simulationsrechnungen von Kulachenko berücksichtigt (Kulachenko et al. 2008).

#### 2.4.2.5 Fasermorphologie

Die Fasermorphologie kennzeichnet die Eigenschaften der unterschiedlichen Faser-, Feinstoff- und Fibrillenanteile in einer Suspension. Diese werden in erster Linie durch Holzart, Faserstoffaufbereitung und Mahlung bestimmt. Neben der Faserlänge können über bildanalytische Auswertungsverfahren

weitere Faserzustände berechnet und dargestellt werden. Bei Faserstoffsuspensionen wird im Allgemeinen von Kink, Curl, Coarseness, Fibrillen, Feinstoff und gebrochenen Fasern gesprochen (Ruonala et al. 2012; Weihs et al. 2007).

Bei Untersuchungen an ungebleichtem Nadelholz-Sulfat-Zellstoff wurde gezeigt, dass ansteigende Faserlänge steigende IWWS erzeugt (Seth 1995). In dieser Arbeit wird zudem dargestellt, dass steigende Feinheit der Fasern (Coarseness) eine geringere IWWS hervorruft. Eine andere Arbeit zeigt an unterschiedlichen Altpapierfaserstoffen, dass durch Mahlung die breitenbezogene Bruchkraft von 2,5 N/mm auf 3,3 N/mm bei einem Trockengehalt von 50 % gesteigert werden kann (Klein 2007). Klein führt die Steigerung auf eine größere spezifische Oberfläche des Fasermaterials durch Mahlung und auf das höhere spezifische Volumen im Papier zurück. Durch den höheren Feinstoffanteil und die durch die Mahlung generierten zusätzlichen Oberflächen an den Fasern, kann sich die IWWS besser ausbilden. Messungen zur Faseranalyse unterstützen diese These.

Die Faserkrümmung bestimmt unter anderem, wie stark sich die Fasern miteinander verfilzen können. Sie bestimmt damit die Dehnung des Papiers bis zum Bruch und kann dadurch ein direkter Indikator für die Stabilität der Papierbahn im ersten freien Zug sein (Brecht und Erfurt 1959a; Rance 1954). Je ausgeprägter die Faserkrümmung ist, desto mehr können die Fasern unter Zugbeanspruchung gestreckt werden, bevor das Fasergefüge reißt (Seth et al. 1984). Die These zur Verfilzung der Fasern im nassen Blatt wird in neueren Arbeiten aufgenommen und mit moderner Analyse- und Messtechnik untermauert (Tejado und van de Ven 2010).

#### **2.4.2.6 Mahlung**

Viele Arbeiten befassen sich mit der Entwicklung der Trockenfestigkeit von Papier durch Mahlung. Nur ein kleiner Teil davon betrachtet den Einfluss der Mahlung auf die IWWS (Bhardwaj et al. 2000; Brecht und Erfurt 1959a; da Silva et al. 1982; Gurnagul und Seth 1997; Kibblewhite und Brookes 1975; Koskenhely et al. 2011; Lindqvist et al. 2011; Robertson 1963). Die Mahlung, ob eher kürzend oder fibrillierend, kann in vielen Fällen einen positiven Effekt hervorrufen. Lindqvist vergleicht beispielsweise die zwei unterschiedlichen Mahlungsarten „harsh“ und „gentle“ mit zwei verschiedenen Labormahlmaschinen (Lindqvist et al. 2012). Dabei stellt sie fest, dass mit der Einstellung „gentle“ wesentlich bessere Festigkeitswerte erzielt werden können. Insgesamt muss jedoch einschränkend erwähnt werden, dass die Mahlung in der Regel zu einer Erhöhung des WRVs führt und damit der Trockengehalt bei gleicher Entwässerungs- und Pressleistung fällt, womit ein Absinken der IWWS verbunden ist.

#### **2.4.2.7 Faserstoffmischungen**

Die Mischung von Faserstoffkomponenten ist eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der IWWS. Mehrere Autoren zeigen, dass eine Mischung aus den Faserstoffkomponenten Langfaser, Kurzfaser, Mehlstoff und Holzschliff-Schleimstoff immer eine höhere IWWS ergibt, als die der jeweiligen Einzelkomponenten (Back und Andersson 1993; Brecht und Erfurt 1961; Brecht und Klemm 1952). Dabei wurde

die IWWS durch einen Holzschliffanteil in der Faserstoffmischung häufig positiv beeinflusst. Mischungsversuche von Holzschliff und Zellstoff zeigten gegen Ende der 1950er Jahre andere Ergebnisse (Brecht und Erfurt 1959a). So wurden höhere Werte für die IWWS gemessen, je mehr Zellstoff einer Mischung beigegeben wurde. Ähnliche Versuche zeigen, dass eine Mischung aus gemahlenem Zellstoff und Holzstoff häufig eine höhere IWWS als die Einzelkomponenten ergibt (Schwarz und Bechtel 2003). Salminen führte sehr umfangreiche Untersuchungen zur Mischung von TMP, Langfasern und verschiedenen Feinstoffen durch (Salminen 2010). Diese Untersuchungen zeigen, dass ein 20%-iger Anteil von Feinstoff zu erheblichen Steigerungen der IWWS im Trockengehaltsbereich von 30 % bis 60 % führt (Lindqvist 2013; Lindqvist et al. 2011; Lindqvist et al. 2012).

#### **2.4.2.8 Messtechnik**

Die Festigkeit eines Blattes setzt sich aus den Festigkeiten der Einzelkomponenten, sowie deren Interaktion zueinander zusammen. Es gibt unterschiedliche Methoden, um die Festigkeiten an und zwischen Einzelfasern zu messen. Eine Methode nutzt die Probenvorbehandlung mit Harztropfen zur Fixierung der Faser (Groom et al. 2002; Yu et al. 2010). Die Messung wird mit einer speziellen Apparatur durchgeführt. Diese Methode ist jedoch sehr zeitaufwändig. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Entwicklungen, die sich unter anderem der „Zero-Span-Methode“ bedienen und sich speziell mit der Faserphysik beschäftigen (Burgert et al. 2003; Derbyshire et al. 1996; Futo 1969; Malhaire et al. 2009; Michon et al. 1994; Saketi und Kallio 2011b; Saketi et al. 2013). Angewendet werden diese Messungen bislang hauptsächlich in der Holzforschung.

#### **2.4.3 Makroebene (Blattebene)**

Die Makroebene gliedert sich in vier verschiedene Bereiche. Zunächst wird ein Überblick über die Optimierungsmöglichkeiten durch Additivnutzung gegeben. Daran schließen die Möglichkeiten in der Sieb- und Pressenpartie der Papiermaschine an. Dann wird eine Übersicht zur Computersimulation der IWWS dargestellt. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Zusammenstellung an Messtechniken zur Bestimmung der Festigkeiten des nassen Blattes.

##### **2.4.3.1 Additive**

Es wurden viele Versuche und Entwicklungen unternommen, um polymere Additive zu entwickeln, die die IWWS steigern sollen. Retentionsmittel und oberflächenaktive Chemikalien sind einerseits eine Optimierungsmöglichkeit, weil sie einen Einfluss auf die Entwässerung des Blattes und damit auf die IWWS haben (Alince et al. 2006; Balodis et al. 1966; Broughton und Wang 1954; Bruun et al. 1975; Lindqvist et al. 2012; Lindqvist et al. 2009; Nordman und Eravuo 1955; Touchette und Jenness 1960; van de Ven 2008; Wearing et al. 1985). Andererseits sind hydrophile Additive, die einen Einfluss auf die Faserquellung haben, eine Option, um auf diese Weise eine bessere IWWS zu erzielen (Horvath 2006; Koljonen 2004; Laine et al. 2002; Laine et al. 2000). Additive auf Basis von nachwachsenden

Rohstoffen können ein weiterer Weg zur Steigerung der IWWS sein:

- Aldehydstärke (Laleg und Pikulik 1991a; Laleg und Pikulik 1993b; Retulainen und Salminen 2009),
- Guar (Weigl et al. 2004; Oksanen et al. 2011b; 2012b),
- CMC (de Oliveira et al. 2009; Klein 2007; Laine et al. 2002; Myllytie et al. 2009a; Myllytie et al. 2009b),
- Galactoglucomannan (Lindqvist 2013; Lindqvist et al. 2013) und
- Chitosan (Allan et al. 1977; Borchers 2004; Genest et al. 2010; Hamzeh et al. 2013; Laleg und Pikulik 1991b; Laleg und Pikulik 1992).

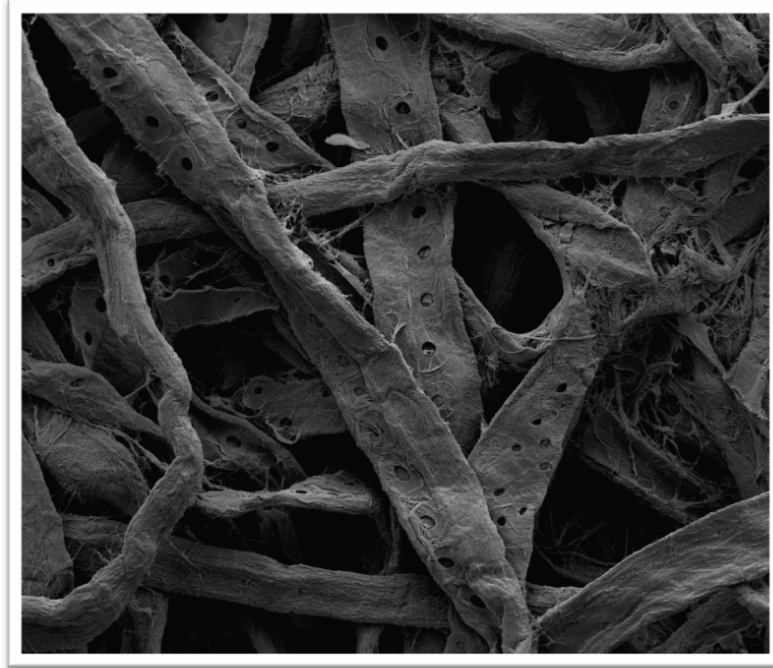
Eine weitere Gruppe von Forschern entwickelte ein Vinylformamidcopolymer, welches gute Ergebnisse bei der Steigerung der IWWS erzielt (Esser et al. 2008; Gels et al. 2012).

Mit Polyvinylamin konnte in Versuche ebenfalls gezeigt werden das es Potenzial hat, die IWWS zu verbessern (DiFlavio 2014).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass chemische Additive die IWWS steigern können. Diese Additive sind jedoch in aller Regel hydrophil (Pelton 2004), so dass sie die Entwässerung bei gleichen Einstellungen der Papiermaschine erniedrigen und damit die IWWS über einen geringeren Trockengehalt im ersten freien Zug eher verringern.

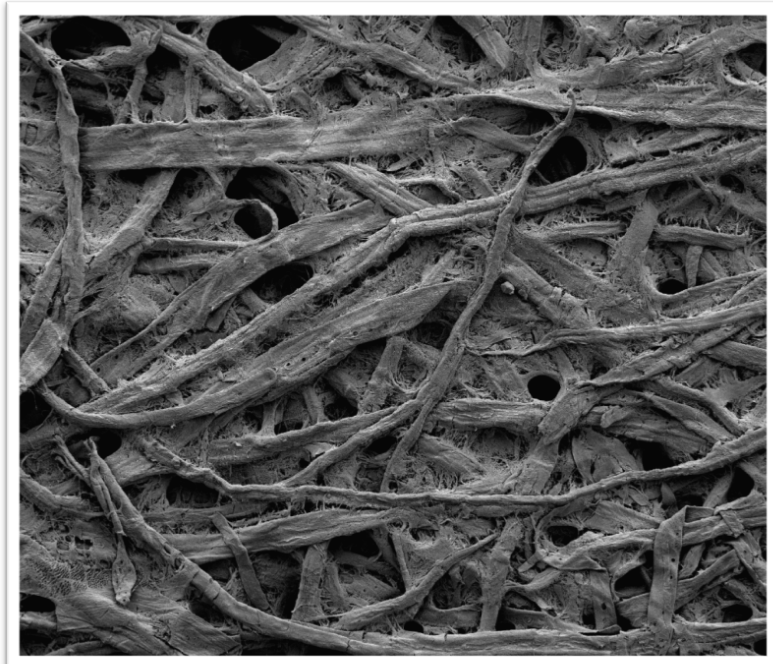
#### **2.4.3.2 Blattbildung**

Bei Untersuchungen im Bereich der Siebpartie wird der Schwerpunkt in der Regel auf die Entwässerungsgeschwindigkeit, Retention und Formation des Faservlieses gelegt. Neben Studien, die den Einfluss der Mahlung auf Entwässerung und Festigkeiten beschreiben (Berger und Schramm 2011; da Silva et al. 1982; Kibblewhite 1973; Lindqvist 2013; Lindqvist et al. 2011; Lindqvist et al. 2012; Lindström und Kolman 1982; Pikulik 1997), liegen unter anderem umfangreiche Arbeiten mit Entwässerungskemikalien und dem Einsatz von Füllstoffen vor (Alince et al. 2006; de Oliveira et al. 2009; Esser et al. 2008; Gärdlund et al. 2003; Hua et al. 2011; Lindqvist et al. 2009; Pikulik 2000; Sutman 2011; Szeiffova und Alince 2003). Der Stoffauflauf und die Formierzone auf dem Sieb sind bezüglich Einstellung der Blattstruktur besonders wichtig. Sowohl die Blattstruktur und damit die Faserorientierung besitzen einen wesentlichen Einfluss auf das Fasernetzwerk in allen drei Dimensionen. Dieses Gefüge ist wesentlich dafür verantwortlich, wie sich Form- und Reibschluss zwischen den Faser ausbilden und damit darüber ein physikalischer Zusammenhalt im Fasernetzwerk entsteht (Ora 2012; Ora und Maloney 2013; Salminen 2010). Abb. 13 und Abb. 14 zeigen die Blattstruktur von ungemahlenem bzw. gemahlenem gebleichtem Nadelholz Zellstoff bei einem Trockengehalt von 20%. Diese Laborblätter zeigen die unterschiedliche Verfilzung der Fasern zu diesem Zeitpunkt der Entwässerung, die zum Reib- und Formschluss führen. Die Blattbildung ist ein wesentlicher Prozessschritt in der Papierherstellung. Bereits kleine Defekte können zu einer signifikanten Verschlechterung der IWWS führen.



100  $\mu\text{m}$

*Abb. 13: Blattstruktur von ungemahlenem Nadelholzzellstoff, 20 % Trockengehalt, SR 12*



500  $\mu\text{m}$

*Abb. 14: Blattstruktur von gemahlenem Nadelholzzellstoff, 20 % Trockengehalt, SR 30*

Dem Strahl-Siebverhältnis kommt eine besondere Bedeutung zu, weil es die Faserorientierung in oder quer zur Maschinenrichtung beeinflusst. Eine Faserorientierung in Maschinenrichtung führt zu einer höheren IWWS (Kouko et al. 2007; Ora 2012; Salminen 2010).

Der Einsatz von chemischen Additiven und die mechanische Einstellung der Papiermaschine im Formierbereich haben primär das Ziel, eine gute Formation und einen möglichst hohen Trockengehalt am Ende des Siebes zu erreichen, um darüber höhere Festigkeiten zu generieren.

#### **2.4.3.3 Pressenpartie**

Am Themengebiet Pressenarbeit und Verdichtung in Bezug auf die Entwicklung der Festigkeiten haben verschiedene Autoren gearbeitet (Brecht 1947; Clos et al. 1994; Edvardsson und Uesaka 2009; Guldenberg et al. 2004; Hua et al. 2011; Kurki et al. 1997; Lobosco 2004; Mardon 1961; Paulapuro 2001; Stephens und Pearson 1970; Washburn und Buchanan 1964). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine hohe Verdichtung in der Regel zu einer besseren Faser-Faser Annäherung führt und damit die Zugfestigkeit im Blatt steigt. Zudem steigert die Pressenentwässerung den Trockengehalt. Das bewirkt einerseits eine gute Ablösbarkeit der Papierbahn von der Bespannung oder Walze zum ersten freien Zug, andererseits eine höhere Festigkeit im noch nassen Papier. Die Ablösung der Bahn von der Walze in den freien Zug ist der Inhalt verschiedener Arbeiten, welche versuchen, diesen Prozess unter anderem mit dem Einsatz geeigneter Chemikalien zu unterstützen (Edvardsson und Uesaka 2009; Edvardsson und Uesaka 2010; Hättich 2000; Mardon 1961; Mardon 1976; Oliver 1982; Pikulik 1997; Sutman 2011). Ziel dieser Arbeiten war es, die empfindliche Papierbahn im Bereich des ersten freien Zuges nicht unnötig stark auf Zugbelastung zu beanspruchen.

#### **2.4.3.4 Simulation**

Da eine Versuchsdurchführung in der Praxis aufwendig und teuer ist, wurden insbesondere in den letzten Jahren verschiedene Arbeiten zur Simulation von Papiermaschinen unter dem Aspekt der IWWS durchgeführt (Curtin 1998; Edvardsson und Uesaka 2009; Jantunen 1985; Kulachenko und Uesaka 2010; Lappalainen und Kouko 2011; Lobosco 2004; Matheas et al. 2011; Salminen 2010; Zimmermann 2012). Diese beschäftigen sich in erster Linie mit der Sieb-Entwässerung, der Pressen-Entwässerung und mit Untersuchungen zum Verhalten von Papier in der Papiermaschine. Anhand der Einflussgrößen Entwässerungsleistung, Pressdruck und Verdichtungsgrad zeigen sie unter anderem auf empirischem Weg auf, wie die IWWS erhöht werden kann. Entsprechend den Möglichkeiten und der Zielsetzung der jeweiligen Forschungsstelle münden diese Ergebnisse in mehr oder weniger umfangreiche Simulationsrechnungen.

Auf Basis solcher Arbeiten ist es heute besser möglich, die IWWS in bestimmten Grenzen und für bestimmte Maschinenteile vorherzusagen. Diese Simulationen erleichtern es erheblich, die Konfiguration der Papiermaschine bei Planung und Bau auf die Rohstoffeigenschaften abzustimmen und die Garantiewerte der Papiermaschine bezüglich der IWWS (IWWS) festzulegen (Guldenberg et al. 2004; Linna und Lindqvist 1988; Linna et al. 2002; Miettinen et al. 2009; Schwarz und Bechtel 2003). Damit

können Abrisse, die mangelnde IWWS zur Ursache haben, abgeschätzt und in ihrer Anzahl so gering wie möglich gehalten werden.

#### **2.4.3.5 Messtechnik**

Für die Messung der IWWS werden verschiedene Methoden angewendet. Eine frühe Methode beschreibt Brecht (Brecht und Volk 1954; Zellcheming 1966). Er beschreibt ein Kraft-Dehnungs-Gerät, das mit den damaligen Möglichkeiten die Prüfung von nassem oder trockenem Papier möglich machte. Er nutzte diese Methode in vielen Untersuchungen. Darüber hinaus wurden verschiedene, weitere Methoden entwickelt (Alince et al. 2006; Andrews et al. 1945; Jantunen 1985; McCallum 1957; SCAN 1981; SCAN 2005; Stephens und Pearson 1970; TAPPI 1997).

Seit 2008 existiert in Deutschland die Norm DIN 54514 „Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der IWWS (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung“ (DIN 54514 2008) zur Messung der IWWS an feuchten Papiermustern. Diese Methode eignet sich zur Messung der Gesamtheit der wirkenden Kräfte im empfindlichen Papiervlies. Für die korrekte Zuordnung der gemessenen Kräfte und die entsprechenden Rückschlüsse für die Praxis ist es jedoch zwingend erforderlich, den Trockengehalt jeder Probe zu bestimmen. Das Ergebnis der IWWS ist, wie beschrieben, nicht nur stark vom Trockengehalt abhängig, sondern auch von der Geschwindigkeit der Zugprüfung. Je höher die Zuggeschwindigkeit, desto höher das Ergebnis der Zugfestigkeit (Andersson und Sjöberg 1953; Göttching 1970; Skowronski und Robertson 1986). Daher sollte die Messung stark an den Bedingungen der Papiermaschine orientiert sein. Bei Schnellläufern mit einer höheren Geschwindigkeit ergeben sich andere Beanspruchungen als bei langsam laufenden Maschinen. Dabei spielen die viskoelastischen Eigenschaften des Papiers eine große Rolle (Andersson und Sjöberg 1953; Hardacker 1970; Retulainen und Salminen 2009; Skowronski und Robertson 1986). In neueren Untersuchungen wurde daher eine Geschwindigkeit von 1000 mm/s genutzt (Salminen 2010). In der DIN 54514 wird dagegen auf die Zuggeschwindigkeit aus DIN ISO 1924-3:2007-06 verwiesen. Diese schreibt eine Dehngeschwindigkeit von nur 100 mm/min (1,667 mm/s) vor. Diese wesentlich geringere Geschwindigkeit wurde festgelegt, damit die Einflüsse der Massenträgheit des Messgeräts während der Zugmessung vernachlässigt werden können (Schwarz und Bechtel 2003).

Neben der reinen Messtechnik sind die Auswertung und die Korrelationen zu den Rahmenbedingungen besonders wichtig. Eine Besonderheit bildet in diesem Zusammenhang die „Failor-Envelope-Methode“, die die Festigkeits- und Dehnungswerte im Zusammenhang mit dem Trockengehalt auswertet (Seth et al. 1982) und damit eine Zuordnung der Kräfte zum jeweiligen Trockengehalt zulässt.

Eine weitere Charakterisierung des Blattes besteht in der Tomographiemessung. Diese Methode ermöglicht es, 3D-Bilder des Fasernetzwerks zu erstellen (Bloch et al. 2011; du Roscoat et al. 2005; Marulier et al. 2015; Wolfinger und Westenberger 2014). Diese können zukünftig helfen, mehr Information über die Faserkontaktpunkte und Bindungsmechanismen zu generieren.

#### 2.4.4 Integrale Erklärungsmodelle

Wie in den Kapiteln Nano-, Mikro- und Makroebene beschrieben, sind bei der Entwicklung von Festigkeiten im Papier über die Prozesse der Entwässerung und Trocknung verschiedene chemische, physikalische und mechanische Kräfte beteiligt, welche sich jeweils gegenseitig ergänzen, überlagern oder negativ beeinflussen. Die Wechselwirkungen zwischen den Fasern sind vorwiegend von folgenden Charakteristika abhängig:

- Zustand der Faserquellung und -verhornung (Lindström 1980; Linhart 2005; Weise et al. 1996),
- Deformation der Faser wie beispielsweise kink, curl, und coarseness (Seth et al. 1984),
- Faserflexibilität und Geschmeidigkeit (Seth et al. 1984),
- Oberflächenladung der Faser (Lyne und Gallay 1954b; Schwarz und Bechtel 2003; van de Ven 2008) und
- Faserrauigkeit (Alince et al. 2006; Huang et al. 2009; van de Ven 2008).

Die Modelle und Eigenschaften können in drei verschiedene Phasen der Festigkeitsentwicklung, bei unterschiedlichen Trockengehalten, zusammengefasst werden. Brecht definiert in den späten 1950ern unterschiedliche Stadien der Festigkeitsentwicklung, die stark vom Trockengehalt der Papierbahn abhängig sind (Brecht und Erfurt 1959a; Brecht und Erfurt 1959b). 2010 werden von Tejado und Erhard annähernd gleichzeitig zwei Erklärungsmodelle mit unterschiedlichen Phasen zur Festigkeitsentwicklung veröffentlicht (Erhard et al. 2010; Tejado und van de Ven 2010).

In der ersten Phase bis zu einem Trockengehalt von ~25 % wird von Kapillarkräften ausgegangen, die durch die fortschreitende Entwässerung im Gefüge entstehen (Kallmes et al. 1977; Kendall 2001a; Williams 1983). Dabei kollabieren bei weiterer Entwässerung nach und nach die Fasern (Paavilainen 1993a; Paavilainen 1993b; Weise et al. 1996; Weise und Paulapuro 1996), wodurch die makroskopische und mechanische Verhakung und Verfilzung der Fasern zu Form- und Reibschluss führen (de Oliveira et al. 2008; Tejado und van de Ven 2009; Williams 1983).

In der zweiten Phase, bei Trockengehalten von > ~25 % bis ~60 % entstehen Wechselwirkungen zwischen van-der-Waals'schen Anziehungskräften und Abstoßungskräften nach der DLVO Theorie (Derjaguin 1954; Derjaguin und Landau 1941; Israelachvili 2006b; Pelton 1993; Wågberg und Annergren 1997). Dafür notwendig sind, im Gegensatz zur ersten Phase der Festigkeitsbildung eine flexible, viskoelastische, weiche und raue Faseroberfläche, die die Ausbildung größerer Kontaktflächen zwischen den Fasern fördert (Kendall 2001b; Lindström et al. 2005; Nanko und Ohsawa 1989; Nilsson et al. 2000; Pelton 1993; Persson et al. 2013). In dieser Phase ist die Gelbildung in Fasernähe eine wichtige Eigenschaft zur Ausbildung von Kontaktpunkten (Kibblewhite 1973; McKenzie 1984; Voyutskij 1963; Wågberg und Annergren 1997). Diese Kräfte werden unterstützt durch die Diffusion von Polymerketten aus angelöster Cellulose in der Faseroberfläche und von Polyelektrolyten aus



Holzpolyosen, vor allem von Xylan (Casey 1960; Clark 1978a; McKenzie 1984; Pelton 1993; Pelton 2004; Pelton et al. 2000).

In der dritten und letzten Phase bis zum endgültig getrockneten Papier werden Wasserstoffbrückenbindungen durch zunehmende Trocknung etabliert und verstärkt (McKenzie 1984; Nissan und Batten 1990; Wågberg und Annergren 1997).

### 3 Material

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Materialien der Versuche zusammengefasst. Zunächst wird auf die verwendeten Faserstoffe eingegangen. Anschließend werden die genutzten Chemikalien beschrieben.

#### 3.1 Faserstoffe

Folgende Faserstoffe wurden für die Versuche genutzt:

*Tab. 3: Übersicht der verwendeten Faserstoffe*

Lfd. Nummer	Faserstoff	Hersteller	Bemerkung	Kapitelnummer
1	Langfaser, ungebleicht	Mondi Frantschach	Mischung aus Fichte und Kiefer; Handelsware (Mo- nopol V); Sulfatkochung	5.1.1 5.2.2 5.3.2
2	Langfaser, ECF gebleicht	Zellstoff Stendal GmbH	Mischung aus Fichte und Kiefer; Faserstoff nie ge- trocknet aus der Produktion ent- nommen; Sulfatkochung	5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2.1 5.2.3 5.3.1 5.3.3
3	Langfaser, ECF gebleicht,	Zellstoff Stendal GmbH	Mischung aus Fichte und Kiefer; Handelsware; Sulfatkochung; industriell auf SR 28 gemahlen	5.1.6 5.2.3
4	Kurzfaser, gebleicht	Sappi GmbH, Stockstadt	Buche Faserstoff nie ge- trocknet aus der Produktion ent- nommen; Sulfitkochung	5.1.4 5.1.5 5.2.1 5.2.3
5	Holzschliff	UPM Augsburg GmbH	Mischung aus Fichte und Kiefer; Faserstoff nie ge- trocknet aus der Produktion ent- nommen; SR 78	5.1.6 5.2.3

## 3.2 Füllstoff

Im Kapitel 5.1.6 wurde eine Füllstoffmischung der Fa. UPM Augsburg verwendet. Die genaue Zusammensetzung unterliegt der Geheimhaltung.

## 3.3 Chemikalien

Für die Versuche wurden Chemikalien verwendet, die in Tab. 4 zusammengefasst sind:

Tab. 4: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bemerkung	Kapitelnummer
konzentrierte Salzsäure 37 %	Anwendung als 5 %-ige Lösung	5.2.2
Natriumhydroxid Plätzchen, reinst	Anwendung als 5 %-ige Lösung	5.2.2
NaCl	Zugabe und Lösen von 0,5 und 1 Mol/l in der Faserstoffsuspension	5.2.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zugabe und Lösen von 0,25 und 0,5 Mol/l in der Faserstoffsuspension	5.2.2
CaCl <sub>2</sub>	Anwendung als 10 %-ige Lösung	5.2.2
Natrium-Azid	Konservierung der Faserstoffproben	

## 3.4 Faserstoffaufbereitung

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle Faserstoffproben im Laborpulper der Hochschule München aufgeschlagen (Abb. 15). Dazu wurde die gesamte Faserstoffmenge (ca. 360 g otro) mit 15 l Münchner Stadtwasser auf eine Stoffdichte von ~2,4 % verdünnt (SWM 2013). Nach 15 Minuten war der Faserstoff stippenfrei aufgeschlagen und wurde gegebenenfalls anschließend in den Holländer überführt. Dort wurde nach TAPPI eine Mahlung bis zu den gewünschten Entwässerungswiderständen durchgeführt (TAPPI 2001).

### 3.4.1 Gebleichte Langfaser

Abb. 16 zeigt die Faserstoffaufbereitung für die Versuche zur Verhornung und Leitfähigkeit. Diese Aufbereitungsmethode wurde in Anlehnung an Brecht und Lindström entwickelt (Brecht und Erfurt 1959b; Lindström 1980). Der feucht angelieferte Zellstoff wird mit Reinstwasser im Pulper stippenfrei aufgeschlagen und anschließend mit Reinstwasser auf eine Leitfähigkeit < 1µS/cm gewaschen und geschleudert. Anschließend wird der Faserstoff in drei Teile geteilt. Der erste Teil wird direkt im Kühlschrank zwischengelagert. Der zweite Teil wird bei 20°C und der dritte Teil bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Dann wird jeder Teil für sich auf den entsprechenden Entwässerungswiderstand

gemahlen, konserviert und kühl gelagert. Die benötigte Stoffmenge für die Blattbildung wird jeweils kurz vor der Verarbeitung aus dem Lager entnommen. Die Laborwerte für diesen Faserstoff sind dem Anhang 3 zu entnehmen.



*Abb. 15: Laborpulper der Hochschule München*

### **3.4.2 Mischung aus Kurz – und Langfaser**

Die Aufbereitung des Faserstoffs für die Mischungen aus Kurz –und Langfasern wurde analog zu Kap. 3.4.1 durchgeführt (Abb. 17). Die beiden feucht gelieferten Zellstoffe wurden getrennt voneinander in Reinstwasser aufgeschlagen, gewaschen und geschleudert und in drei Teile geteilt. Der erste Teil wird direkt im Kühlschrank zwischengelagert. Der zweite Teil wird bei 20°C und der dritte Teil bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Der Langfaseranteil wird anschließend jeweils separat auf einen Entwässerungswiderstand von SR 17 bzw. 22 gemahlen, der Kurzfaserteil jeweils auf SR 19 und 23. Diese Muster wurden dann konserviert, gelagert und je nach Versuchspunkt vor der Blattbildung im Verhältnis 30 % Langfaser und 70 % Kurzfaserteil gemischt.

Die Laborwerte für diesen Faserstoff sind Anhang 4 und Anhang 6 zu entnehmen.



Abb. 16: Faserstoffvorbereitung in Anlehnung an Brecht und Lindström (Brecht und Erfurt 1959b; Lindström 1980)



Abb. 17: Faserstoffmischung und Vorbehandlung in Anlehnung an Brecht und Lindström (Brecht und Erfurt 1959b; Lindström 1980)

### **3.4.3 Mischung Langfaserzellstoff und Holzschliff**

Der Langfaser- und Holzstoff wurde direkt aus der SC-Papier Produktion der Papierfabrik UPM Augsburg bezogen. Der Holzstoff war dementsprechend nie getrocknet und wurde feucht geliefert. Die Langfaser wurde im Werk auf einen Entwässerungswiderstand von SR 28 gemahlen. Für die Versuche in Kap. 5.1.6 wurden drei Mischungen angesetzt:

- 10 % Langfaser, 90 % Holzschliff,
- 15 % Langfaser, 85 % Holzschliff und
- 20 % Langfaser, 80 % Holzschliff.

Die Laborwerte für diesen Faserstoff sind Anhang 5 zu entnehmen.

### **3.5 Konservierung der Faserstoffproben**

Die Faserstoffproben wurden nach dem Aufschlagen/der Mahlung mit einer Stoffdichte von 1-3 % kühl gelagert. Die Konservierung wurde mit Na-Azid durchgeführt. Es wurde eine Dosierung von 30 mg Na-Azid pro 1 kg Probengewicht mit einer 10 % Lösung verwendet (Putz und Strauß 2008a; Putz und Strauß 2008b).

## 4 Methoden

In diesem Kapitel werden alle verwendeten Methoden von der Aufbereitung der Faserstoffe, der Analyse des Halbstoffes bis hin zur Messung der IWWS sowie deren Auswertung durch statistische Versuchsplanung erläutert.

### 4.1 Faserstoff- und Suspensionscharakterisierung

Die Methoden zur Faserstoff- und Suspensionscharakterisierung sind in Tab. 5 zusammengestellt:

*Tab. 5: Methoden zur Faserstoff- und Suspensionscharakterisierung*

Parameter	Methode
Entwässerungswiderstand	Schopper-Riegler Verfahren DIN EN ISO 5267-1
pH-Wert	Fa. Knick: pH-Meter 766 Calimatic Messsonde SE 101N
Wasserrückhaltvermögen	Zellchemingmerkblatt IV/33/57 (Zellcheming 1957)
Zetapotenzial nach der Propfenmethode	SZP 06 Gerät der Fa. BTG Instruments GmbH, Wessling

### 4.2 Blattbildung

Die Laborblattbildung wurde an einem Retention and Drainage Analyzer (RDA) von Frank PTI durchgeführt (Lee et al. 2010; Ryu und Bong-Keun 2011). Die Blattbildung erfolgte auf einem Standard Rapid Köthen Blattbildungssieb (DIN EN ISO 5269-2004 2005). Die Geräteeinstellungen des RDA sind der Tab. 6 zu entnehmen:

*Tab. 6: Einstellung des RDA zur Blattbildung*

Parameter	Einstellung
Rührzeit	15 s
Rührerumdrehungen	300 U/min
Hauptvakuum	250 mm Hg
Nebenvakuum	250 mm Hg
Saugzeit	5 s
Vakuumzeit	10 s

Durch diese Einstellung konnte bei allen Versuchen eine Retention von > 98% erzielt werden.

Dieses Gerät wurde gewählt, da die Blattbildung mit nur einem Liter Stoffwassergemisch durchgeführt werden kann. Dadurch wurde sichergestellt, dass besonders bei den Versuchen mit der Einstellung des pH-Wertes und der unterschiedlichen Salzgehalte nicht durch zusätzliches Verdünnungswasser das System verändert wird.

Nach der Blattbildung wurden die Blätter auf eine einseitig silikonisierte Folie von Evonik abgegautscht, um ein Anhaften der Blätter an der Folie zu vermeiden.

### **4.3 Einstellung des pH-Wertes**

Für die Versuche in Kap. 5.2.2 wurde der pH-Wert mit je 0,1 N Salzsäure und 0,1 N Natronlauge eingestellt. Zu diesem Zweck wurde die entsprechende Menge Faserstoff in das Verteilergerät gegeben. In diesem wurde mit Säure bzw. Lauge der pH-Wert eingestellt und über den Zeitraum der Blattbildung kontrolliert. Die Laborblätter konnten dadurch in enger zeitlicher Abfolge erstellt werden, so dass die Abweichungen unter den einzelnen Blättern sehr gering waren.

### **4.4 Einstellung des Salzgehaltes**

Für die Versuche mit Verwendung von unterschiedlichen Salzen wurde der Faserstoff im Verteilergerät vorgelegt. In diesem wurde der entsprechende Salzgehalt eingestellt und anschließend die sich einstellende Leitfähigkeit und der entsprechende pH-Wert gemessen.

Durch die Einstellung des Salzgehalts im Verteilergerät wurde für den jeweiligen Probensatz eine hohe Gleichmäßigkeit unter den einzelnen Blättern erreicht.

### **4.5 Einstellung des Verhornungszustands**

Die Verhornung des Faserstoffs wurde in Anlehnung an die Methode von Brecht durchgeführt (Brecht und Erfurt 1959b). Zu diesem Zweck wurde frischer, nie getrockneter Faserstoff aus einer Zellstofffabrik verwendet. Dieser wurde in drei Teile aufgeteilt: Der erste Teil wurde direkt im Kühlschrank zwischengelagert. Der zweite Teil wurde bei 20°C und der dritte Teil bei 105°C im Trockenschrank getrocknet (Kap. 3.4.1 und 3.4.2). Durch diese unterschiedlichen Trocknungstemperaturen konnten unterschiedliche Grade der Verhornung, gemessen über das WRV, eingestellt werden. Die Berechnung des eingestellten Verhornungsgrads erfolgt über Formel 5.

### **4.6 Einstellung der Trockengehalte für Laborblätter**

Der Trockengehalt der Proben unter 45% Trockengehalt wurde mittels Gautschrolle und Filterblättern nach DIN 54514 eingestellt. Zu diesem Zweck wurde das nasse Blatt mehrmals mit einigen Filterblättern abgedeckt und durch Hin- und Her Rollen der Gautschrolle ohne zusätzlichen Druck getrocknet.



Für alle Versuche wurde Filterpapier der Firma Neenah Gessner GmbH, Bruckmühl der Papiermaschine 5 mit folgenden Kenndaten verwendet:

- Sorte K10,
- flächenbezogene Masse: 140 g/m<sup>2</sup> und
- Anfertigung 503783 vom Januar 2013.

Bei Trockengehalten über 45 % wurde die Pressmöglichkeit in der Coating-Unit der Fa. Sumet Messtechnik, Denklingen, verwendet (Abb. 18).



Abb. 18: Sumet Coater der Hochschule München

Die Proben werden zunächst wie oben mit Filterpapier abgedeckt und mittels Gautschrolle getrocknet. Dann wird ein Sandwich aus Probenhalter des Sumet Coaters, Folie, nassem Papier und Filterblättern mit einem oder mehreren Durchgängen im Walzennip des Sumet-Coater gepresst (Abb. 19). Die Einstellungen der Presse wurden wie folgt gewählt:

Tab. 7: Einstellungen des Sumet Coater zum Pressen der Proben

Parameter	Einstellung
Walzenbezug oben/unten	Kunststoff
Anpressdruck	500 N
Geschwindigkeit	3 m/min
Walzentemperatur	22 °C
Nipdurchgänge	Abhängig vom zu erzielenden Trockengehalt (max. 8)

Damit sich die Feuchte in der Blattebene egalisiert, wurden die Proben zunächst in Plastiktüten verpackt und mind. 12 Stunden im Kühlschrank gelagert. Erst anschließend wurden die Proben in Streifen geschnitten und vermessen.

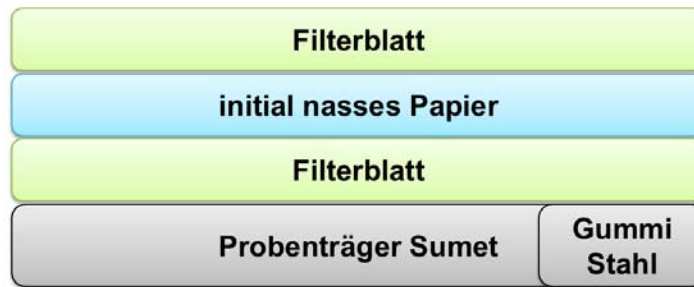


Abb. 19: Sandwich zum Pressen der Papierproben

#### 4.7 Versuchspapiermaschine

Abb. 20 zeigt die Gesamtansicht der Versuchspapiermaschine (Modell Kämmerer) des Instituts für Verfahrenstechnik Papier e.V. (IVP), die für die Versuche genutzt wurde. Auf der rechten Bildseite befindet sich das Langsieb, in der Bildmitte die Pressenpartie. Die Proben mit geringen Trockengehalten wurden nach der Siebpartie beim Überführen auf die Pressenpartie und bei unbelasteter Presse entnommen. Proben mit Trockengehalten bis zu 60 % wurden nach der zweiten belasteten Presse entnommen.

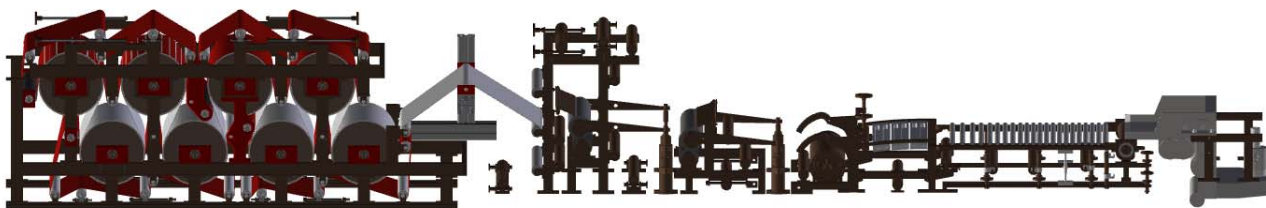
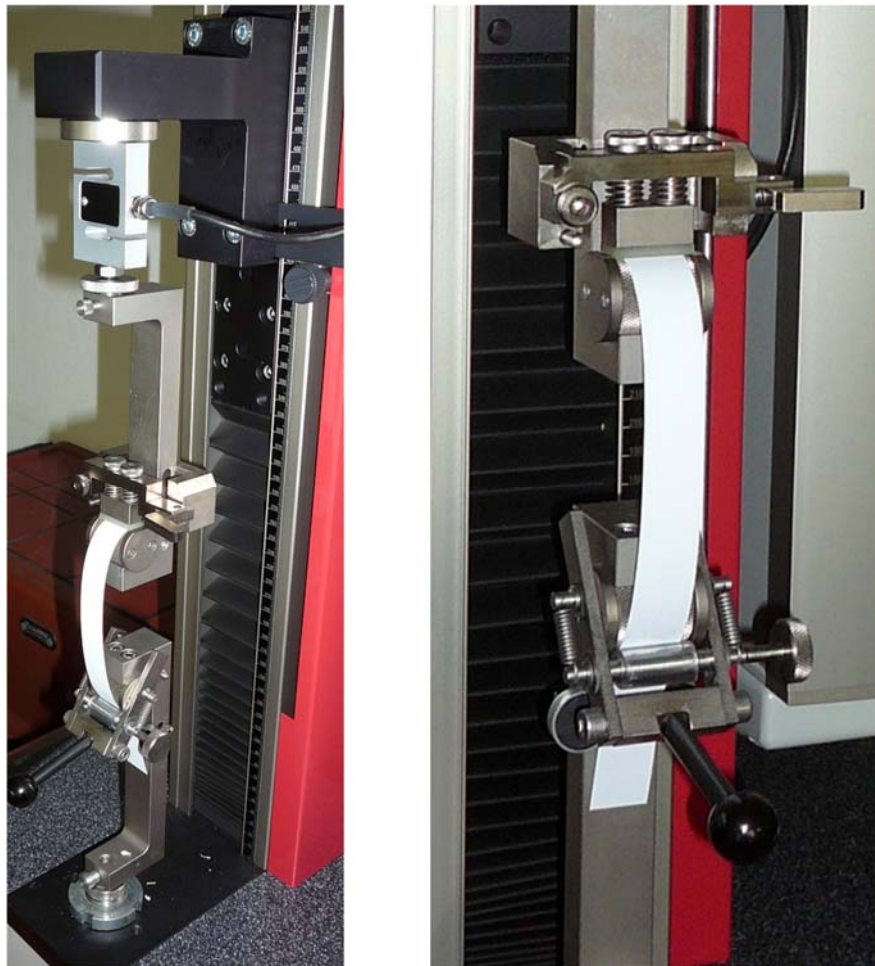


Abb. 20: Versuchspapiermaschine des IVP; Gesamtansicht bis zur 1. Trockengruppe

Die Probenahme an der Versuchspapiermaschine wurde folgendermaßen durchgeführt: Der Probenhalter des Sumet Coaters wurde unter die laufende Papierbahn gehalten und die Papierbahn langsam darüber gelegt. Ist eine Länge des Probenhalters mit der nassen Papierbahn belegt, wurde die Bahn abgeschlagen. Die Proben wurden auf beiden Seiten mit Folie bedeckt. Dieses Sandwich wurde auf Prüfstreifenlänge geschnitten und in verschließbaren Plastikbeuteln bis zum endgültigen Streifen schneiden im Kühlschrank gelagert. Die Verarbeitung der Proben an der Zugprüfmaschine verläuft analog zu den Laborblättern. Die Trockengehalte wurden jedoch schon über die Entwässerung in der Papiermaschine eingestellt.

## 4.8 Zugprüfung

Die Zugprüfung wurde nach DIN 54514 durchgeführt. Es wurden Laborblätter mit einer mittleren flächenbezogenen Masse von  $100 \pm 5 \text{ g/m}^2$  lutro hergestellt und der Trockengehalt eingestellt. Die Proben wurden vor der weiteren Verarbeitung mind. 12 h im Kühlschrank gelagert, um einen Ausgleich der Feuchte in der Blattebene zu erreichen. Direkt vor der Messung wurden die Prüfstreifen geschnitten und das Gewicht des einzelnen Streifens bestimmt. Gegebenenfalls wird der Trockengehalt mittels Filterpapier oder leichtem Pusten gegen den Streifen nachjustiert. Anschließend wurde der Prüfstreifen in eine vertikale Zugprüfmaschine mit einer speziellen Klemme eingespannt. Der Streifen wurde auf einer geriffelten Umlenkrolle so eingespannt und fixiert, dass kein Wasser aus der Klemmstelle in die freie Messstrecke gedrückt wurde. Abb. 21 zeigt die obere und untere Klemme mit einem nur oben eingespannten Prüfstreifen. Die Prüflänge beträgt 100 mm, die Prüfbreite 20 mm.



*Abb. 21: links: Prüfstand inkl. Messdose und Klemme  
rechts: oben eingespannter Prüfstreifen in der Spezialklemme*

Nach der durchgeführten Messung wurde jeder einzelne Streifen im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, um das othro-Gewicht zu bestimmen. Somit standen für die Auswertung

die jeweilige flächenbezogene Masse, sowie der Trockengehalt bei der Zugprüfung je Prüfstreifen zur Verfügung.

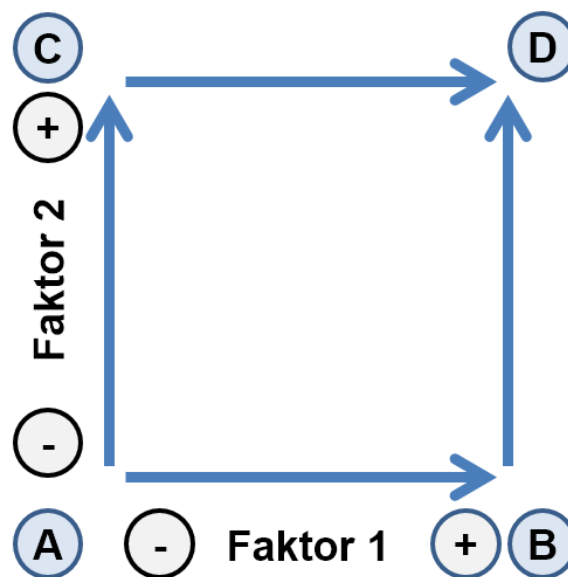
Für die Auswertungen in dieser Arbeit wurde der Bruchkraftindex (initiale Nassfestigkeit - IWWS) berechnet, der die Streifenbreite und das jeweilige Streifengewicht berücksichtigt. Formel 7 zeigt die Berechnung des Bruchkraftindex.

*Formel 7: Berechnung der IWWS als Bruchkraftindex*

$$F_{index} = \frac{F_{max}[N]}{\text{breite des Teststreifens [mm]} * 10^3} \cdot \frac{10^3}{\text{flächenbezogene Masse des Teststreifens } [\frac{g}{m^2}]} [Nm/g]$$

#### 4.9 Statistische Versuchsplanung - Methode zur Gewichtung der Einflussfaktoren

Um einen vollfaktoriellen Versuchsplan zu erstellen, der bei der Auswertung eine Methode zur Gewichtung der Einflussfaktoren ermöglicht, wurde mit der Software Modde in den Versionen 8.1 bis 10.1 der Firma Umetrics gearbeitet. Prinzipiell wird damit ein Experiment in mehreren Ebenen geplant. Die einfachste Variante für einen Versuchsraum zeigt Abb. 22, bei dem zwei zu untersuchende Faktoren berücksichtigt wurden.



*Abb. 22: Beispiel für einen Versuchsraum*

Die Gewichtung bzw. der Effekt jedes variierten Faktors wird über die Formel 8 berechnet (Kleppmann 2011).

*Formel 8: Formel zur Berechnung des Effekts eines Einflussfaktors*

$$Effekt_{Faktor\ 2} = \frac{C + D}{2} - \frac{A + B}{2}$$

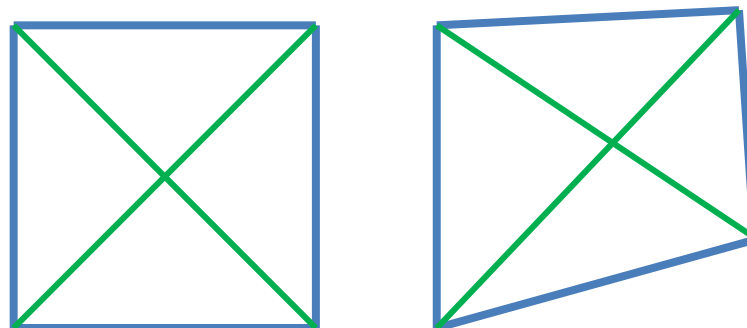
Dabei gilt:

$\frac{C+D}{2}$  = Mittelwert der Versuchsergebnisse des Faktors 2 der Ebene + (z. B. hohe Dosierung).

$\frac{A+B}{2}$  = Mittelwert der Versuchsergebnisse des Faktors 2 der Ebene – (z. B. geringe Dosierung).

Für die Auswertung der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments DOE) sind folgende Parameter wichtig (Eriksson et al. 2008):

**Condition Number:** Die Condition Number ist ein Ausdruck dafür, wie stark die Abweichung vom ursprünglich rechtwinkligen Versuchsraum in der Laborpraxis ist. Abb. 23 zeigt dieses links an einem quadratischen und rechts an einem leicht verzerrten Versuchsraum. Die Condition Number kann vereinfacht als Verhältnis zwischen der längsten und kürzesten Diagonale im Versuchsraum bezeichnet werden.



*Abb. 23: links: rechtwinkliger Versuchsraum; rechts: leicht verzerrter Versuchsraum*

Für die Beurteilung der Condition Number geben folgende Werte eine Orientierung:

Gutes Design: < 3

Zweifelhaftes Design: 3-6

Schlechtes Design: > 6

**R<sup>2</sup>:**

Bestimmtheitsmaß für die beobachteten Daten: Zielgröße ist eine Annäherung an den Wert 1.

**Q<sup>2</sup>:**

Bestimmtheitsmaß für die Vorhersage von Experimenten: ein Wert > 0,5 bezeichnet ein gutes Modell, ein Wert > 0,9 kennzeichnet ein exzellentes Modell.

**Model Validity:**

Maß für die Streuung der Experimente; Ist der Wert > 0,25, dann ist das Modell nutzbar. Je näher der Wert an 1 liegt, desto besser ist die Güte des Modells.

**Reproducibility:**

Maß für die Wiederholbarkeit der Versuche. Je näher dieser Wert an 1 ist, desto besser die Wiederholbarkeit.

#### **4.10 Probenvorbereitung für das Feld-Emissions Rasterelektronen Mikroskop (FE-REM)**

Die Papierproben für die Vermessung mittels REM wurden folgendermaßen vorbereitet: Zunächst wurden, wie unter 4.2 beschrieben, die Laborblätter erstellt und die entsprechenden Trockengehalte eingestellt. Anschließend wurde eine Gefrierlösung aus einer Mischung von 1/3 Pentan und 2/3 Propan, in Anlehnung an die Methode von Fritz zum Schockgefrieren von Zellproben, hergestellt (Fritz et al. 2007). Diese ist bei Temperaturen < -80 °C noch flüssig und eignet sich daher zum Gefriertrocknen von nassen Proben. Die einzelnen Proben wurden mit einer Pinzette mind. 30 s in die Gefrierlösung getaucht und schockgefroren. Anschließend wurden die Proben in einem mit Stickstoff gefüllten Aluschälchen mit der Pinzette per Hand gebrochen und in kleine, verschließbare Plastikkäfige überführt. Diese wurden bis zur Gefriertrocknung in flüssigem Stickstoff einige Minuten gelagert. Zur Gefriertrocknung wurde ein Gerät der Fa. Christ verwendet. Es wurde mit Vakuum <10 mbar und bei einer Temperatur von -80°C über Nacht getrocknet.

Die so vorbereiteten und getrockneten Proben werden mit doppelseitigen Klebeetiketten auf die Probenhalter geklebt. Die Bedampfung mit Gold geschieht unter Vakuum, aus Sicherheitsgründen mit einer geringen Menge an zudosierter Luft anstelle von Argon. Bedampft wird im Gerät Biorad SC 510

SEM Coating System. Folgende Parameter wurden dazu eingestellt:

*Tab. 8: Geräteeinstellung zum Bedampfen der Proben mit Gold*

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Spannung	2 kV
Stromstärke	20 mA
Dauer	165 s
Vakuum	1 mbar

Für die Aufnahme der Bilder wurde ein Rasterelektronen Mikroskop der Marke FEI Fabrikat Quanta FEG 250 der Universität Hamburg genutzt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die Festigkeit von Papier ist eine Funktion des Trockengehalts. Daher ist eine Interpretation der Ergebnisse stets vor dem Hintergrund des Trockengehalts durchzuführen. Um den Einfluss der verschiedenen Eigenschaften auf die Festigkeitsentwicklung herauszuarbeiten, ist eine Gewichtung der Eigenschaft in Zusammenhang mit dem jeweiligen Trockengehalt unbedingt notwendig. Nachdem über statistische Versuchsplanung (Kapitel 4.9) eine Methode zur Gewichtung der Einflussparameter zur Verfügung steht, wird im folgenden Teil gezeigt, welchen Betrag die Parameter

- Entwässerungswiderstand bzw. Fasermorphologie sowie
- das Quellungsvermögen des Faserstoffs, und damit verbunden die Gelbildung in Fasernähe beeinflusst durch
  - den pH-Wert
  - den Verhornungsgrad und
  - den Salzgehalt im Lösungsmittel Wasser

zur IWWS leisten.

In der Literatur wird die IWWS der Faserstoffe zwar vielfach diskutiert, der hier betrachtete Zusammenhang zwischen Faserstoffqualität und Trockengehalt wird dabei kaum näher betrachtet. Zunächst wird daher ein Überblick gegeben, wie groß die Einflüsse des Entwässerungswiderstands bzw. der Fasermorphologie und des Trockengehalts bei unterschiedlichen handelsüblichen Marktfaserstoffen sind und in welchen Proportionen sie zueinander stehen.

Im darauf folgenden Kapitel wird der Einfluss der Faserquellung von unterschiedlichen Faserstoffen anhand der Variation des pH-Werts, des Verhornungsgrads und des Salzgehalts im Lösungsmittel Wasser herausgearbeitet. Nachdem der Quellgrad einen großen Einfluss auf die Blattbildung und die Ausbildung der Trockenfestigkeit besitzt, wird hier gezeigt, wie die IWWS durch diesen Parameter beeinflusst wird. Dabei wird immer ein Bezug zum Trockengehalt hergestellt, der aufgrund der vorliegenden Arbeiten als Leitparameter definiert ist.

Das letzte Kapitel befasst sich mit der visuellen Darstellung der Blattstruktur in den Schritten Blattbildung, Pressung und Trocknung. In diesem Teil wird gezeigt, wie sich die Blattstruktur durch den Wasserentzug verändert. Dabei wird in REM Bildern dargestellt, welche Mechanismen maßgeblich zur Festigkeitsbildung im Blattgefüge beitragen.

### 5.1 Gewichtung des Entwässerungswiderstands und Trockengehalts

Um den Einfluss des Faserstoffes und der Fasermorphologie, variiert und gemessen als Entwässerungswiderstand, auf die Gewichtung bezüglich der IWWS hin zu untersuchen, wurden in den Versuchsreihen unterschiedliche Faserstoffe und deren Mischungen gemahlen und geprüft. Die folgenden Kapitel geben die Ergebnisse aus diesen Arbeiten wieder und bieten somit eine Übersicht über eine Auswahl heute genutzter Faserstoffe und deren Eigenschaften hinsichtlich der erzielbaren IWWS



in Abhängigkeit vom Trockengehalt. Die Gewichtung der beiden Parameter Entwässerungswiderstand [SR] und Trockengehalt [%] wird dabei ins Verhältnis gesetzt. Eine ausführliche Beschreibung zur Berechnung der Gewichtung ist bei Belle et al. (2014c) dargestellt.

### 5.1.1 Ungebleichte Langfaser (Handelsware)

Der folgende Versuch wurde mit ungebleichtem Nadelholzsulfat Zellstoff durchgeführt (Faserstoff 1). In der Abb. 24 ist auf der x-Achse der Entwässerungswiderstand in SR und auf der y-Achse die Veränderung des Trockengehalts in % aufgetragen. Der Entwässerungswiderstand wurde durch Holländer-Mahlung bis zu SR 30 eingestellt. Der Trockengehalt variiert zwischen 20 % und 50 %, was den Trockengehalten im Bereich Sieb- und Pressenpartie in einer Papiermaschine entspricht. Es wurde pH 7 eingestellt. Die Erhöhung beider Parameter führt zu einem linearen Anstieg der IWWS, wobei beide Parameter in den hier ausgewählten Bereichen einen miteinander vergleichbar großen Effekt haben.

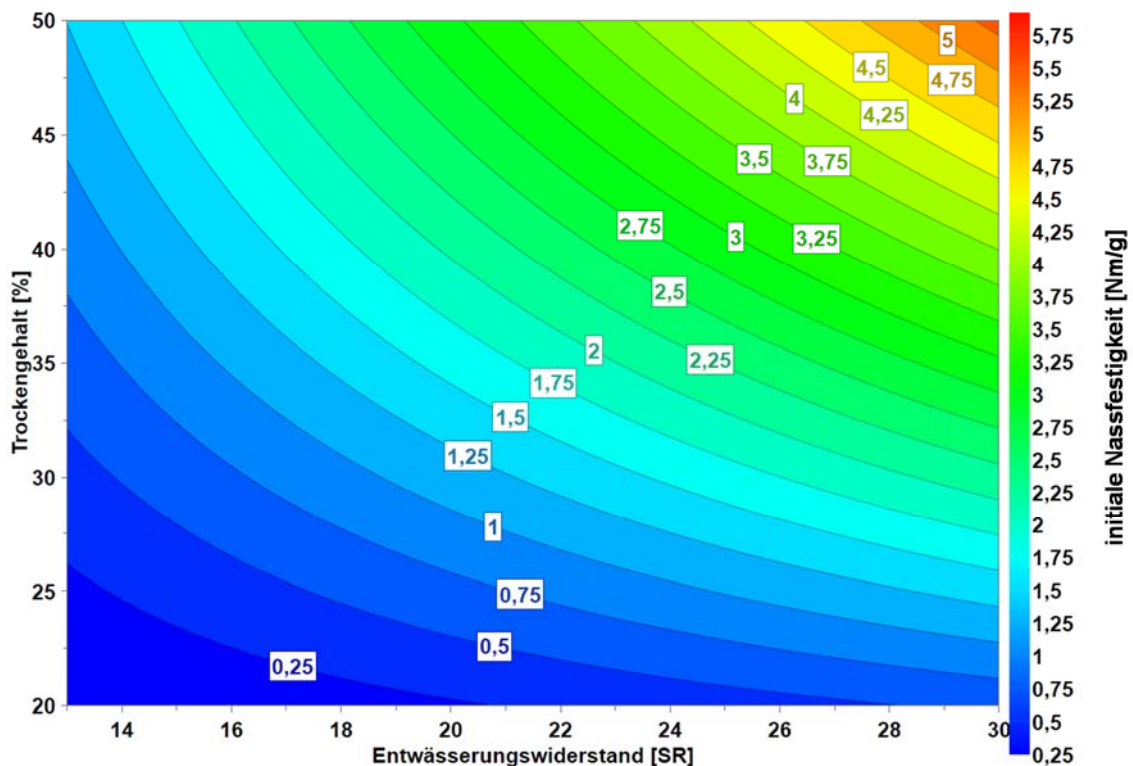


Abb. 24: IWWS ungebleichte Langfaser

Die Berechnung der Effekte nach Formel 8 ergibt für die Trockengehaltserhöhung einen Wert von 3,0 Nm/g und für die Veränderung des Entwässerungswiderstands von SR 13 auf SR 30 2,3 Nm/g.

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 2 zu entnehmen.

### 5.1.2 Gebleichte Langfaser (nie getrocknet)

Abb. 25 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Entwässerungswiderstand und dem Trockengehalt bei gebleichter Langfaser, die vor der Trocknung aus dem Herstellungsprozess entnommen wurde

(Faserstoff 2, Aufbereitung siehe Kapitel 3.4.1). Eine Steigerung der IWWS mit zunehmendem Trockengehalt, sowie steigendem Entwässerungswiderstand ist deutlich erkennbar.

Für die Erhöhung des Trockengehalts ergibt sich über diesen Versuchsraum ein Effekt von 2,5 Nm/g, für den Entwässerungswiderstand wurde ein Wert von 2,2 Nm/g errechnet (Formel 8).

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 3 zu entnehmen.

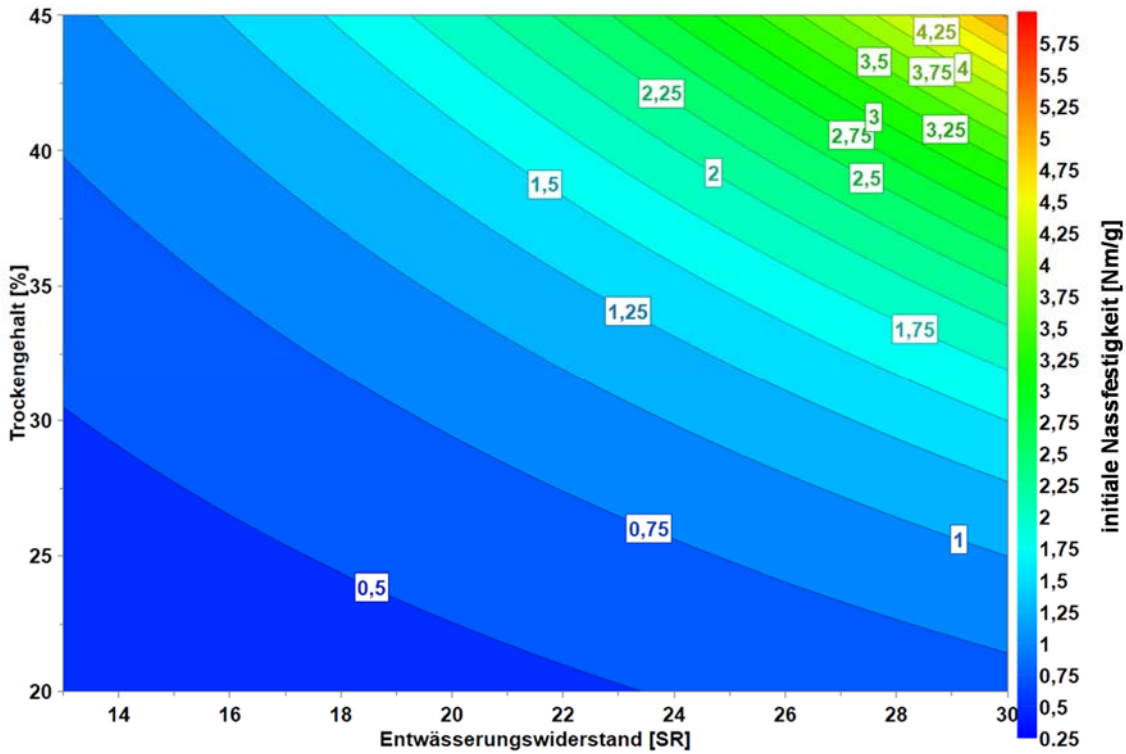


Abb. 25: IWWS gebleichte Langfaser (nie getrocknet)

### 5.1.3 Gebleichte Langfaser (getrocknet)

Der folgende Versuch wurde mit gebleichtem und getrocknetem Nadelholzsulfat Zellstoff durchgeführt (Faserstoff 2). Abb. 26 zeigt die Auswertung des bei 105 °C getrockneten Faserstoffs aus Kapitel 5.1.2. Auch hier ist eine Steigerung durch beide Parameter gegeben. Der direkte Vergleich der beiden Graphiken zeigt, dass allein die Trocknung, die zur Verhornung des Faserstoffs geführt hat, insgesamt deutlich geringere Festigkeiten mit sich bringt.

Die Effekte für diesen Versuchsraum sind für den Trockengehalt 1,1 Nm/g und für den Entwässerungswiderstand 1,3 Nm/g (Formel 8) und entsprechen nur ca. 50 % des ungetrocknetem Faserstoffs aus Kapitel 5.1.2.

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 3 zu entnehmen.

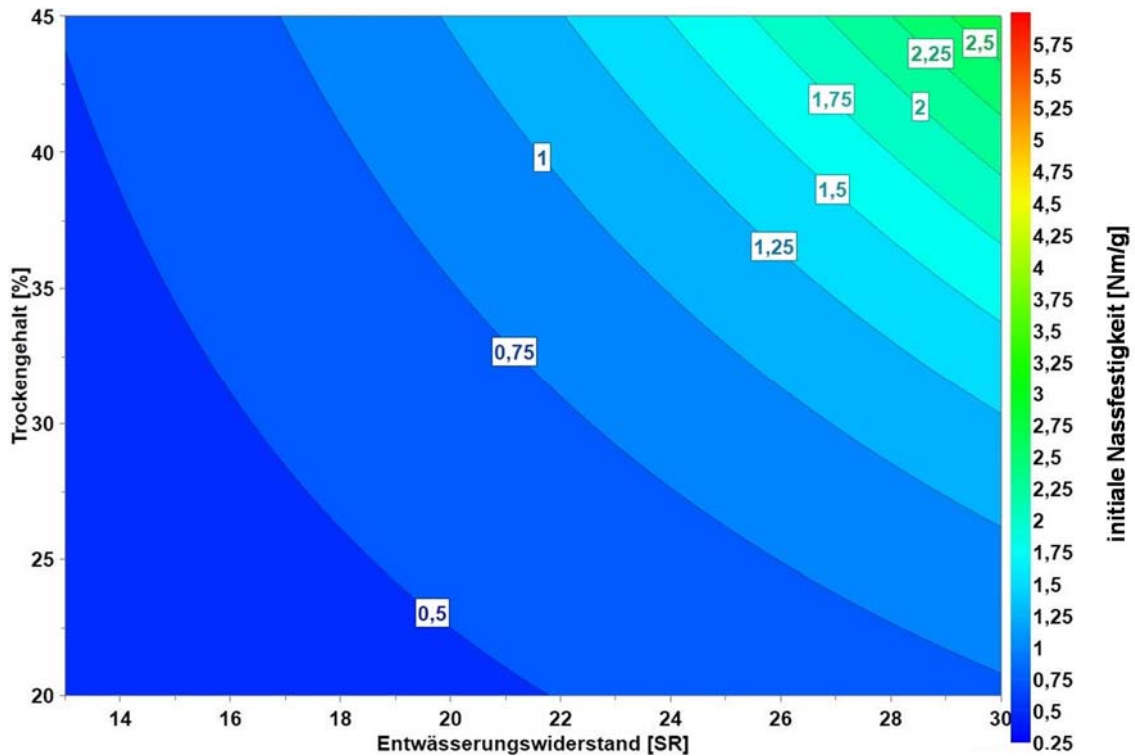


Abb. 26: IWWS gebleichte Langfaser (getrocknet)

#### 5.1.4 Gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (nie getrocknet)

In Abb. 27 ist eine Mischung aus 70 % Kurzfasersulfit- und 30 % Langfasersulfat-Zellstoff dargestellt (Faserstoff 2 und 4, Aufbereitung siehe Kapitel 3.4.2). Der hohe Anteil Kurzfasersulfat bewirkt eine insgesamt geringe IWWS. Die Veränderungen im Trockengehalt und im Entwässerungswiderstand bewirken nur geringe Steigerungen in der Festigkeit. Bemerkenswert ist jedoch, dass bei geringem Entwässerungswiderstand und Trockengehalten über ca. 35 % bereits höhere Festigkeiten mit der Faserstoffmischung erzielt werden können, als bei alleiniger Nutzung von Langfasersulfat (vergl. Abb. 24).

Die berechneten Effekte für diese Versuche liegen für den Trockengehalt bei 0,9 Nm/g und beim Entwässerungswiderstand bei 0,2 Nm/g (Formel 8).

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 4 zu entnehmen.

#### 5.1.5 Gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (getrocknet)

Wie im vorhergehenden Versuch wurde auch hier eine Mischung aus Kurz- und Langfasern genutzt, diese jedoch vor der Holländer-Mahlung bei 105°C getrocknet, um die Verhornung durch den industriüblichen Trocknungsprozess nachzustellen (Faserstoff 2 und 4, Aufbereitung siehe Kapitel 3.4.2). Diese Faserstoffmischung zeigt eine geringere Empfindlichkeit auf den nachteiligen Effekt der Verhornung, als bei der ausschließlichen Nutzung von Langfasersulfat wie in Abb. 28. Dies kann auf den hohen Anteil Kurzfasersulfat zurückgeführt werden, der eine höhere Packungsdichte und damit mehr Kontaktpunkte zwischen den Fasern erzeugt.

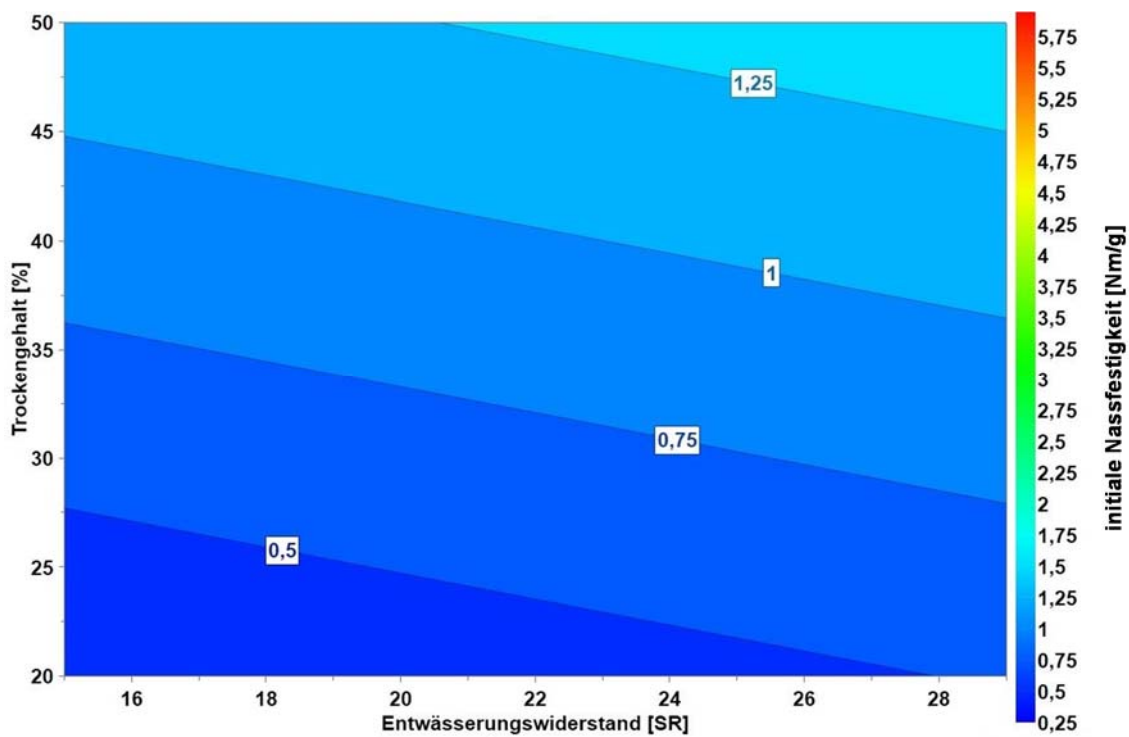


Abb. 27: IWWS gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (nie getrocknet)

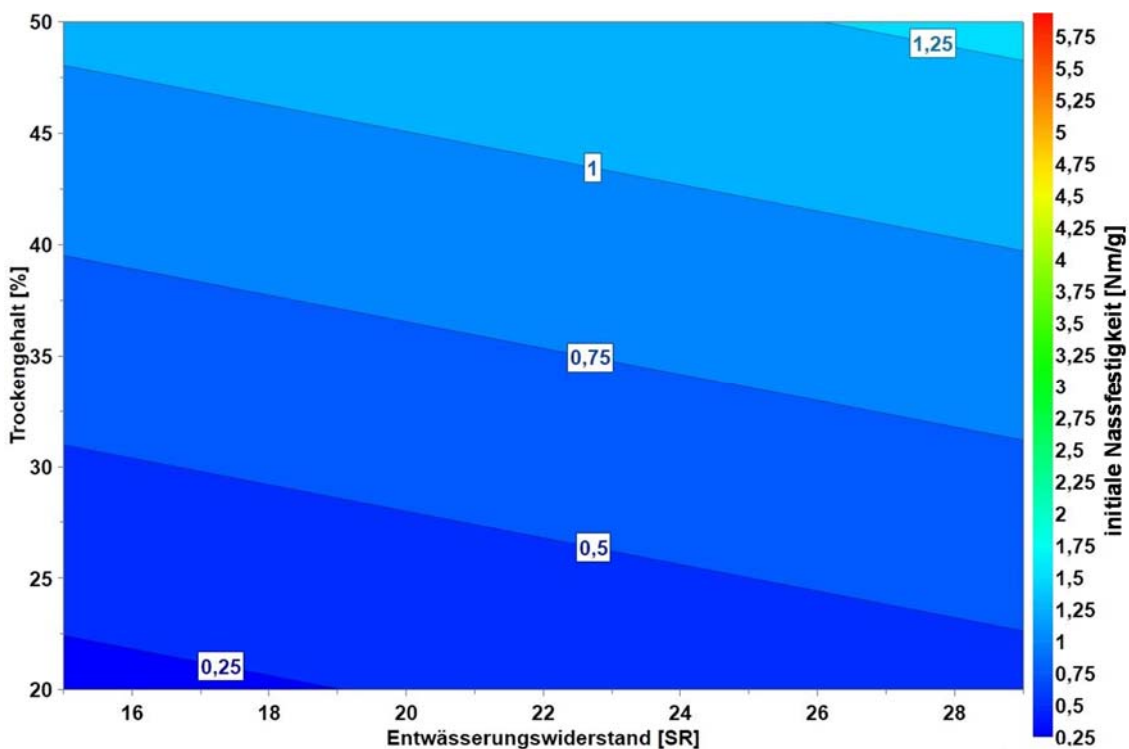


Abb. 28: IWWS gebleichte Kurz- und Langfaser Mischung (getrocknet)

Die Effekte der beiden variierten Parameter betragen für die Trockengehaltveränderung 0,9 Nm/g und für die Änderung des Entwässerungswiderstands 0,2 Nm/g. Beide Effekte haben sich demnach durch die Verhornung nicht verändert (Formel 8).

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 4 zu entnehmen.

### 5.1.6 Mischung aus gebleichtem Langfaserzellstoff (getrocknet) und Holzschliff (nie getrocknet)

Abb. 29 zeigt die Auswertung eines Versuchs auf der Versuchspapiermaschine mit einer üblichen SC-Papier Faserstoffmischung. Der Füllstoffgehalt lag bei 20 % und die Leitfähigkeit des Stoffwassergemischs betrug 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Faserstoff 3 und 5, Aufbereitung Kapitel 3.4.3). Mit steigendem Trockengehalt erhöht sich die IWWS signifikant. Bei ca. 32 % Trockengehalt (gestrichelte Linie) ist jedoch ein Wendepunkt zu erkennen. Unterhalb dieses Trockengehalts wirkt sich ein steigender, gemahlener Langfaseranteil leicht negativ auf die Festigkeit aus. Über diesem Trockengehalt wirkt er positiv. Eine Erklärung dafür liefern der Quellungszustand und dementsprechend das ausgeprägte Faser-Wasser-Gel der Langfaser. Dieses wirkt bei geringen Trockengehalten wie ein Abstandshalter im Fasergefüge und verhindert dadurch eine ausreichende Faserannäherung. Bei höheren Trockengehalten wird das Faser-Wasser-Gel immer kleiner und es entsteht ein ausreichender Kontakt zwischen den Fasern mit entsprechender Festigkeitssteigerung.

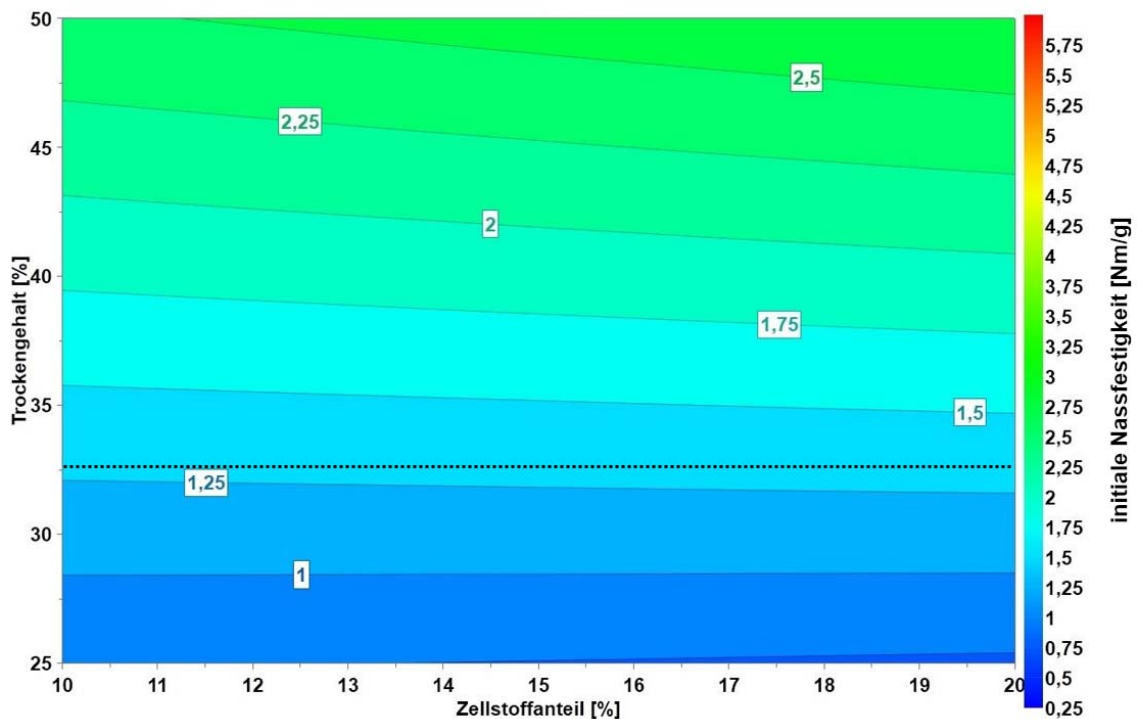


Abb. 29: Mischung aus gebleichter, getrockneter Langfaser und Holzschliff (nie getrocknet)

Über den gesamten Versuchsraum hat die Steigerung des Trockengehalts einen Effekt von 1,8 Nm/g und der von 10 % auf 20 % steigende Anteil gemahlener Langfaser nur einen Effekt von 0,1 Nm/g (Formel 8).

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 5 zu entnehmen.

### 5.1.7 Fazit aus Entwässerungswiderstand und Trockengehalt

Abb. 30 und Abb. 31 zeigen eine Gegenüberstellung der untersuchten Faserstoffe. In Abb. 30 sind die Entwicklungen der IWWS durch die Veränderung des Trockengehalts von 20 % nach 50%, für Mischung Langfaser + HS von 25 % nach 50%, dargestellt. Abb. 31 zeigt die Veränderungen der IWWS über die Änderung des Entwässerungswiderstandes. Bei fast allen Mustern ist der Effekt des steigenden Trockengehalts etwas größer als die Veränderung des Entwässerungszustands in dem hier gewählten Versuchsbereich. Besonders die Faserstoffmischungen zeigen einen geringen Einfluss des Entwässerungswiderstands gegenüber der Veränderung im Trockengehalt.

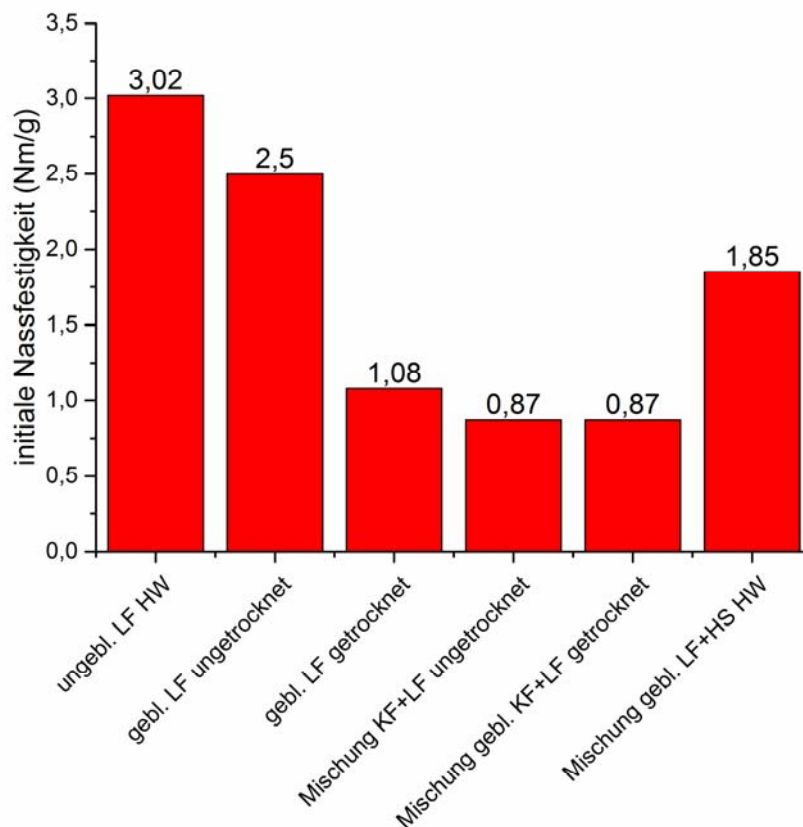


Abb. 30: Zusammenstellung des Effekts Trockengehalt von verschiedenen Faserstoffen

Die Veränderung des Entwässerungswiderstands der in Abb. 31 verwendeten Faserstoffe ist in Tab. 9 zusammengefasst.



Tab. 9: Veränderung des SR der Muster aus Abb. 31

Nummer	Faserstoff	Änderung des Entwässerungswiderstands (SR)
1	ungebleichte Langfaser Handelsware	13 → 30
2	gebleichte LF ungetrocknet	13 → 30
2	gebleichte LF getrocknet	13 → 30
2 + 4	Mischung gebleichte LF+KF ungetrocknet	13 → 29
2 + 4	Mischung gebleichte LF+KF getrocknet	13 → 29
3 + 5	Mischung gebleichte LF (HW) +HS	10 → 20

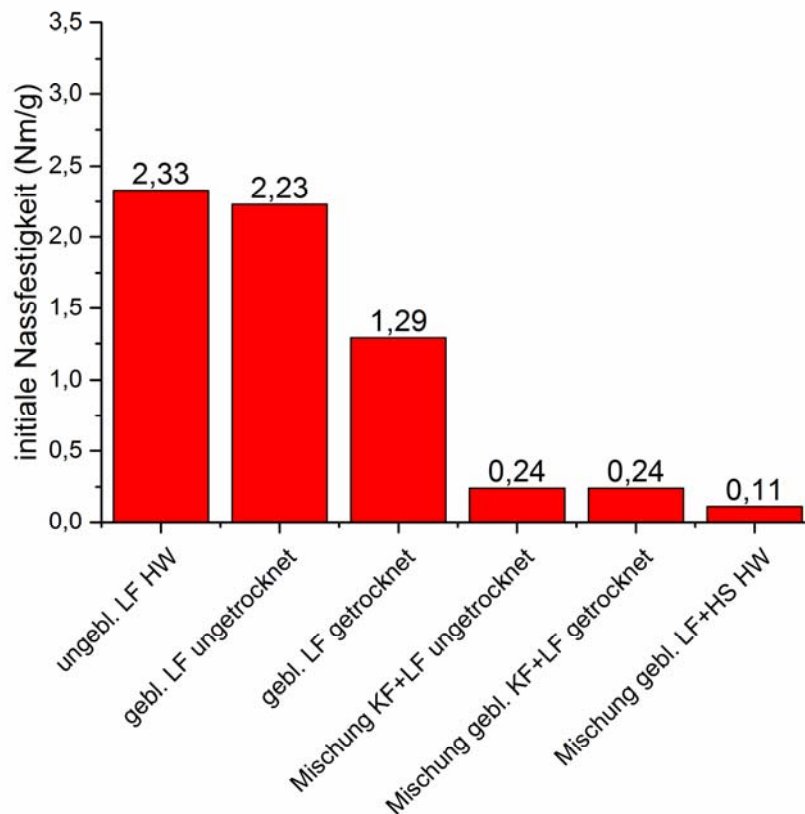


Abb. 31: Zusammenstellung des Effekts SR von verschiedenen Faserstoffen

Die Auswertung über alle verwendeten Faserstoffe zeigt, dass der insgesamt erzielte Betrag durch die Veränderungen des Entwässerungswiderstands und besonders die des Trockengehalts eine deutliche Steigerung der IWWS zur Folge hat. Eine Gewichtung der Einflussgrößen ist über die Methode der statistischen Versuchsplanung und Auswertung für diesen Anwendungsbereich gegeben. Die beiden veränderten Parameter Entwässerungswiderstand und Trockengehalt werden daher als Basis- oder

Leitparameter definiert, mit denen die in den folgenden Versuchen veränderten Parameter über die Gewichtung verglichen und zugeordnet werden.

## **5.2 Gewichtung der Faserquellung**

Die Faserstoffe wurden, wie in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben, aufbereitet. Die Faserquellung wird, wie unter Kapitel 2.4.2 beschrieben, besonders durch die Verhornung der Zellstofffaser und die Anwesenheit von Ionen im Lösungsmittel Wasser beeinflusst. Diese Parameter haben wiederum einen direkten Einfluss auf die Ausbildung des Faser-Wasser-Gels, das für die initiale Bindung zwischen den Fasern maßgeblich ist (Belle et al. 2015b; Christensen und Giertz 1965; Lindström und Carlsson 1982b; Pelton et al. 2000; Persson et al. 2013; Pönni et al. 2012; Wågberg und Annergren 1997; Young 1986). Für die Trockenfestigkeit wurden bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, wie sich diese Parameter auf die Festigkeitsentwicklung im Papier auswirken (Clark 1985a; Clark 1985b; Davison 1980; Hubbe 2006; Hubbe 2014; Niskanen 2008; Nissan und Batten 1990; Page 1969). Für den Bereich der IWWS liegen solche Untersuchungen nicht vor. Die folgenden Ergebnisse zeigen, in wie weit die Einflussgrößen Verhornung und die Ionenkonzentration im Lösungsmittel Wasser einen Effekt auf die IWWS haben und welchen Betrag sie haben. Dabei wird zwischen unterschiedlichen Trockengehalten differenziert, um gemäß der integralen Erklärungsmodelle aus Kapitel 2.4.4 eine Zuordnung der Phänomene vornehmen zu können.

### **5.2.1 Einfluss der Verhornung**

Der Einfluss der Verhornung durch Trocknung auf die Trockenfestigkeit wurde in der Literatur bereits diskutiert (Brecht und Erfurt 1959b; Carlsson und Lindström 1984; Laivins und Scallan 1993; Lindström und Carlsson 1982a). Ziel der durchgeführten Versuche ist es, die Gewichtung des Faktors Faserverhornung durch Trocknung auf die IWWS festzustellen und dabei weitere Erkenntnisse zum Themenkomplex Faser-Wasser-Gel zu gewinnen.

Bei der Betrachtung der einzelnen Faserstoffe wird zunächst das WRV diskutiert. Daran anschließend werden die Ergebnisse der IWWS dargestellt. Jedes Kapitel schließt mit der Betrachtung der Gewichtung der variierten Parameter.

#### **5.2.1.1 Gebleichte Langfaser**

Der folgende Versuch wurde mit Faserstoff 2 durchgeführt.

##### **5.2.1.1.1 Wasserückhaltevermögen (WRV)**

Das WRV ist eine Messgröße für den Verhornungsgrad von Zellstoffen (Weise 1998). Abb. 32 zeigt, dass durch Trocknung während der Aufbereitung des Faserstoffs eine ausreichende Differenzierung im WRV erzielt werden konnte. Bei ungemahlenem Langfaserzellstoff wird durch Trocknung nur eine geringe Veränderung im WRV erreicht. Die Verhornung zeigt sich erst nach Mahlung des Stoffes.



Dabei ist deutlich zu erkennen, dass eine Verhornung zu einem stark verringertem Wasserrückhaltvermögen führt. Beispielweise wird das WRV bei einem Entwässerungswiderstand von SR 25 von 167 % auf 150 % herabgesetzt.

Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass die erforderliche Mahlenergie zur Erzielung des Entwässerungswiderstands von SR 30 bei verhorntem Faserstoff erheblich größer ist als bei unverhorntem.

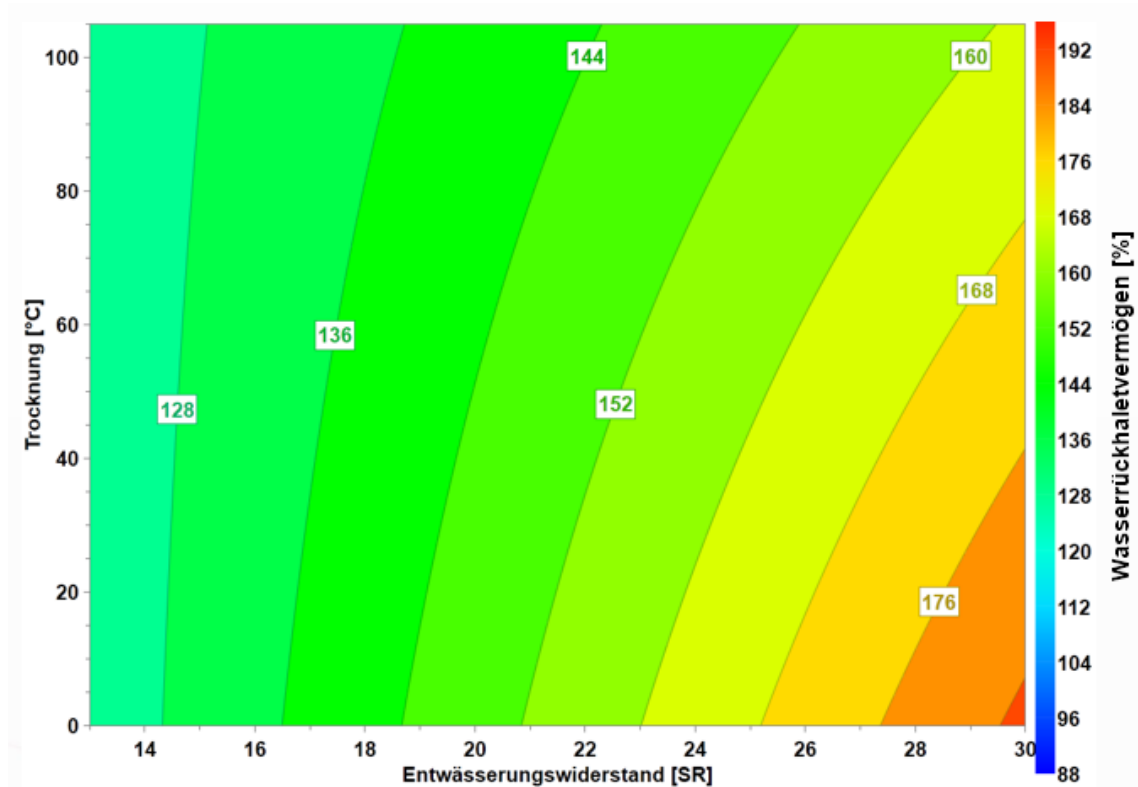


Abb. 32: Wasserrückhaltevermögen vs. Verhornung durch Trocknung und SR

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 3 zu entnehmen.

#### 5.2.1.1.2 Initiale Nassfestigkeit

Abb. 33 zeigt den Zusammenhang zwischen der Verhornung durch Trocknung und dem Trockengehalt bei SR 13. Eine Steigerung der IWWS mit zunehmendem Trockengehalt ist deutlich erkennbar. Die Verhornung der Fasern durch eine Trocknung mit 105 °C zeigt eine Verschlechterung der IWWS für die Trockengehalte über 25 %. Bei geringeren Trockengehalten ist kein Effekt erkennbar.

Abb. 34 zeigt den Zusammenhang zwischen der Verhornung durch Trocknung und dem Trockengehalt bei SR 30. Es wird eine Steigerung der IWWS mit zunehmendem Trockengehalt deutlich. Ebenso zeigt die Verhornung der Fasern durch eine Trocknung mit 105 °C eine Reduktion der IWWS für die Trockengehalte über 25 %. Bei geringeren Trockengehalten ist ein geringer positiver Effekt der Verhornung erkennbar.

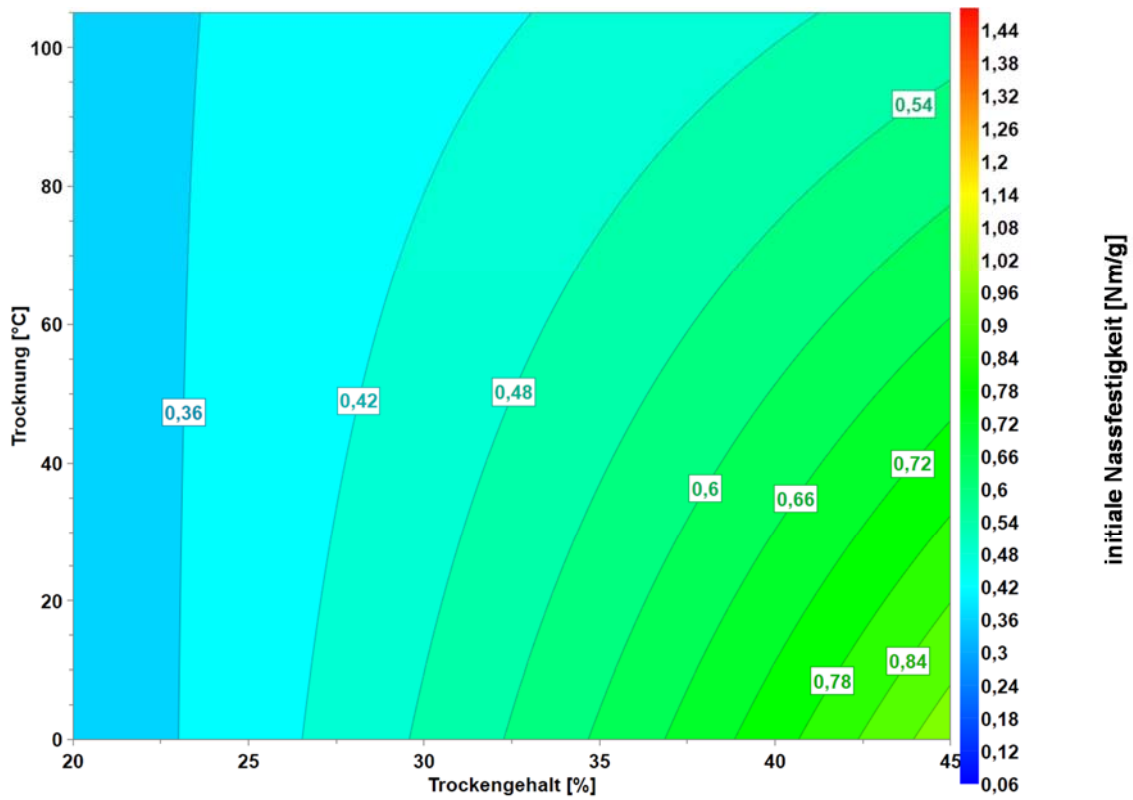


Abb. 33: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 13

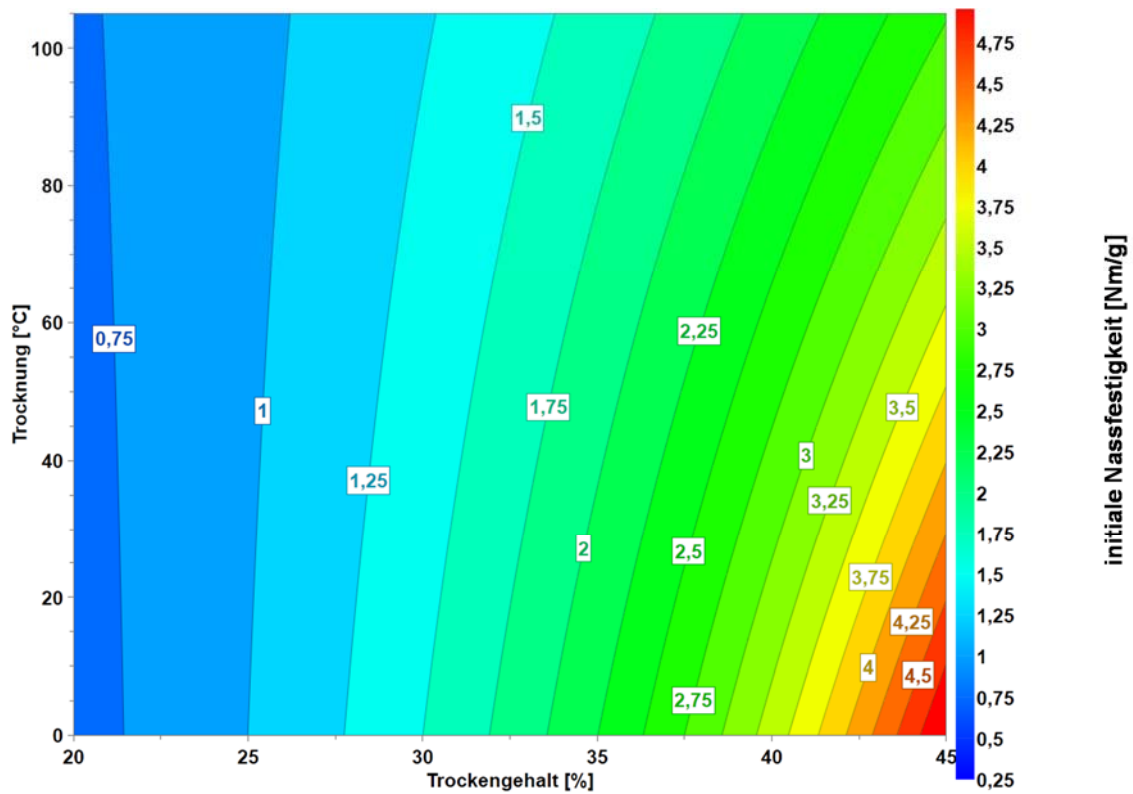


Abb. 34: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 30

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 3 zu entnehmen.

### 5.2.1.1.3 Gewichtung

Abb. 35 zeigt den Effekt der Verhornung auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten und den Entwässerungswiderständen SR 13 und SR 30. Es zeigt sich, dass hier die Verhornung der Langfasern in Abhängigkeit vom Trockengehalt des Blattes einen unterschiedlich starken Einfluss auf die IWWS hat. Bei Trockengehalten <25 % hat eine starre, verhornte Faser keinen negativen Einfluss auf die IWWS. Die Verhornung kann einen positiven Beitrag zu den Kapillarkräften leisten, welcher bei diesen Trockengehalten zu erkennen ist (Feiler et al. 2007; Tejado und van de Ven 2009; van de Ven 2008). Bei Trockengehalten von > 25 % hat ein verhornter Faserstoff einen deutlichen negativen Effekt auf die IWWS, analog zur Trockenfestigkeit (Gruber et al. 1999; Lindström und Carlsson 1982a; Lindström und Carlsson 1982b). Mit steigendem Trockengehalt steigt bei einem Entwässerungswiderstand von SR 30 dieser Effekt exponentiell an.

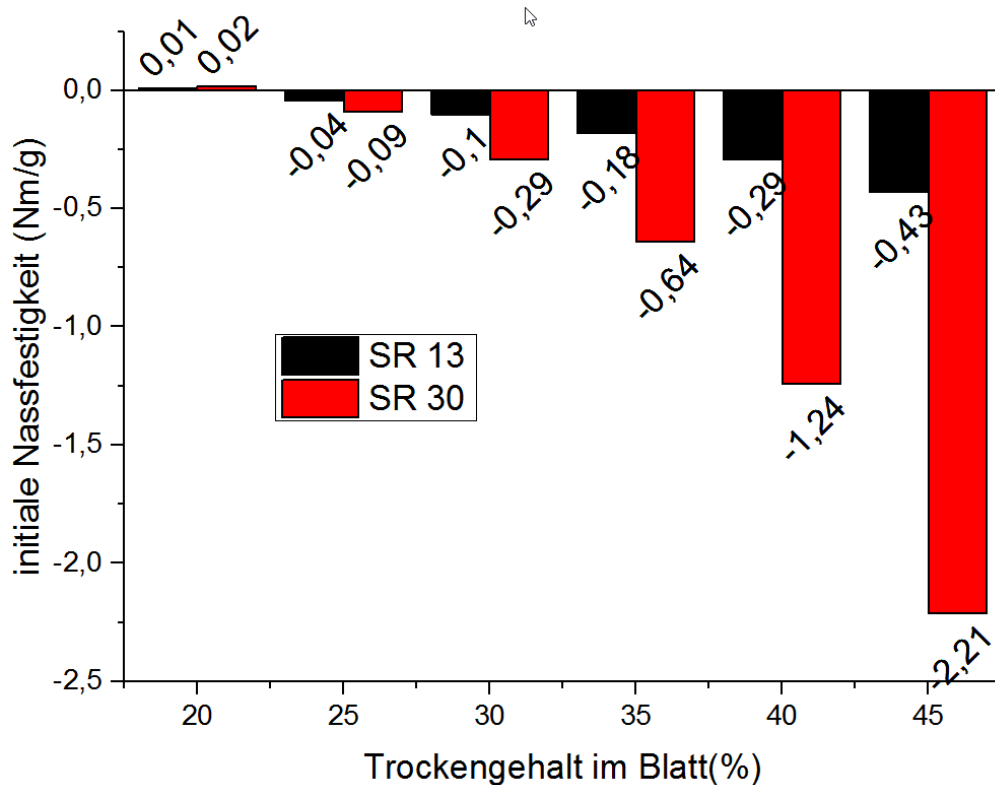


Abb. 35: Effekte der Verhornung auf die IWWS bei SR 13 und SR 30

### 5.2.1.2 Mischung aus gebleichter Lang- und Kurzfaser

Der folgende Versuch wurde mit einer Mischung aus Faserstoff 2 und 4 durchgeführt (Kapitel 3.4.2).

#### 5.2.1.2.1 Wasserrückhaltevermögen

Abb. 36 zeigt eine ausreichende Differenzierung im WRV durch die Trocknung während der Aufbereitung des Faserstoffs. Bei dieser Mischung von 30 % Langfaser- und 70 % Kurzfaser Zellstoff wird durch Trocknung im ungemahlene wie im gemahlene Zustand das WRV stark beeinflusst.

Die Verhornung führt zu einem stark verringerten WRV. Beispielweise wird das WRV bei einem Entwässerungswiderstand von SR 25 von 171 % auf 129 % herabgesetzt. Das entspricht einer prozentualen Veränderung von -24,6 %.

Im Vergleich zum Langfaserstoff liegt ein leicht geringeres WRV vor. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch den hohen Anteil an Kurzfasern pro Gramm wesentlich mehr Einzelfasern in der Suspension vorliegen als beim Langfaserzellstoff.

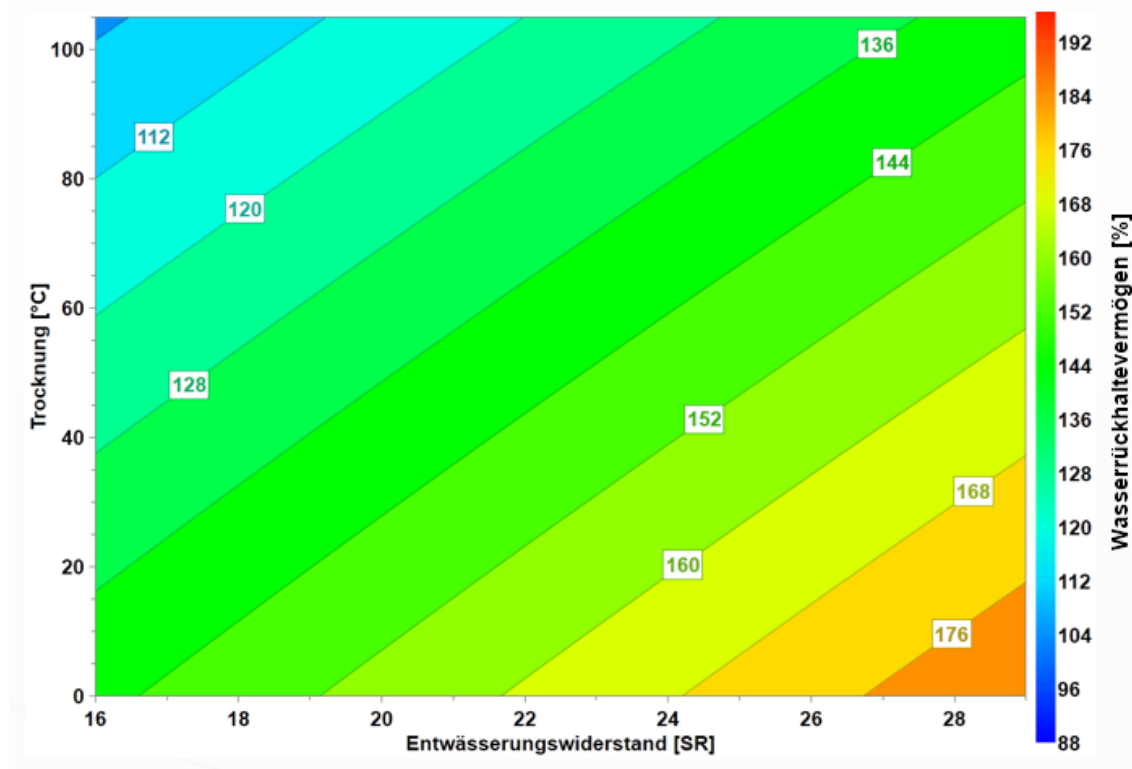


Abb. 36: Wasserrückhaltevermögen vs. Verhornung durch Trocknung und SR

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 4 zu entnehmen.

### 5.2.1.2.2 Initiale Nassfestigkeit

Abb. 37 zeigt den Zusammenhang zwischen der Verhornung durch Trocknung und dem Trockengehalt bei SR 15. Die Steigerung der IWWS mit zunehmendem Trockengehalt wird deutlich. Die Verhornung der Fasern durch eine Trocknung mit maximal 105 °C zeigt stets eine Verschlechterung der IWWS.

Der Zusammenhang zwischen der Verhornung durch Trocknung und dem Trockengehalt bei SR 29 ist in Abb. 38 dargestellt. Neben der Steigerung der IWWS mit zunehmendem Trockengehalt ist zudem die Verschlechterung der IWWS durch die Verhornung der Fasern über den gesamten Versuchsraum zu erkennen.

Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 4 zu entnehmen.

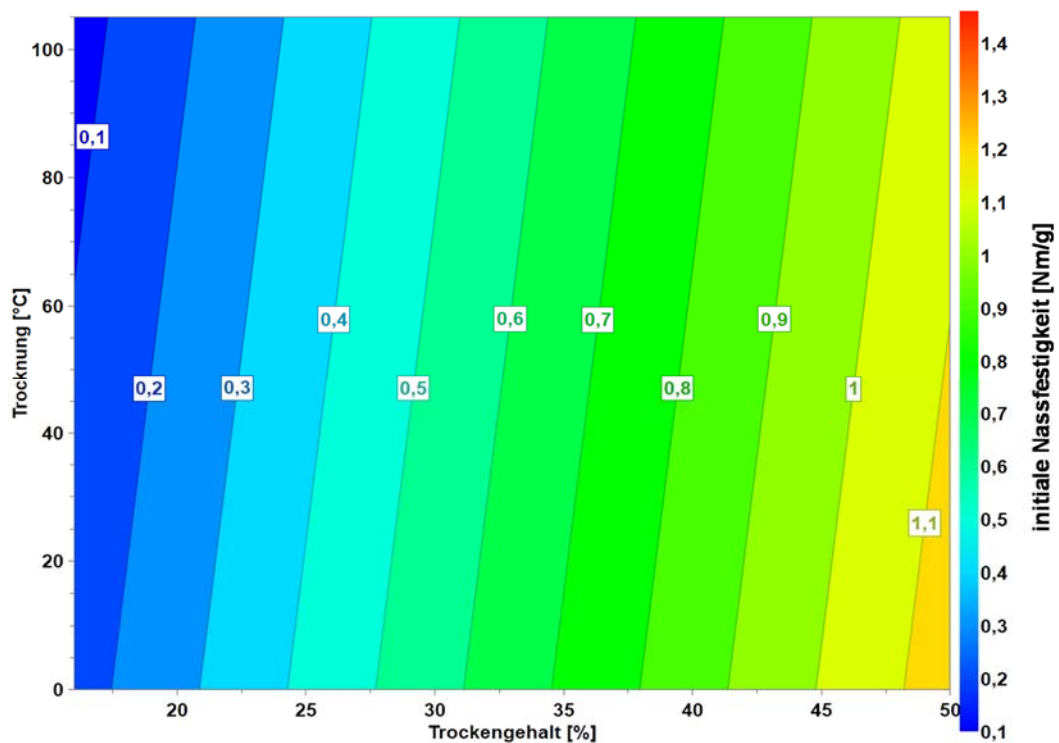


Abb. 37: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 15

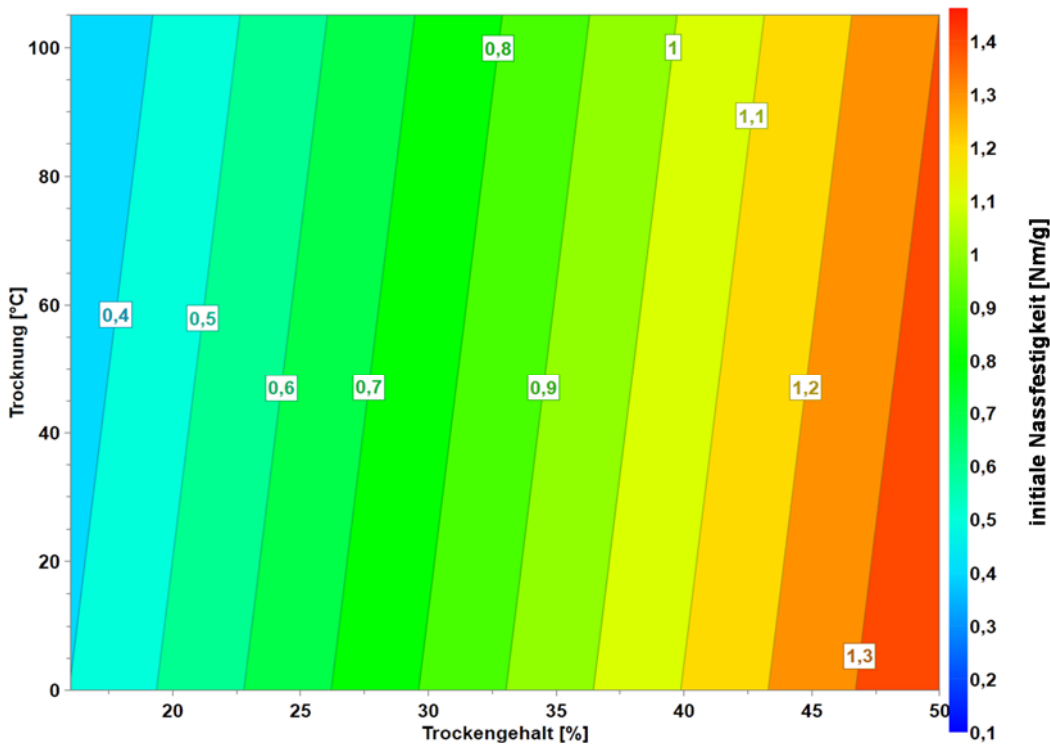


Abb. 38: IWWS vs. Verhornung durch Trocknung und Trockengehalt bei SR 29

#### 5.2.1.2.3 Gewichtung

Der Effekt der Verhornung auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten und den Entwässerungswiderständen SR 15 und SR 29 ist in Abb. 39 dargestellt. Der Effekt der Verhornung ist bei allen Trockengehalten im Blatt sowie bei SR 15 und SR 29 gleich. Diese Beobachtung kann in erster Linie auf die höhere Packungsdichte durch den Anteil von 70 % Kurzfasern zurückgeführt werden. Die langen Fasern bilden eine Stützstruktur innerhalb des Blattes, die kurzen Fasern füllen die Zwischenräume. Der Kurzfasernanteil erzeugt durch geringere ausgeprägten Form- und Reibschluss insgesamt geringere Festigkeiten, so dass der Effekt der verhornten Langfaser bei Trockengehalten < 25% nicht erkennbar ist (de Oliveira et al. 2008; Tejado und van de Ven 2009; van de Ven 2008). Der Betrag der Kapillarkräfte, die in diesem Trockengehaltsbereich für einen Teil der Festigkeitsausbildung verantwortlich sind, ist somit nur untergeordnet zu betrachten. Ein ähnlicher Zusammenhang besteht für die Trockengehalte > 25%. Ein großer Betrag der Festigkeitsentwicklung besteht aus dem Form- und Reibschluss zwischen den Fasern. Durch die hohe Anzahl kurzer Fasern im Blattgefüge ist somit der Effekt in der Veränderung der Fasern durch Verhornung auf einem gleichbleibend niedrigen Niveau.

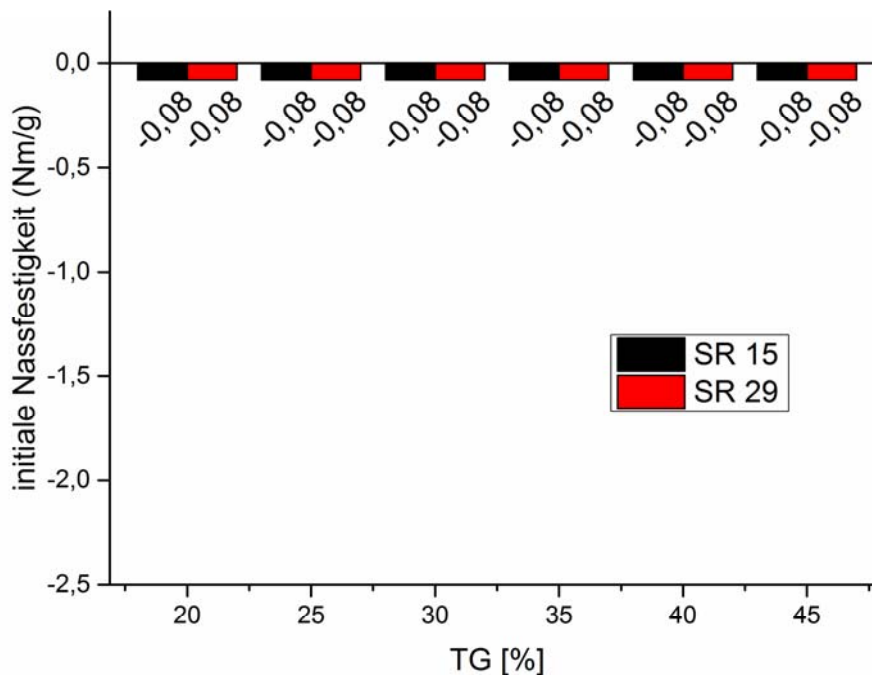


Abb. 39: Effekte der Verhornung auf die IWWS bei SR 15 und SR 29

### 5.2.1.3 Fazit zur Gewichtung der „Verhornung“

Die Versuche zeigen bei ausschließlicher Verwendung von Langfaserzellstoff einen deutlichen Einfluss der Verhornung auf die IWWS. Abb. 40 zeigt dabei eine Übersicht der Zusammenhänge zwischen den beteiligten Kräften und dem Trockengehalt. Neben der Fasermorphologie, welche wesentlich für die Ausbildung der Festigkeit ist, gibt es gegensätzliche Anforderungen an die Steifigkeit der Faser bei Trockengehalten kleiner und größer 25 %. Bei Trockengehalten kleiner 25 % ist eine starre Faser günstiger. Diese bildet über die Fasermorphologie einerseits einen Reib- und Kraftschluss aus, andererseits können sich über die eher feste und glatte Faseroberfläche die Kapillarkräfte besser ausbilden (Feiler et al. 2007; Kendall 2001b; Neumann et al. 1971; Pikulik 2000; Schubert 1982; Tejado und van de Ven 2009; van de Ven 2008).

Bei Trockengehalten > 25 % sind weiche und flexible Fasern günstiger für die Ausbildung der IWWS. Im Trockengehaltsbereich von 25 % bis ca. 60 % ist die gegenseitige Annäherung der Fasern und Fibrillen aneinander maßgeblich. Je weicher und flexibler die Fasern sind, umso besser ist die Annäherung, da die Packungsdichte im Faserfließ durch fortlaufende Entwässerung und Pressung immer höher wird. Flexible Fasern und Fibrillen können sich dem anpassen und erleichtern damit die Annäherung des Faserstoffs in der Blattstruktur. Dadurch können zunächst Van-der-Waals-Kräfte und während der Trocknung Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden.

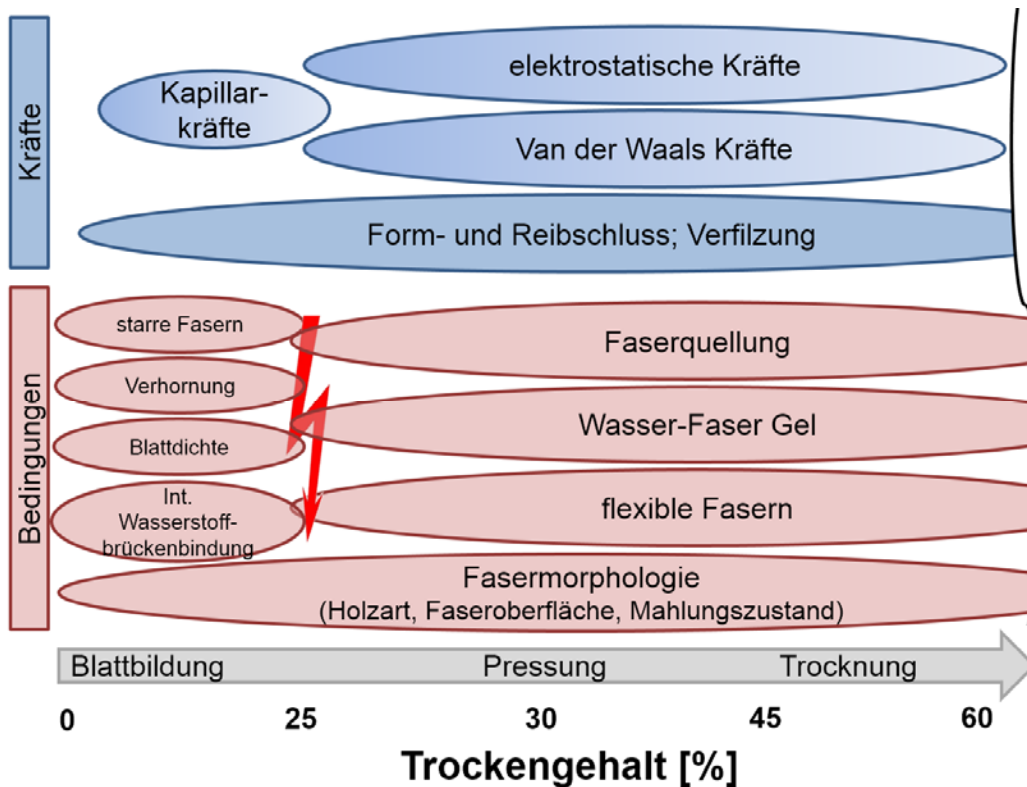


Abb. 40: Beteiligte Kräfte zur Ausbildung der IWWS im Papier

Abb. 41 zeigt zwei REM Aufnahmen von auf SR 30 gemahlene Langfasern (Faserstoff 2). Auf dem linken Bild ist die Annäherung der Fasern zueinander und der damit verbundene Reib- und Kraftschluss zu erkennen. Das rechte Bild zeigt in einer stärkeren Vergrößerung Fibrillenbündel, die sich aufgrund ihrer Flexibilität von einer Faser auf die nächste legen und damit die Festigkeit im nassen Papier bewirken.

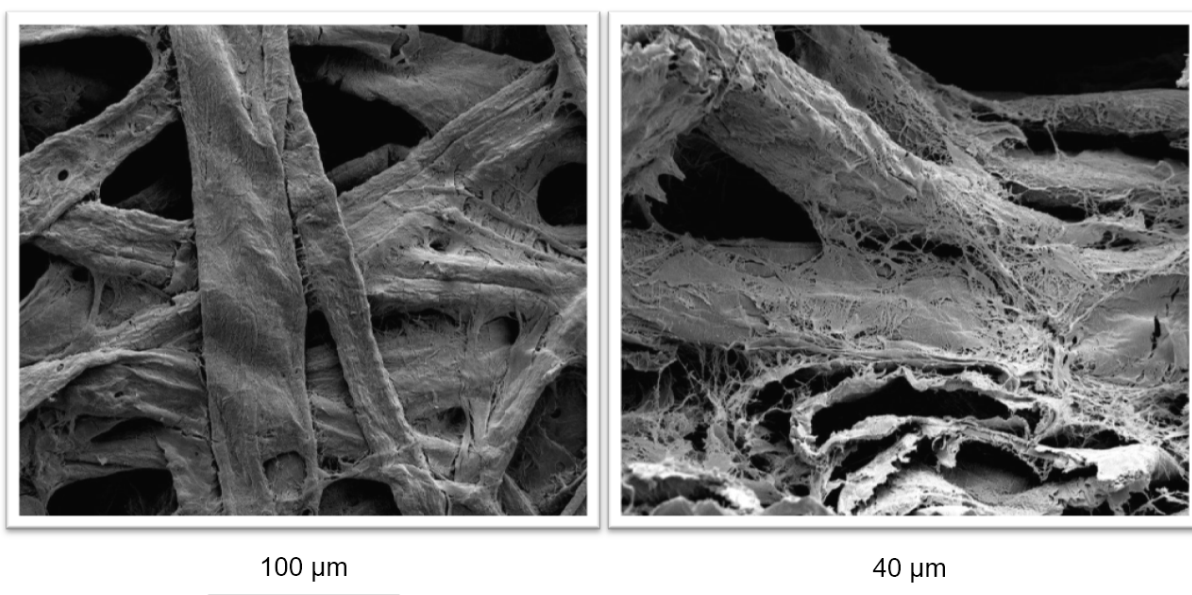


Abb. 41: Annäherung von Langfasern aneinander bei 45 % Trockengehalt



Die umfangreichen Versuche zur Verhornung von verschiedenen Faserstoffen zeigen deutlich deren Einfluss auf die IWWS und ermöglichen damit einen weiteren Fortschritt der Theorie zur Entwicklung der Festigkeit bei steigender Entwässerung und Trocknung (Nanko und Ohsawa 1989; Neuman 1993). Die REM-Aufnahmen belegen diese Theorie anhand von Bildern der Fasern und Fibrillen bei unterschiedlichen Trockengehalten.

## **5.2.2 Einfluss des pH-Werts**

Das Ziel dieser Versuche war es, die Auswirkungen der Säure/Basen-Wechselwirkungen und die Ionenkonzentration auf die IWWS zu untersuchen und die Gewichtung im Gesamtkontext von bereits veröffentlichten Arbeiten, die sich allerdings ausschließlich auf die Trockenfestigkeit beziehen, zu untersuchen (Grignon und Scallan 1980; Lindström 1980; Lindström und Kolman 1982).

Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise und der Ergebnisse ist bei Belle et al (2014c) dargestellt.

Die Einzelwerte sind Anhang 2 zu entnehmen, es wurde mit Faserstoff 1 gearbeitet.

### **5.2.2.1 Wasserrückhaltevermögen**

Das WRV wurde in diesem Zusammenhang gemessen, um den Einfluss des pH-Werts auf das Faser-Wasser-Gel zu zeigen. Abb. 42 zeigt, dass ein steigender pH-Wert einen positiven Einfluss auf das WRV hat. Mit zunehmendem pH-Wert wird mehr Wasser in Fasernähe gebunden. Dadurch wird das Faser-Wasser-Gel größer (Kapitel 2.3). Die Mahlung zeigt einen ähnlichen Effekt. Dieser beruht darauf, dass durch die Mahlung Fibrillen und Feinstoffe entstehen. Diese sind an ihrer Oberfläche ebenfalls in der Lage, ein Faser-Wasser-Gel auszubilden. Der Effekt der Fibrillen wird in der Mahlung mechanisch hervorgerufen und verbessert den Form- und Reibschluss zwischen den Fasern. Die Veränderung des pH-Wertes bewirkt eine chemische Wechselwirkung. Beide Effekte zusammen bewirken eine gesteigerte Faserflexibilität und eine bessere gegenseitige Annäherung der Fasern während der Entwässerung.

### **5.2.2.2 Zetapotenzial**

Das Zetapotenzial zeigt die Potenzialdifferenz zwischen der starren und der diffusen Doppelschicht an Festkörpern in wässriger Elektrolytlösung. Abb. 43 zeigt die Veränderung des Zetapotenzial der Fasern durch den veränderten pH-Wert und den Entwässerungswiderstand. Bei niedrigem pH-Wert verändert sich das Zetapotenzial der Faser Richtung Nullpunkt. Die Ladungszentren an der Faser werden durch den Überschuss an Wasserstoff-Ionen protoniert. Die Mahlung erzeugt mehr Faseroberfläche in der Suspension. Die dadurch zusätzlich zugänglichen Ladungszentren werden durch den Überschuss an H<sup>+</sup>-Ionen protoniert und führen ebenfalls zu einer Veränderung des Zetapotenzials Richtung Nullpunkt.

In der Literatur werden widersprüchliche Aussagen zum Zusammenhang von Zetapotenzial und Fasermahlung getroffen, so dass in diesem Zusammenhang keine allgemeingültige Bewertung möglich ist (Banavath et al. 2011; Bhardwaj et al. 2004; Goulet 1989; Jaycock und Pearson 1975).

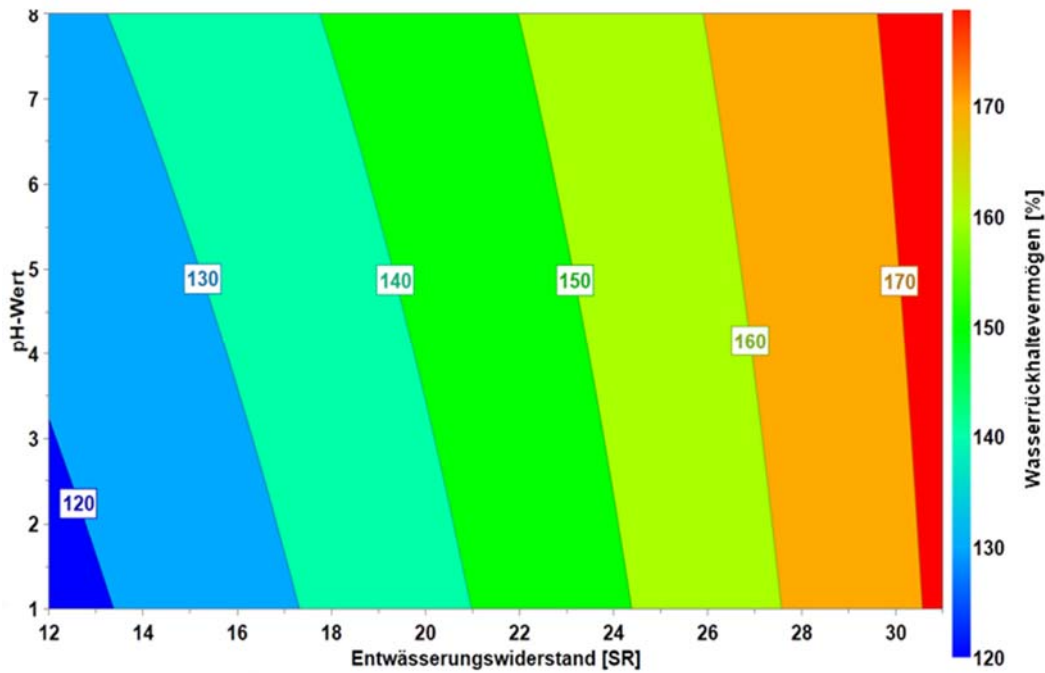


Abb. 42: WRV vs. Entwässerungswiderstand und pH-Wert

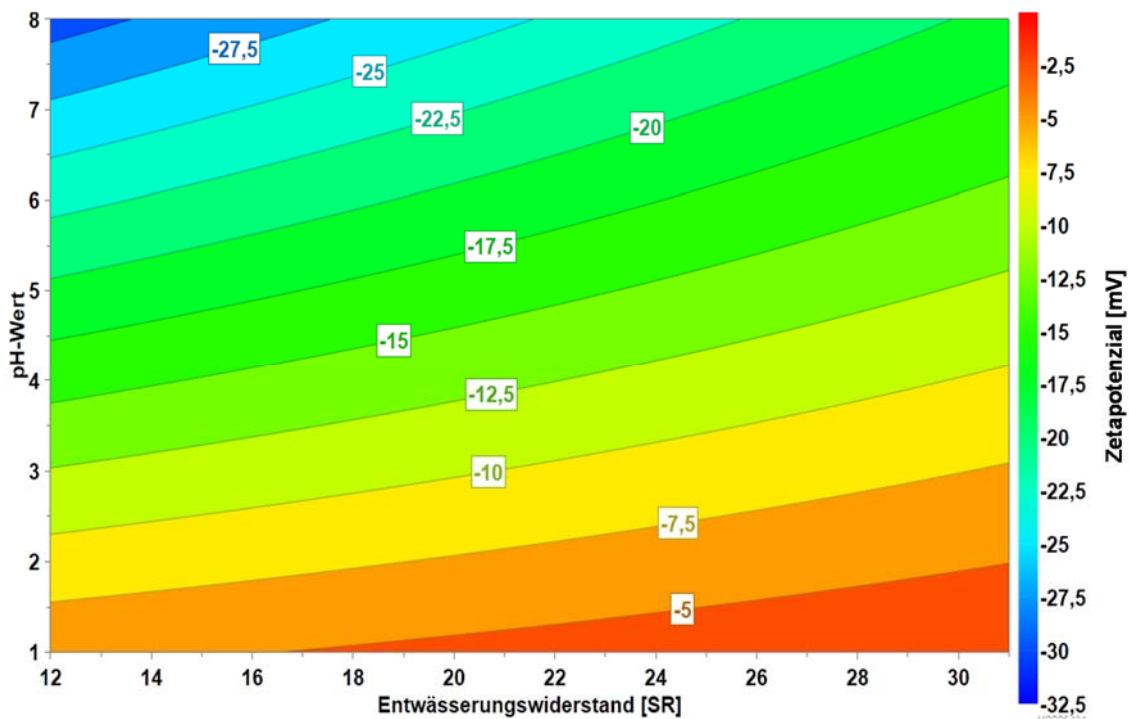


Abb. 43: Zetapotenzial vs. Entwässerungswiderstand und pH-Wert

### 5.2.2.3 Gewichtung

In Abb. 44 sind die Effekte aus der vorliegenden Versuchsreihe in einem Vektordiagramm zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass mehr als  $\frac{3}{4}$  der Festigkeitssteigerung durch die Veränderungen des Entwässerungswiderstandes und des Trockengehalts hervorgerufen werden. Die Veränderung über den pH-Wert und die damit verbundenen Veränderung im Faser-Wasser-Gel, sowie die geringere Protonierung der Fasern durch den steigenden pH-Wert sind demgegenüber eher gering.

### 5.2.2.4 Fazit zur Gewichtung des Parameters pH-Wert

Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Änderung des pH-Wertes ebenfalls einen Effekt auf die IWWS besitzt. Im Gegensatz zu den Arbeiten zur Trockenfestigkeit (Grignon und Scallan 1980; Lindström 1980; Lindström und Kolman 1982) kann jedoch nicht von einer „chemischen Mahlung“ gesprochen werden, wenn der pH-Wert von 1 auf 8 angehoben wird. Im Verhältnis zur Mahlung des Faserstoffes von SR 12 auf SR 32 wird insgesamt eine geringere Verbesserung der Festigkeit durch die pH-Wert Erhöhung verzeichnet. Insgesamt bewirkt die pH-Wert Änderung weniger als 10% der Festigkeitssteigerung in diesem Versuchsraum.

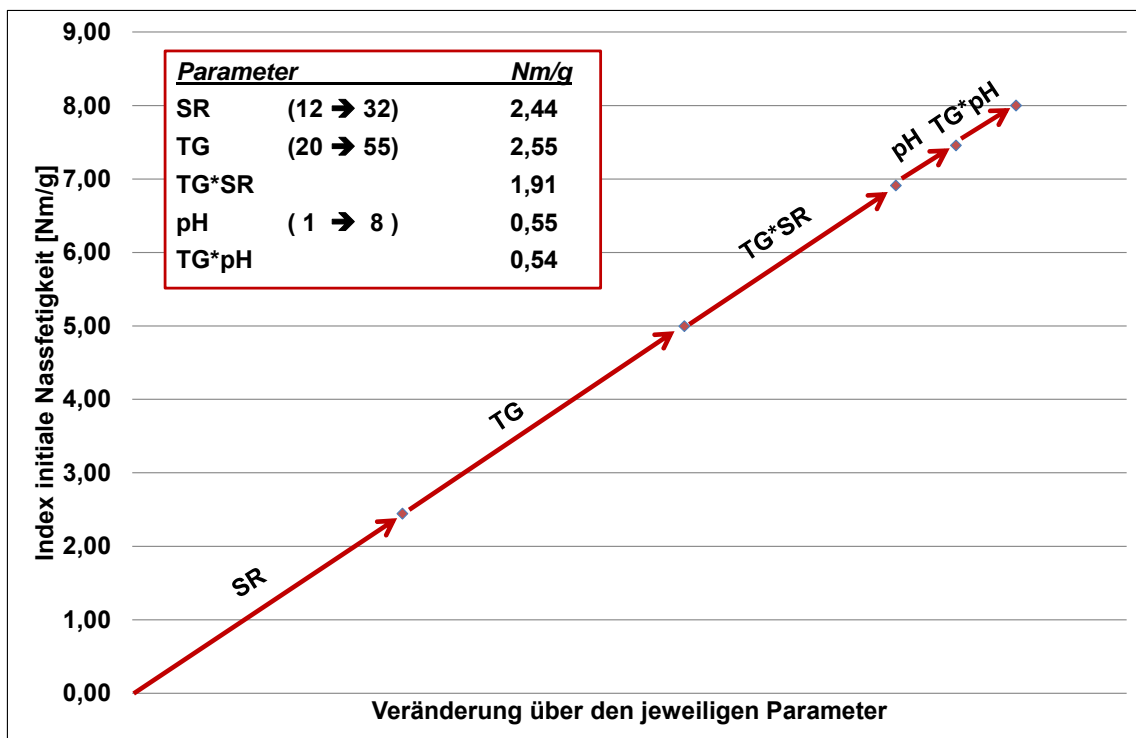


Abb. 44: Zusammenfassung der Gewichtung im Vektordiagramm

### 5.2.3 Einfluss von Leitfähigkeit und Ionenstärke

Wie im allgemeinen Teil unter Kap. 2.4.2 näher erläutert wurde, wird der Quellgrad der Faser durch die Leitfähigkeit und die Ionenstärke im Lösungsmittel Wasser beeinflusst. Der Einfluss des Quellgrades auf die Trockenfestigkeit wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht (Grignon und Scallan

1980; Nelson und Kalkipsakis 1964a; Nelson und Kalkipsakis 1964b; Scallan und Grignon 1979), der Einfluss auf die IWWS in Abhängigkeit vom Trockengehalt war bis dato noch nicht Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten.

Mit den vorliegenden Versuchen soll gezeigt werden, dass ausgewählte Ionen in gewisser Weise auf den Quellgrad der eingesetzten Faserstoffe wirken, wie sich dadurch die IWWS verändert und welchen Mechanismen diese Veränderungen zugeordnet werden können. Die Auswahl der Ionen erfolgte nach Analyse der vorliegenden Literatur für die Trockenfestigkeit von Papier, sowie nach der Häufigkeit des Vorkommens der Ionen in der Papierherstellung. Die vorliegenden Arbeiten beschränken sich somit auf die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ .

### **5.2.3.1 Gewichtung des Einflusses von NaCl**

In den Auswertungen wurde der Fragestellung nachgegangen, welchen Einfluss und welche Gewichtung die Zugabe von NaCl auf die IWWS hat. Dieses Salz besitzt je ein einwertiges Anion und Kation. In den Arbeiten von Lindström wurde gezeigt, dass die Trockenfestigkeit unter Zugabe von NaCl zurückgeht (Lindström 1980). Dies kann auf eine Störung des Faser-Wasser-Gels zurückgeführt werden. Ob und mit welcher Gewichtung gegenüber der Trockengehaltsveränderung dieses Phänomen auch für das initial nasse Blatt gilt, wird im Folgenden gezeigt. Der Faserstoff 2 wurden wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben aufbereitet. Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 3 zu entnehmen.

#### **5.2.3.1.1 Wasserrückhaltevermögen**

##### *5.2.3.1.1.1 Unverhornter Zellstoff*

Abb. 45 zeigt das durch Zugabe von bis zu 1 Mol/l NaCl veränderte WVR eines unverhornten Langfaserzellstoffs in Abhängigkeit vom Entwässerungswiderstand. Es kann festgestellt werden, dass der NaCl Gehalt das WRV des ungemahlten Zellstoffs nur sehr wenig beeinflusst. Je mehr der Faserstoff gemahlen ist, desto größer ist die negative Reaktion auf den steigenden NaCl Gehalt im Lösungsmittel Wasser – das WRV sinkt. Die Mahlung des Zellstoffs bewirkt in jedem Fall ein besseres Quellvermögen des Faserstoffs.

##### *5.2.3.1.1.2 Verhornter Faserstoff*

In Abb. 46 ist die Entwicklung des WRV nach den gleichen Bedingungen wie in Abb. 45 für verhornten Faserstoff dargestellt. Hier zeigen sich verschiedene Auffälligkeiten: Zunächst ist das Niveau des WRV wie erwartet wesentlich geringer im Gegensatz zum unverhornten Faserstoff. Zum andern zeigt sich eine größere Empfindlichkeit gegenüber der NaCl Zugabe. Der Kurvenverlauf ist von Beginn an wesentlich steiler als beim unverhornten Faserstoff, der Wertebereich der Veränderung deutlich kleiner.

Beide Einstellungen zeigen, dass mit dem ausgewählten Vorgehen die Quellungszustände, wie sie in der Literatur erwähnt sind, nachgestellt werden können. Diese wichtige Bedingung für die weiteren Untersuchungen der IWWS ist erfüllt.

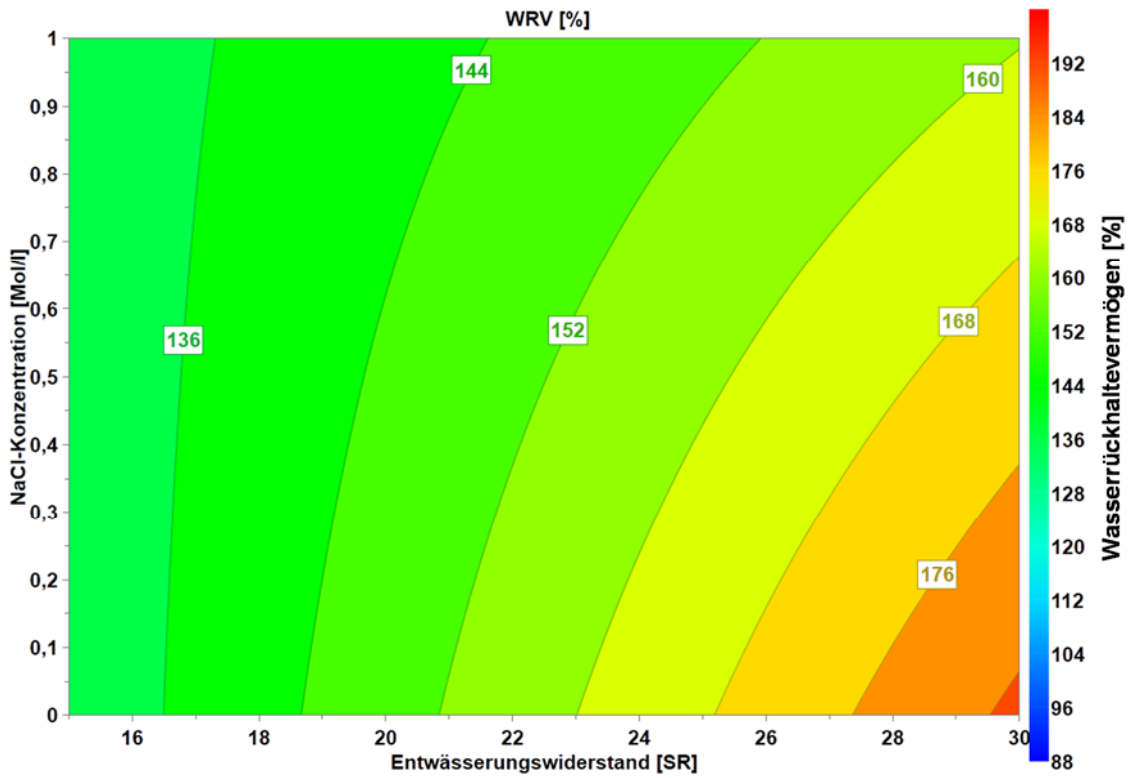


Abb. 45: WRV vs. der NaCl-Konzentration und des SR, unverhorntem Langfaserzellstoff

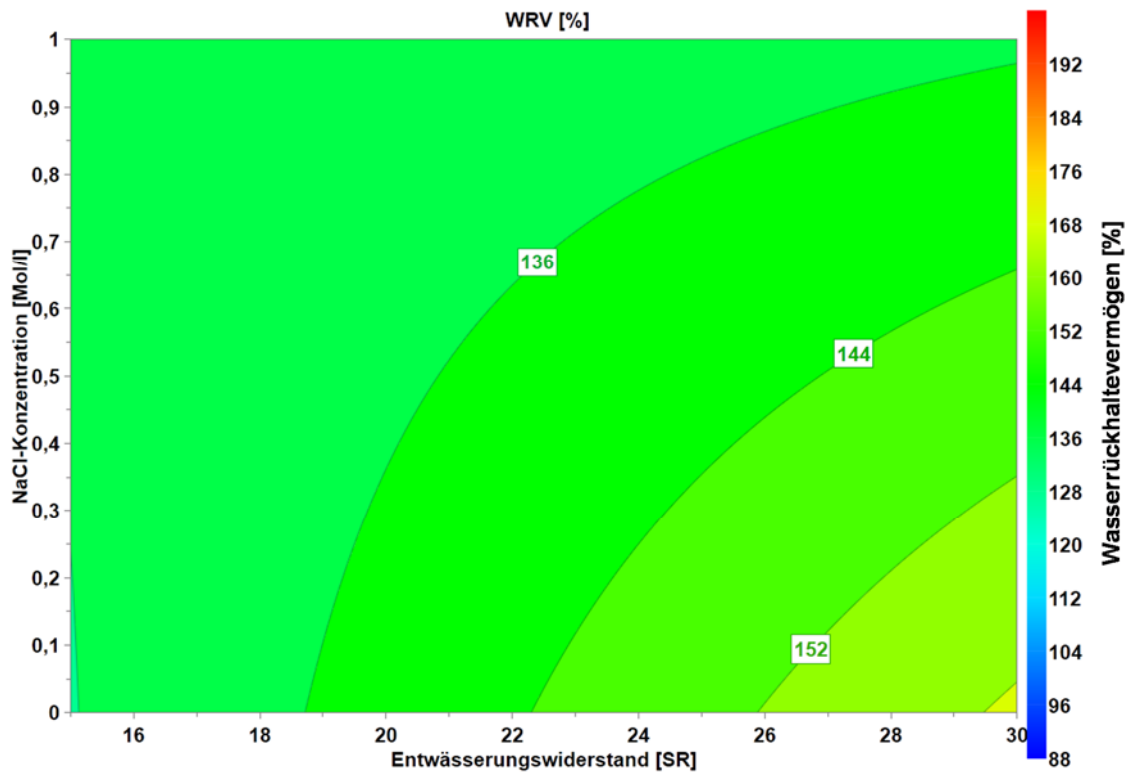


Abb. 46: WRV vs. der NaCl-Konzentration und des SR, verhorntem Langfaserzellstoff

### 5.2.3.1.2 Initiale Nassfestigkeit

#### 5.2.3.1.2.1 *Unverhornter Faserstoff*

Abb. 47 zeigt die Abhängigkeit der IWWS von der NaCl Konzentration und dem Trockengehalt bei einem Entwässerungswiderstand von SR 30. Bei zunehmendem NaCl-Gehalt im Wasser wird die IWWS deutlich verringert, während der Trockengehalt erwartungsgemäß die IWWS steigert. Der Zusammenhang zwischen der zugegebenen NaCl Menge und dem Abfall der Festigkeit ist über die gesamten betrachteten Trockengehalte zu erkennen. Die IWWS fällt bei einem Trockengehalt von 30 % beispielsweise von 1,5 Nm/g auf 1,0 Nm/g.

Die Untersuchung wurde auch bei geringeren Entwässerungswiderständen durchgeführt. Diese Auswertungen zeigen ein vergleichbares Bild.

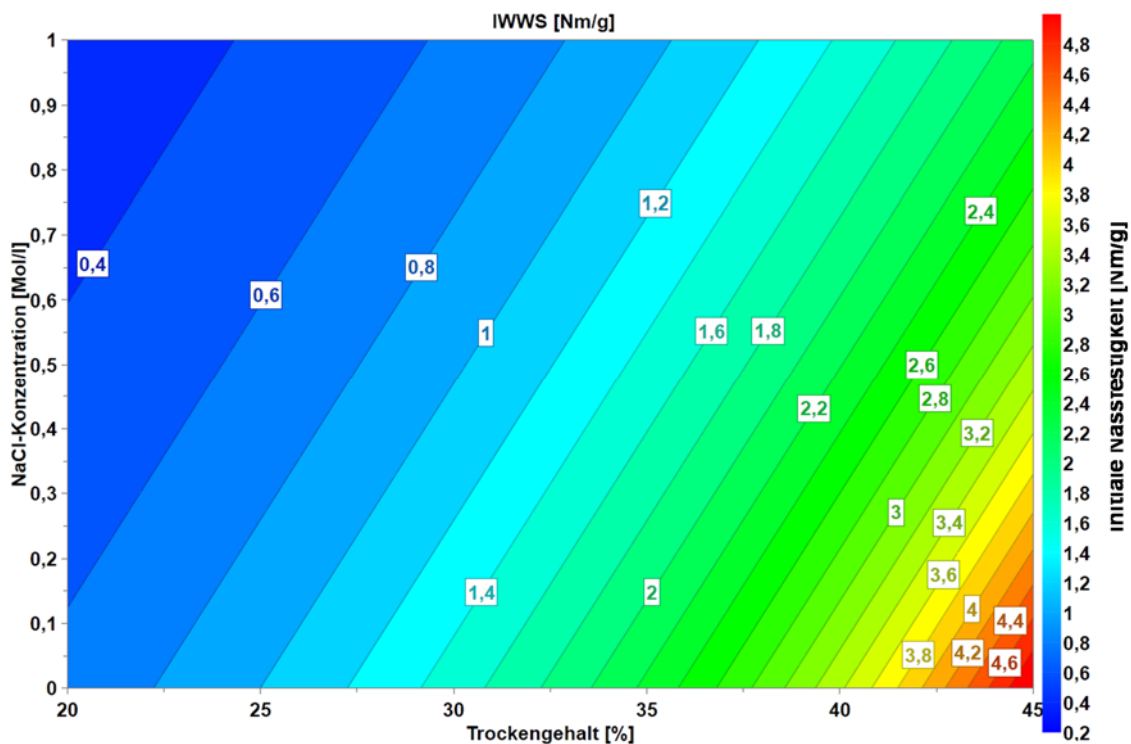


Abb. 47: IWWS vs. NaCl-Konzentration und Trockengehalt bei SR 30, unverhornter Faserstoff

### 5.2.3.1.2.2 Verhornter Faserstoff

Abb. 48 zeigt die Abhängigkeit aus Abb. 47 bei dem gleichen, jedoch verhornten Zellstoff. Im Gegensatz zur Abb. 47 fällt auf, dass insgesamt das Niveau der IWWS deutlich geringer ist als beim unverhornten Faserstoff, ähnlich wie bei der Betrachtung des WRV festgestellt wurde. Darüber hinaus ist erkennbar, dass der Einfluss der NaCl Zugabe in diesem Fall etwas höher ist, weil die Kurven etwas flacher verlaufen als bei unverhorntem Faserstoff. Die IWWS beträgt in dieser Versuchsreihe bei 30 % Trockengehalt ohne NaCl 1,22 Nm/g und fällt bei Zugabe der maximalen Salzmenge auf 0,36 Nm/g.

Die Werte für geringere Entwässerungswiderstände verhalten sich ebenfalls vergleichbar.

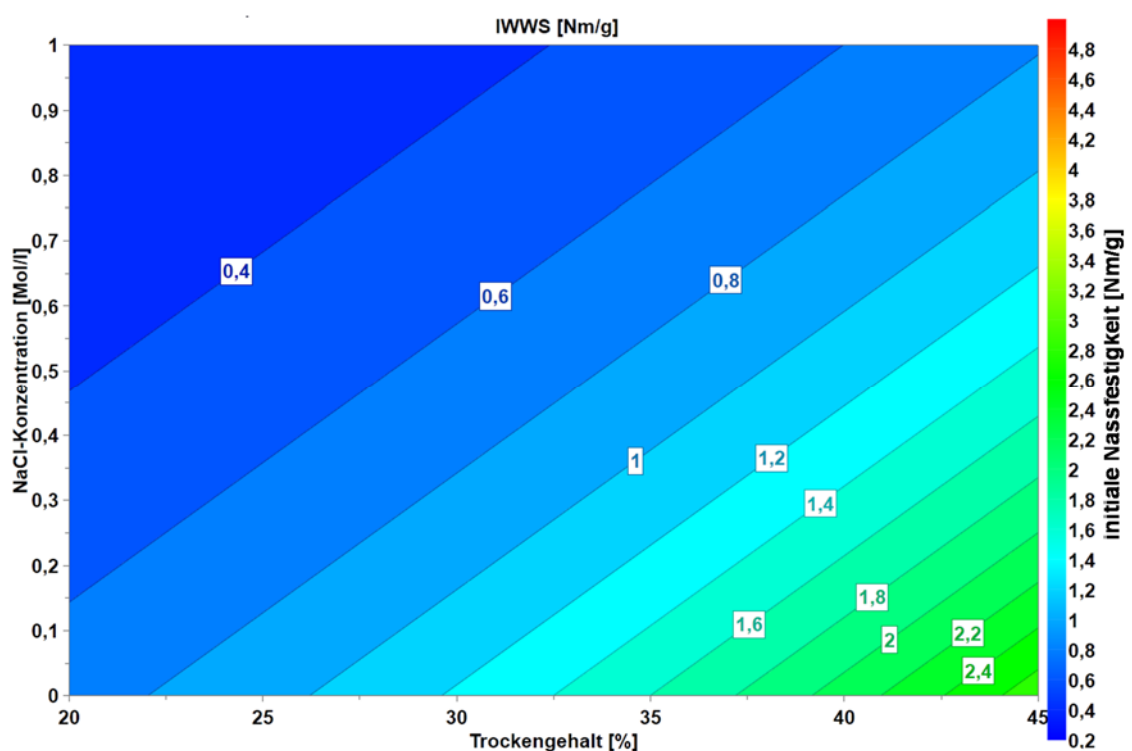


Abb. 48: IWWS vs. NaCl-Konzentration und Trockengehalt bei SR 30, verhornter Faserstoff

### 5.2.3.1.3 Fazit zur Gewichtung des Einflusses von NaCl

Abb. 49 zeigt die nach Formel 8 berechneten Effekte für den Versuchsraum bei verhorntem Faserstoff in Abhängigkeit von ausgewählten Trockengehalten. Die erwartete Verbesserung der IWWS durch die Erhöhung des Entwässerungswiderstands ist über alle Trockengehalte zu erkennen. Es wird darüber hinaus deutlich, dass die erfolgte NaCl Zugabe in etwa in gleichem Maße die IWWS reduziert. Daraus lässt sich ableiten, dass ein steigender Entwässerungswiderstand das Faser-Wasser-Gel verbessert (Abb. 46) und damit die Bindung zwischen den Fasern während der Entwässerung wesentlich besser erfolgt. Die zugefügten Ionen des im Wasser gelösten NaCl bewirken das Gegenteil: Das Faser-Wasser-Gel wird erheblich beeinträchtigt und die Ausbildung der Zwischenfaserbindungen dadurch signifikant verringert.

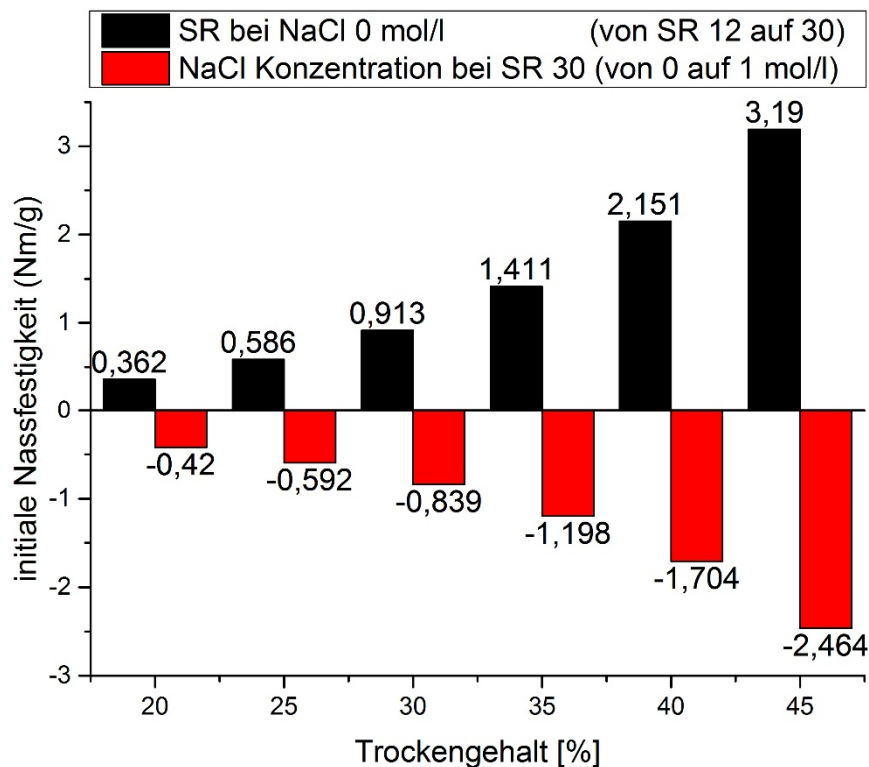


Abb. 49: Effekte des Entwässerungswiderstands und der NaCl Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten

### 5.2.3.2 **Gewichtung des Einflusses von CaCl<sub>2</sub>**

Die folgenden Versuche zeigen, wie groß der Einfluss der Zugabe von CaCl<sub>2</sub> auf die IWWS ist. Das Salz besitzt zwei einwertige Anionen und ein zweiwertiges Kation. Diese Arbeiten werden in Anlehnung an die Arbeiten von Lindström und Scallan durchgeführt, um den Einfluss eines zweiwertigen Kations auf die IWWS zu zeigen (Lindström 1980; Scallan und Grignon 1979). Es wird der Frage nachgegangen, wie groß die Veränderung im Quellungsverhalten und des Faser-Wasser-Gels durch



eine auf diese Weise nachgestellte Wasserhärte ist, und wie stark sich diese auf die IWWS auswirkt. Die Wasserhärte ist in vielen Fällen der Papierherstellung ein wenig betrachteter Prozessparameter mit großem Einfluss auf die Papierqualität (Jansson et al. 2008). In einigen Projekten wurde die Trockenfestigkeit vom Papier überprüft, jedoch nicht der Einfluss auf die Produktivität der Papierherstellung (Brüning 2001; Brüning 2002; Hutter et al. 2005; Le 2002; Le et al. 1998).

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit NaCl wurde für diese Versuche eine geringere Menge an  $\text{CaCl}_2$  zugesetzt. Die Orientierung für die Einsatzmenge entstammt der Papierindustrie, die bei einer Feinpapierproduktion mit ähnlichen Mengen arbeitet. Zugewetzt wurde bis zu 10,79 mMol/l  $\text{CaCl}_2$ , das entspricht einer Wasserhärte von ca. 60 °dH.

Die Faserstoffe 2 und 4 wurden wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben aufbereitet. Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 6 zu entnehmen.

#### 5.2.3.2.1 Wasserrückhaltevermögen

##### 5.2.3.2.1.1 *Unverhornte Faserstoffmischung*

Abb. 50 zeigt das WRV in Abhängigkeit vom Entwässerungswiderstand und der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration bei einer unverhornten Faserstoffmischung. Durch den Entwässerungswiderstand wird das WRV wie erwartet deutlich erhöht. Die Steigerung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von 0 auf 10,79 mMol/l bewirkt hingegen ein geringeres WRV in dieser Faserstoffmischung. Beispielsweise wird bei einem Entwässerungswiderstand von SR 22 durch die  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe das WRV von 174 % auf 156 % verringert.

##### 5.2.3.2.1.2 *Verhornte Faserstoffmischung*

Die verhornte Faserstoffmischung (Abb. 51) zeigt ein geringeres Niveau des WRV. Die Trocknung des Faserstoffs bei 105°C bewirkt eine irreversible Veränderung der Fasern und damit ein insgesamt geringeres WRV. Dementsprechend fällt die Reaktion der Fasern gegenüber der  $\text{CaCl}_2$  Zugabe geringer aus, als beim unverhornten Faserstoff (Kapitel 5.2.1). Bei einem Entwässerungswiderstand von SR 22 sinkt der WRV-Wert bei  $\text{CaCl}_2$  Zugabe von 120 % auf 114 %.

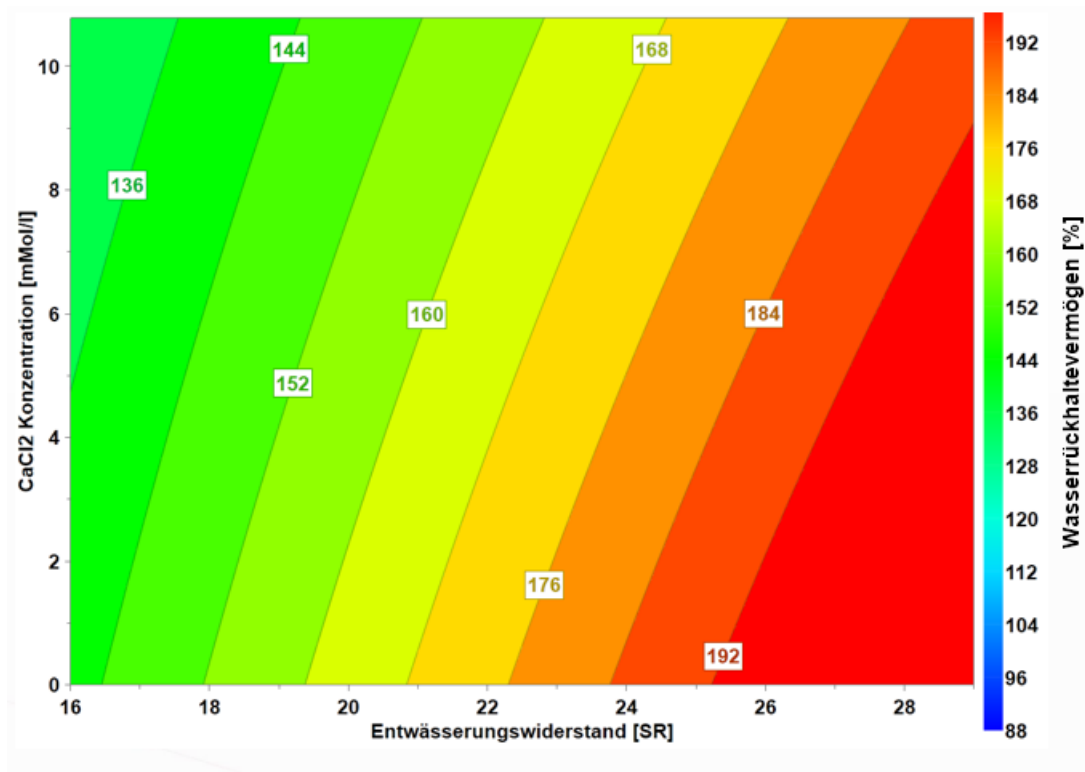


Abb. 50: WRV in Abhängigkeit der CaCl<sub>2</sub>-Zugabe und des Entwässerungswiderstands, unverhornte Faserstoffmischung

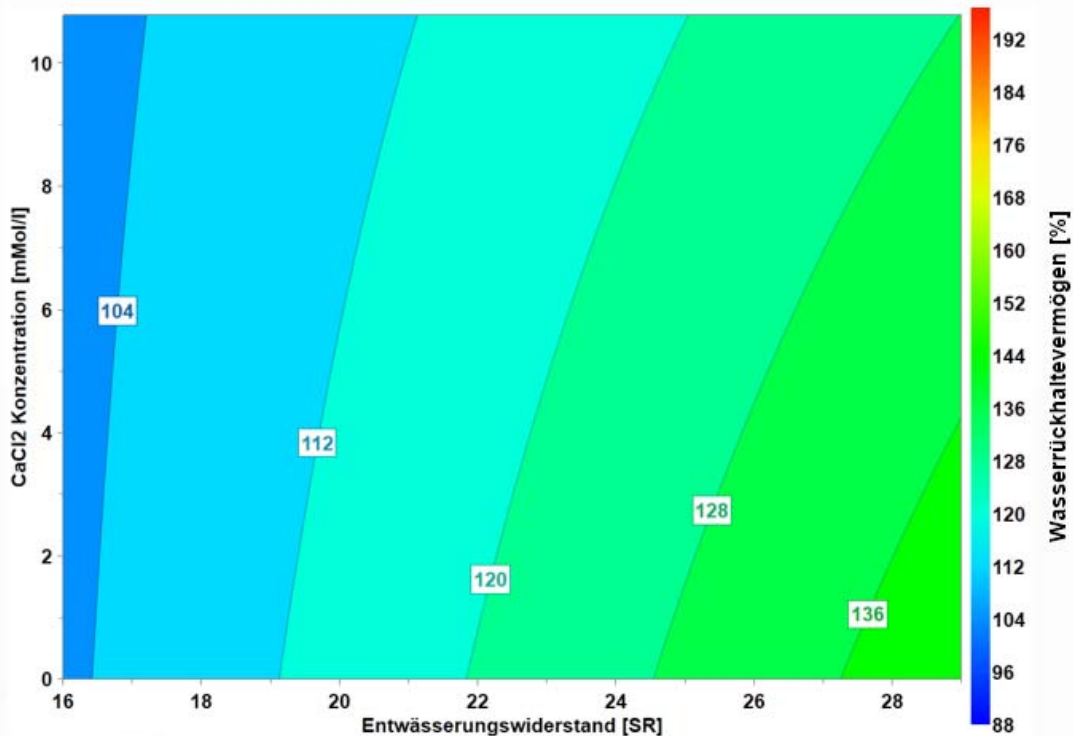


Abb. 51: WRV in Abhängigkeit der CaCl<sub>2</sub>-Zugabe und des Entwässerungswiderstands, verhornte Faserstoffmischung

### 5.2.3.2.2 Initiale Nassfestigkeit

#### 5.2.3.2.2.1 *Unverhornte Faserstoffmischung*

Abb. 52 zeigt die Abhängigkeit der IWWS von der  $\text{CaCl}_2$  Konzentration und dem Trockengehalt bei einem Entwässerungswiderstand von SR 16 bei unverhornter Faserstoffmischung. Mit zunehmendem  $\text{CaCl}_2$ -Gehalt im Wasser wird die IWWS deutlich verringert, während der Trockengehalt erwartungsgemäß die IWWS steigert. Der Zusammenhang zwischen der zugegebenen  $\text{CaCl}_2$  Menge und dem Abfall der Festigkeit ist über die gesamten betrachteten Trockengehalte zu erkennen. Beispielsweise fällt die IWWS bei einem Trockengehalt von 35 % von 0,63 Nm/g auf 0,21 Nm/g.

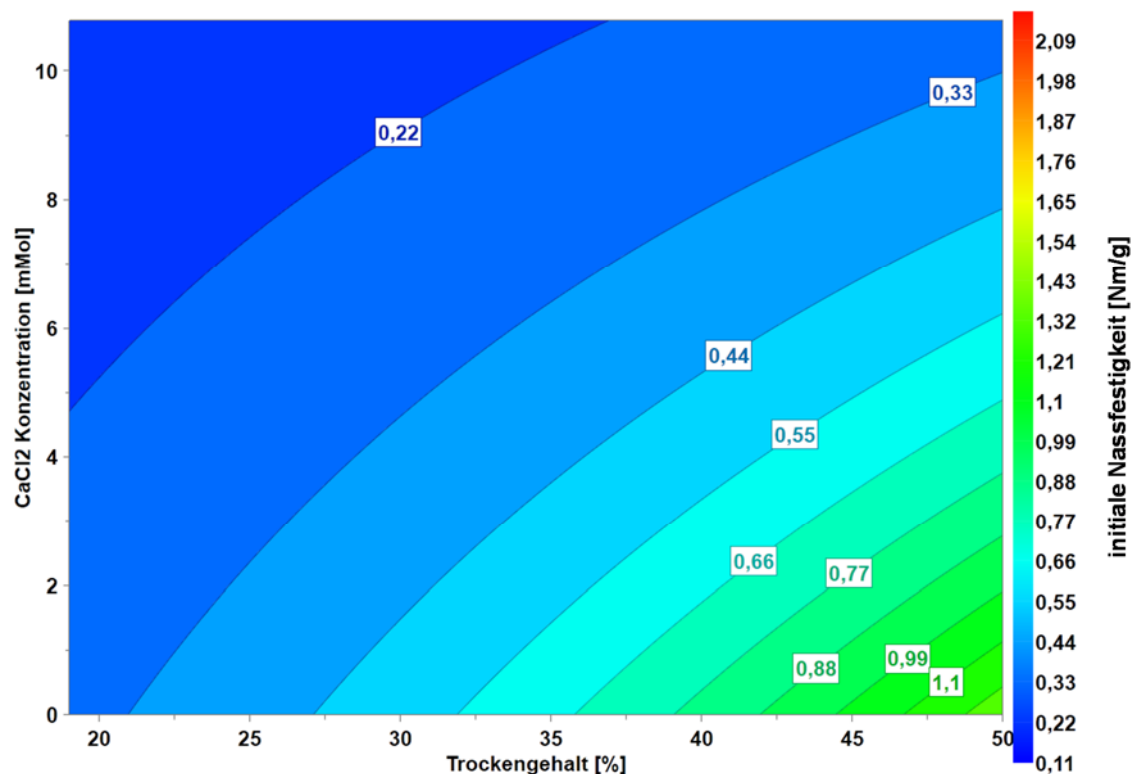


Abb. 52: IWWS vs.  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration und Trockengehalt bei SR 16, unverhornter Faserstoff

#### 5.2.3.2.2.2 *Verhornte Faserstoffmischung*

Abb. 53 zeigt die obige Abhängigkeit bei dem gleichen, jedoch verhornten Faserstoff. Im Vergleich zur Abb. 52 fällt auf, dass insgesamt das Niveau der IWWS geringer ist als beim unverhornten Faserstoff. Darüber hinaus ist erkennbar, dass der Einfluss der  $\text{CaCl}_2$  Zugabe in diesem Fall etwas geringer ist, denn die Kurven verlaufen etwas flacher als bei unverhorntem Faserstoff. Die IWWS beträgt in dieser Versuchsreihe bei 35 % Trockengehalt ohne  $\text{CaCl}_2$  0,48 Nm/g und fällt bei Zugabe der maximalen Salzmenge auf 0,28 Nm/g.

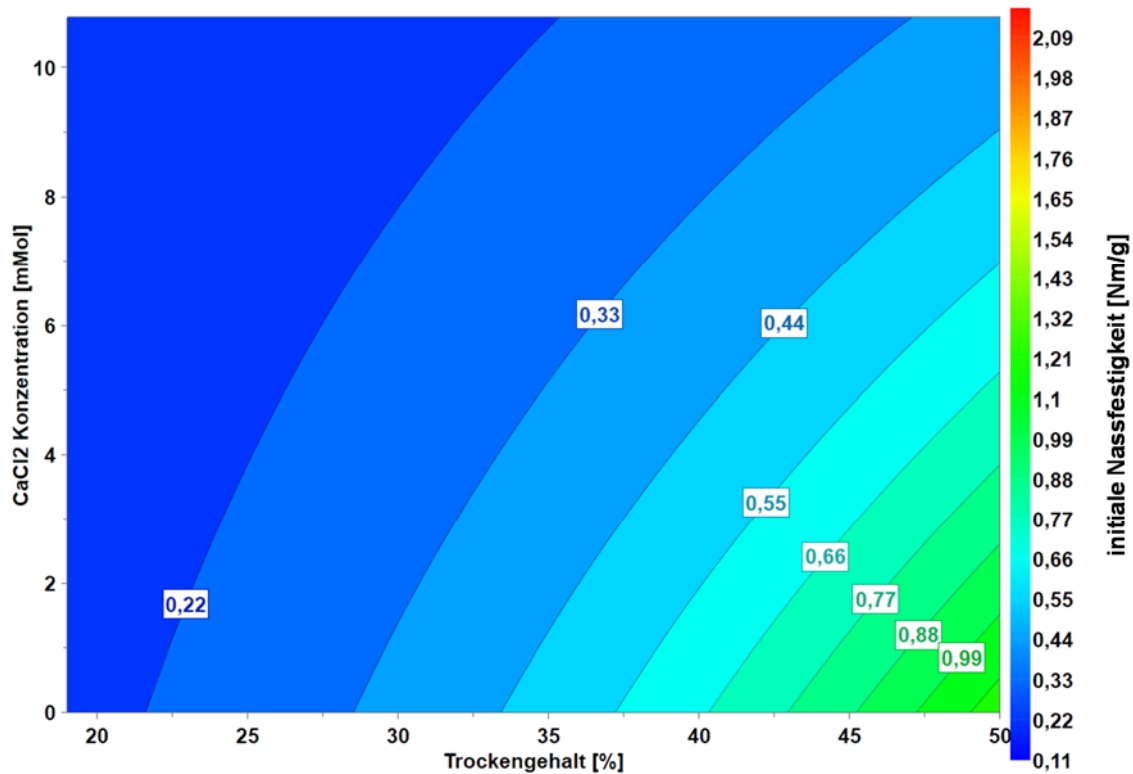


Abb. 53: IWWS vs.  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration und Trockengehalt bei SR 16, verhornter Faserstoff

#### 5.2.3.2.3 Fazit zur Gewichtung des Einflusses $\text{CaCl}_2$

Abb. 54 zeigt die nach Formel 8 berechneten Effekte für den hier geprüften Versuchsraum bei verhorntem Faserstoff in Abhängigkeit von ausgewählten Trockengehalten. Die Verbesserung der IWWS durch die Erhöhung des Entwässerungswiderstands ist auch hier über alle Trockengehalte zu erkennen. Darüber hinaus wird deutlich, dass die  $\text{CaCl}_2$  Konzentration bis zu einem Trockengehalt von ca. 30 % zu einem ähnlichen Betrag die IWWS reduziert, wie der Entwässerungswiderstand die IWWS erhöht. Ab einem Trockengehalt von > 30 % kippt dieses Verhältnis und die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  bewirkt eine größere Verringerung der IWWS als die Mahlung in diesem Fall ausgleichen kann.

Abb. 55 zeigt den Einfluss des Entwässerungswiderstands und der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  in einer vektoriellen Darstellung bei 20 % Trockengehalt. Deutlich zu erkennen ist die Steigerung des IWWS durch die Mahlung und der Abfall der IWWS durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$ .

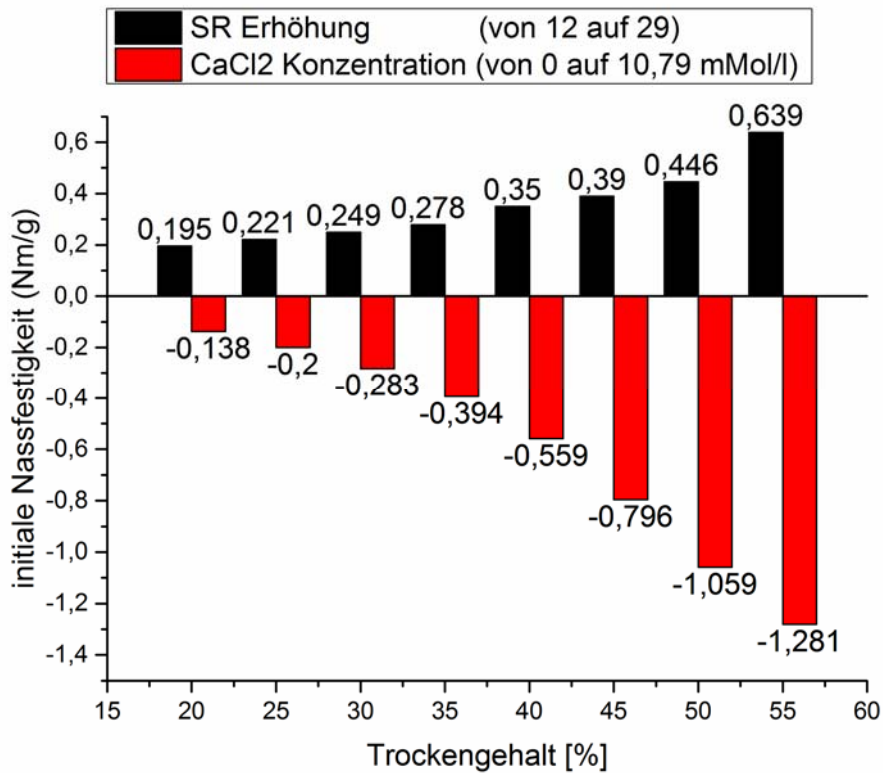


Abb. 54: Effekte des Entwässerungswiderstands und der CaCl<sub>2</sub>-Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten

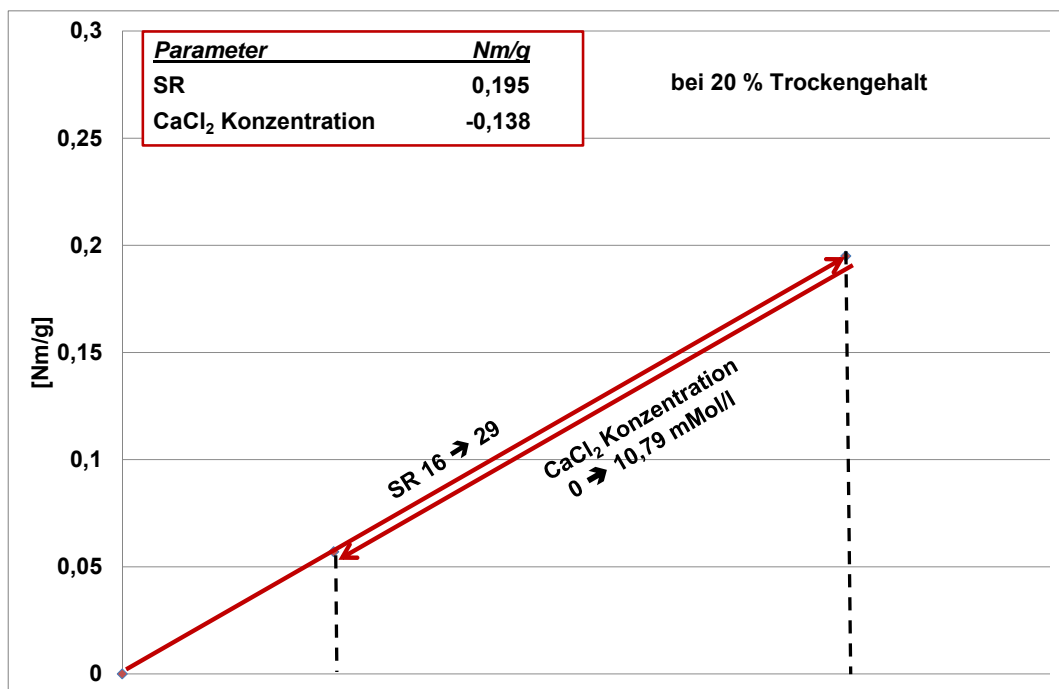


Abb. 55: Vektorielle Darstellung der Effekte des Entwässerungswiderstands und der CaCl<sub>2</sub>-Konzentration auf die IWWS bei 20 % Trockengehalt

### 5.2.3.3 Gewichtung des Einflusses von $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Die folgende Auswertung zeigt, welchen Einfluss die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf die IWWS hat.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  besitzt ein zweiwertiges Anion und ein einwertiges Kation. In den Arbeiten von Lindström wurde gezeigt, dass die Trockenfestigkeit unter Zugabe von  $\text{NaCl}$  zurückgeht (Lindström 1980). In wie weit das Ergebnis durch ein zweiwertiges Anion beeinflusst wird und welche Auswirkungen dies auf die IWWS hat, wurde in seinen Arbeiten nicht untersucht.

Zunächst werden die Ergebnisse des WRVs dargestellt und diskutiert. Dabei soll offen gelegt werden, ob das Salz mit dem zweiwertigen Anion ebenfalls eine Störung des Faser-Wasser-Gels zeigt. In den Graphiken zur IWWS wird anschließend dargelegt, ob und mit welcher Gewichtung gegenüber der Trockengehaltsveränderung sich dieses Phänomen auf die Festigkeit des nassen Blattes auswirkt. Die Faserstoffe 2 und 4 wurden wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben aufbereitet. Die Einzelwerte für diese Auswertung sind Anhang 4 zu entnehmen.

#### 5.2.3.3.1 Wasserrückhaltevermögen

##### 5.2.3.3.1.1 *Unverhornte Faserstoffmischung*

In Abb. 56 ist das WRV in Abhängigkeit vom Entwässerungswiderstand des unverhornten Faserstoffs und der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentration dargestellt.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde bis zu einer maximalen Dosierung von 0,5 Mol/l zugegeben, der Entwässerungswiderstand wurde von SR 16 bis SR 29 variiert. Durch den steigenden Mahlungszustand wird das WRV erwartungsgemäß erhöht. Die Steigerung der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Konzentration von 0 auf 0,5 Mol/l bewirkt hingegen ein geringeres WRV in dieser Faserstoffmischung. Bei einem Entwässerungswiderstand von SR 22 verringert sich das WRV durch die Zugabe von 0,5 Mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von 161 % auf 150 %. Die Zugabe von 0,5 Mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bewirkt eine Veränderung der Leitfähigkeit von 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf  $\sim 63000 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

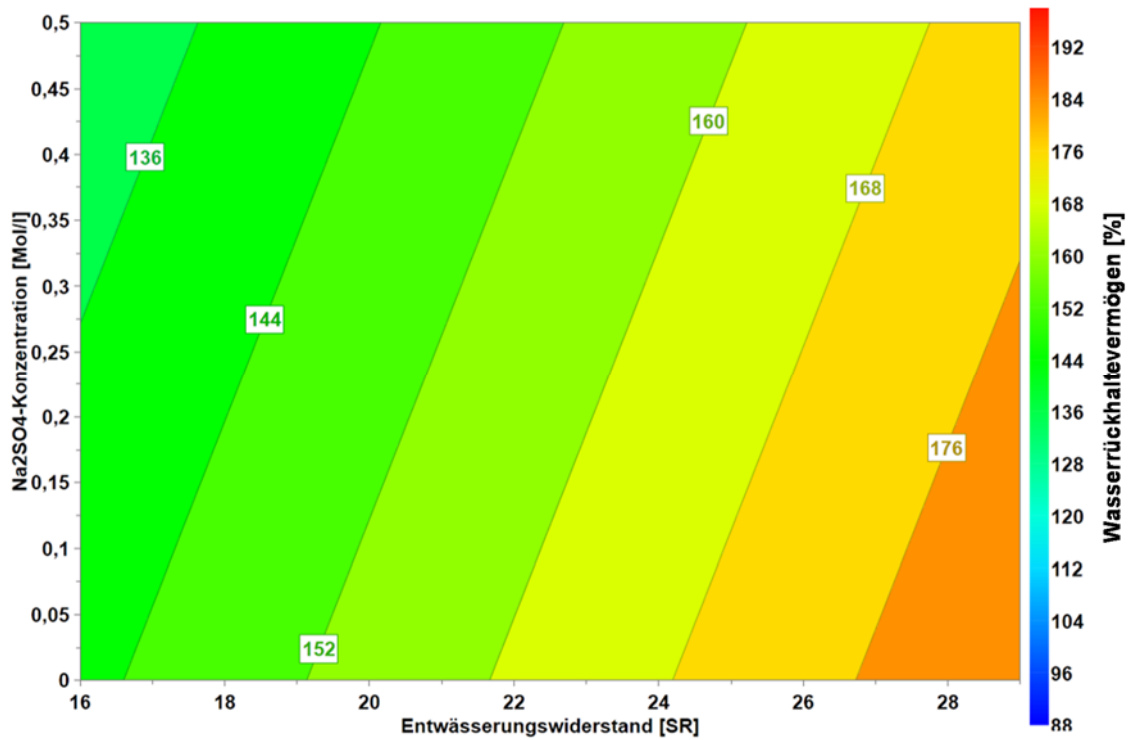


Abb. 56: WRV in Abhängigkeit der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zugabe und des SR, unverhornter Faserstoffmischung

#### 5.2.3.3.1.2 Verhornte Faserstoffmischung

Abb. 57 zeigt die Veränderungen des WRV durch den Entwässerungswiderstand und der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zugabe bei verhorntem Faserstoff. Zunächst ist ein insgesamt wesentlich geringeres WRV durch die Verhornung festzustellen. Die Veränderung im WRV durch die beiden variierten Parameter liegt jedoch in der gleichen Größenordnung wie beim unverhornten Faserstoff. Das WRV wird bei einem Entwässerungswiderstand von SR 22 durch die Zugabe von 0,5 Mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  um 11% (von 120% auf 109%) abgesenkt. Wie in Abb. 56 liegt auch hier ein lineares Verhalten vor.

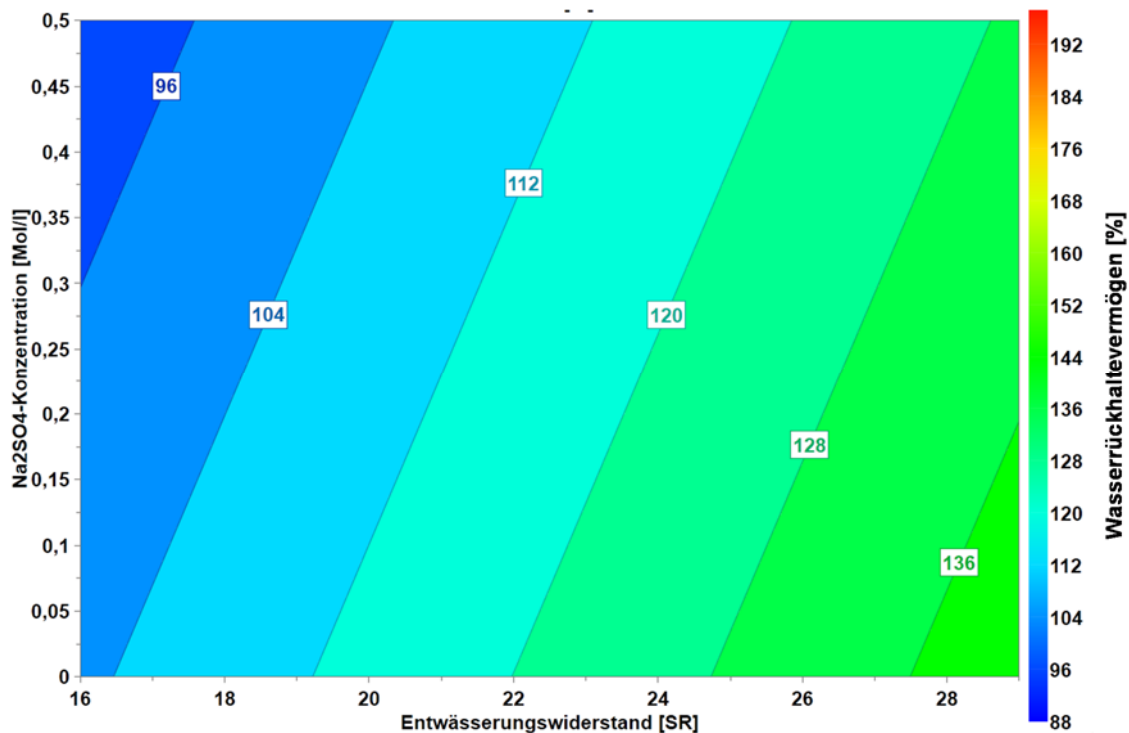


Abb. 57: WRV in Abhängigkeit der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe und des SR, verhornter Faserstoffmischung

### 5.2.3.3.2 Initiale Nassfestigkeit

#### 5.2.3.3.2.1 Unverhornter Faserstoff

Abb. 58 zeigt die Abhängigkeit der IWWS von der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und dem Trockengehalt bei einem Entwässerungswiderstand von SR 29. Mit zunehmendem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt im Wasser wird die IWWS verringert, während der Trockengehalt erwartungsgemäß die IWWS steigert. Der annähernd lineare Zusammenhang zwischen der zugegebenen Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Menge und dem Abfall der Festigkeit ist über den gesamten Bereich der betrachteten Trockengehalte zu erkennen. Die IWWS fällt beispielsweise bei einem Trockengehalt von 30 % von 0,78 Nm/g auf 0,54 Nm/g.

Die Untersuchung wurde auch bei geringeren SR durchgeführt. Diese Auswertungen zeigen ein vergleichbares Bild.

#### 5.2.3.3.2.2 Verhornter Faserstoff

Abb. 59 sind die Bedingungen wie für Abb. 58 eingestellt, nur dass mit verhorntem Faserstoff gearbeitet wurde. Die Verhornung als solche fällt bei dieser Auswertung nur sehr wenig ins Gewicht. Auch in dieser Graphik wird der Abfall der IWWS durch die Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutlich.

Bei einem Trockengehalt von 30 % verringert sich die IWWS von 0,69 Nm/g auf 0,50 Nm/g.

Die Untersuchungen bei geringeren Entwässerungswiderständen zeigen ein vergleichbares Bild.



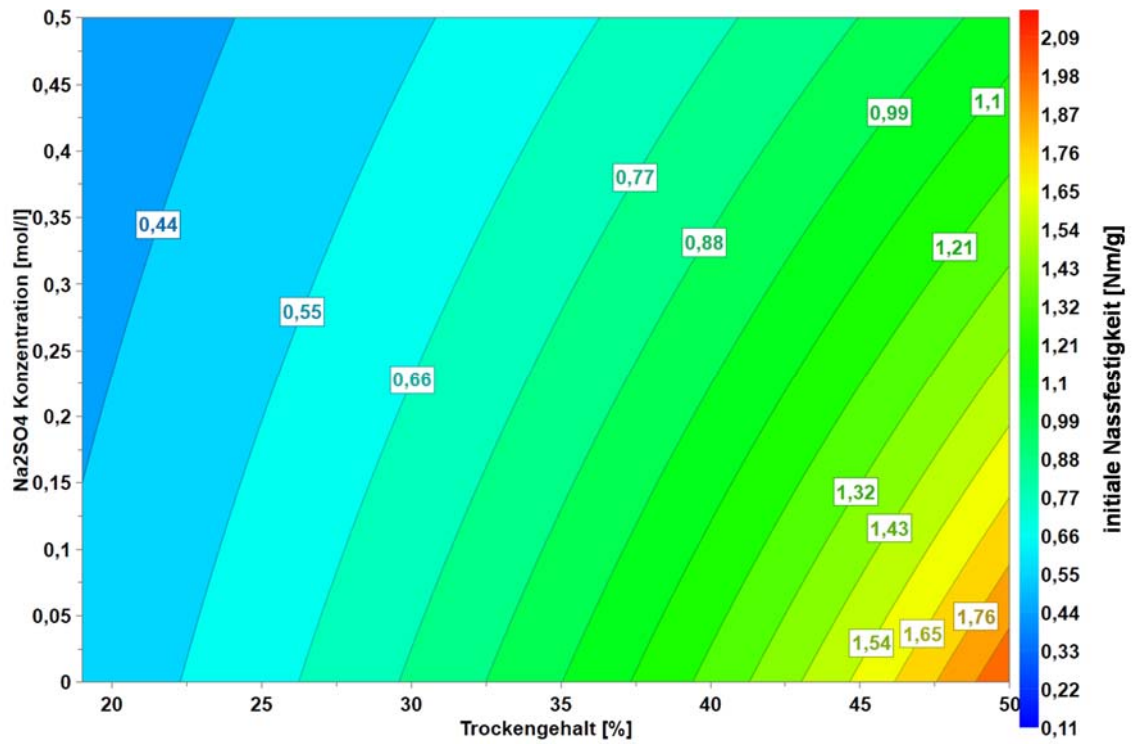


Abb. 58: IWWS vs. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und Trockengehalt bei SR 29, unverhorntem Faserstoff

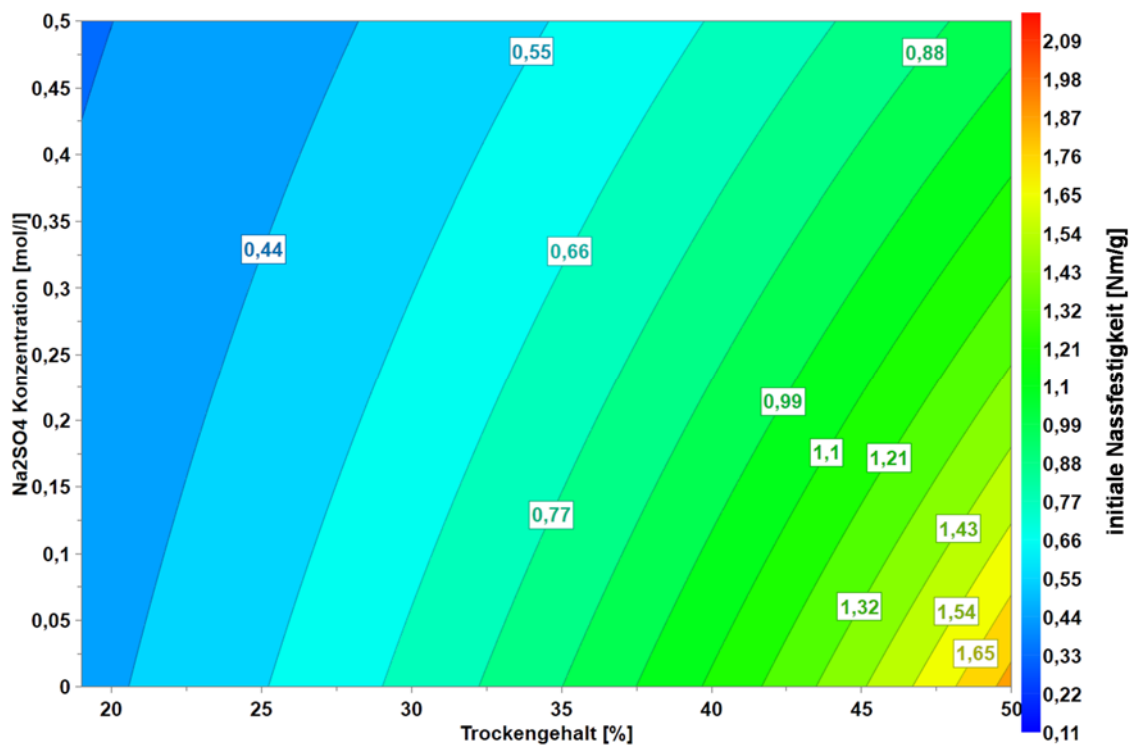


Abb. 59: IWWS vs. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration und Trockengehalt bei SR 29, verhornter Faserstoff

### 5.2.3.3.3 Fazit zur Gewichtung des Einflusses von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Abb. 60 zeigt die nach Formel 8 berechneten Effekte im Versuchsraum bei unverhorntem Faserstoff in Abhängigkeit von ausgewählten Trockengehalten. Eine Erhöhung der IWWS durch die Mahlung, gemessen als Entwässerungswiderstand, ist über alle Trockengehalte zu erkennen. Die Steigerung fällt jedoch aufgrund des hohen Anteils an Kurzfasern verhältnismäßig gering aus. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen über alle Trockengehalte hinweg negativen Einfluss auf den IWWS ausübt. Das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beeinflusst, wie beim WRV gezeigt, das Faser-Wasser-Gel und damit entscheidend auch die Möglichkeit der Annäherung der Fasern und Fibrillen zueinander. Die Ausbildung der Zwischenfaserbindungen wird dadurch signifikant verringert.

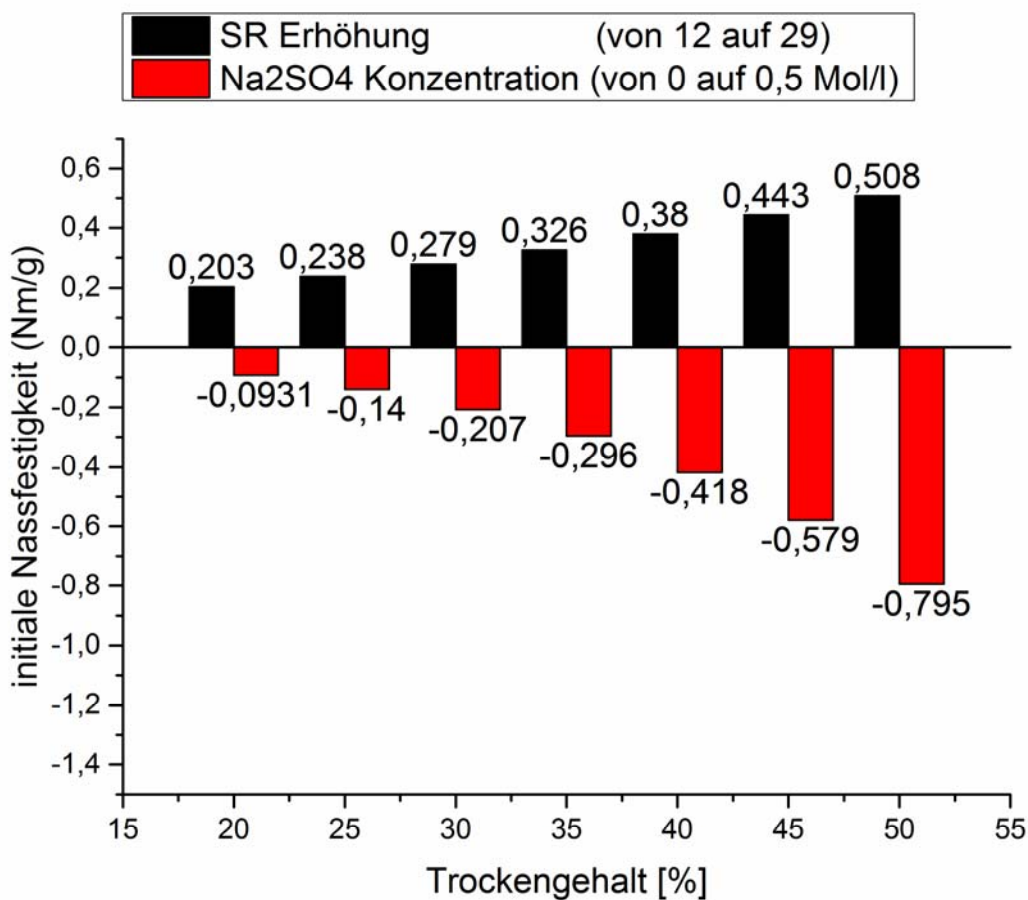


Abb. 60: Effekte des Entwässerungswiderstands und der Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten

### 5.2.3.4 Gewichtung des Einflusses von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei geringer Einsatzmenge

Dieser Versuch wurde, in Abweichung zum vorangegangenen Versuch, mit einer anderen Faserstoffmischung und geringerer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration auf einer Versuchspapiermaschine gefahren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der benötigten Wassermengen im System nicht mit deionisiertem Wasser, sondern mit Münchner Leitungswasser (SWM 2013), dem das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben

wurde, gearbeitet werden musste. Zudem wurde eingedickter Faserstoff einer Papierfabrik genutzt, der ebenfalls zusätzliche Leitfähigkeit ins System eingebracht hat. Der Startpunkt der Leitfähigkeit war demnach bei ca. 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und wurde durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Zugabe auf 3300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erhöht. Zum Vergleich: Die Zugabe von 0,015 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in deionisiertem Wasser entsprechen ca. 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Das Münchner Leitungswasser hat in der Regel eine Leitfähigkeit von 450  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bis 620  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei 25°C. Die Faserstoffe 3 und 5 wurden wie in Kapitel 3.4.3. beschrieben aufbereitet. Die Datenbasis für die Graphiken ist im Anhang 5 zusammengestellt.

#### 5.2.3.4.1 Trockengehalt nach Presse

Die Trockengehalte nach der Presse bei unterschiedlichen Pressdrücken zeigen, ähnlich wie das WRV, das Wasserbindevermögen der Fasern und des Fasernetzwerks an. Je höher das WRV, desto schwieriger ist es, das Faserfließ zu entwässern. Dementsprechend ist der Trockengehalt bei einem bestimmten Pressdruck niedriger, je höher das WRV ist.

Abb. 61 zeigt die Ergebnisse der Versuche auf den Trockengehalt nach der Presse. Folgende Randbedingungen wurden bei diesen Versuchen eingestellt:

- Zellstoffanteil 15 %,
- Ascheanteil 25 % und
- pH-Wert 8,9.

Durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde die Leitfähigkeit von 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf 3300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erhöht. Das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bewirkt über den gesamten Versuchsraum eine geringere Entwässerung der Fasern. Der Trockengehalt bei einem Pressdruck von 1,6 bar fällt von 40,5 % bei einer Leitfähigkeit von 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf 39,0 % bei einer Leitfähigkeit von 3300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die  $\text{Na}^+$ -Ionen bewirken in geringen Konzentrationen einen Osmoseeffekt des Faserstoffs (Grignon und Scallan 1980; Lindström 1980). Damit wird das Wasserbindevermögen der Fasern leicht erhöht, so dass bei gleichem Pressdruck ein geringerer Trockengehalt erreicht wird.

Der Pressdruck hat im gesamten Versuchsraum eine positive Wirkung auf den Trockengehalt.

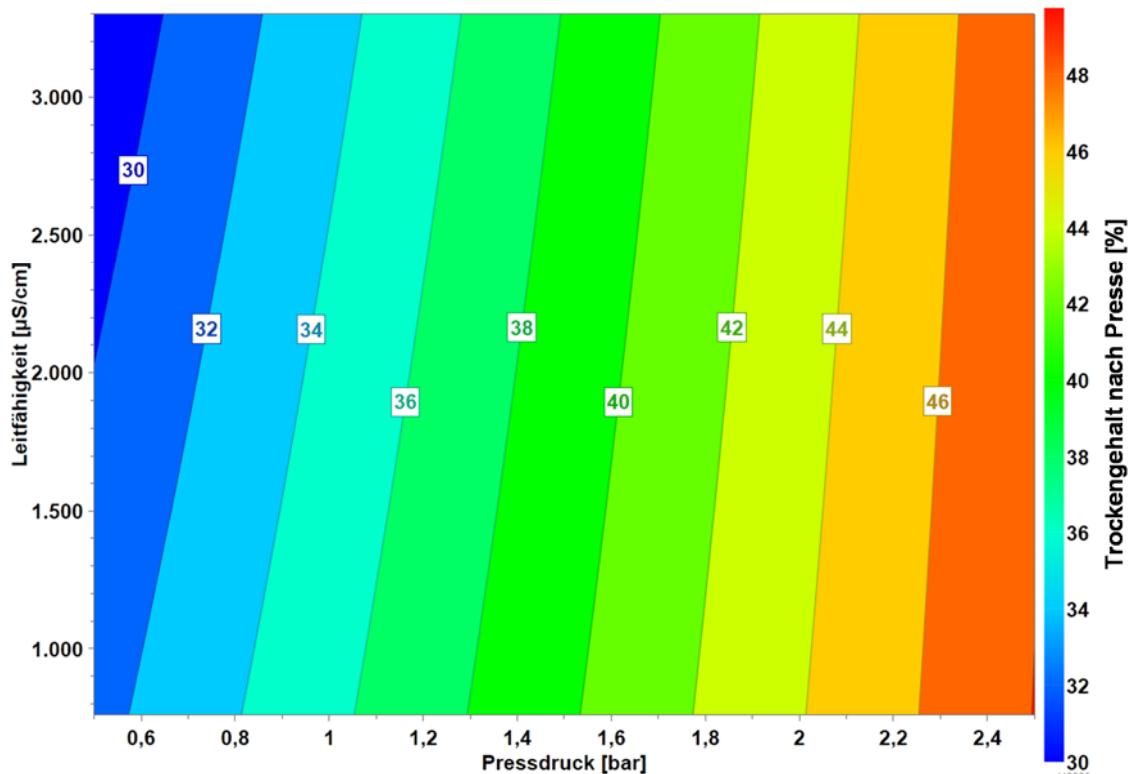


Abb. 61: Einfluss von Leitfähigkeit und Pressdruck auf den Trockengehalt nach der Presse

#### 5.2.3.4.2 Initiale Nassfestigkeit

Geringe Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lassen den Faserstoff leichter quellen (Abb. 61) und bewirken damit eine leichte Festigkeitssteigerung. Der bessere Quellgrad zeigt sich ebenfalls im leicht besseren initialen IWWS. Dieser kann durch die Zugabe von geringen Mengen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von 1,80 Nm/g bei 45% Trockengehalt und einer Leitfähigkeit von 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf einen Wert von 1,95 Nm/g bei 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  gesteigert werden. Ähnliche Verbesserungen wurden bei früheren Untersuchungen auch für verschiedene Festigkeitsparameter für trockenes Papier gefunden (Scallan und Grignon 1979), wobei sich die Versuchsanordnungen zwischen den Versuchen hier und denen von Scallan und Grignon im Punkt der Laborblattbildung und Wasserqualität unterscheiden.

#### 5.2.3.4.3 Fazit zur Gewichtung des Einflusses von $\text{Na}_2\text{SO}_4$ bei geringen Einsatzmengen

Abb. 63 zeigt die Veränderungen des IWWS durch die Erhöhung der Leitfähigkeit mittels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei steigendem Trockengehalt. Über alle dargestellten Trockengehalte sorgt die verbesserte Quellung des Faserstoffs für eine gering bessere IWWS.

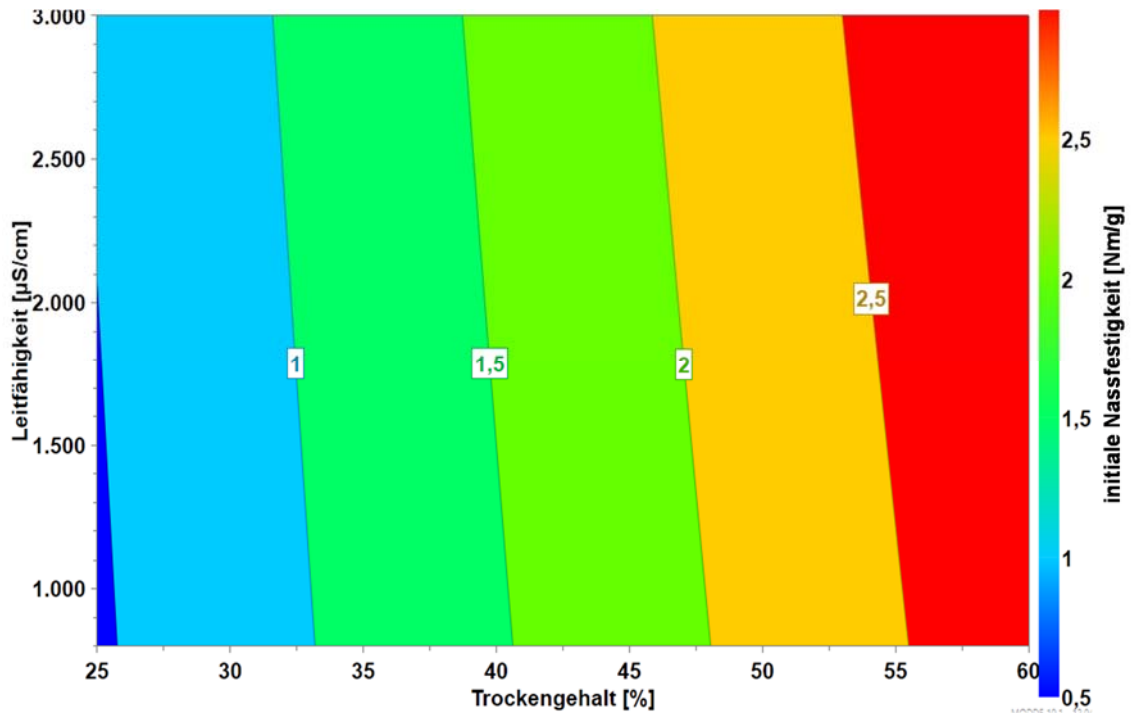


Abb. 62: Einfluss der Leitfähigkeit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und des Trockengehalts auf die IWWS

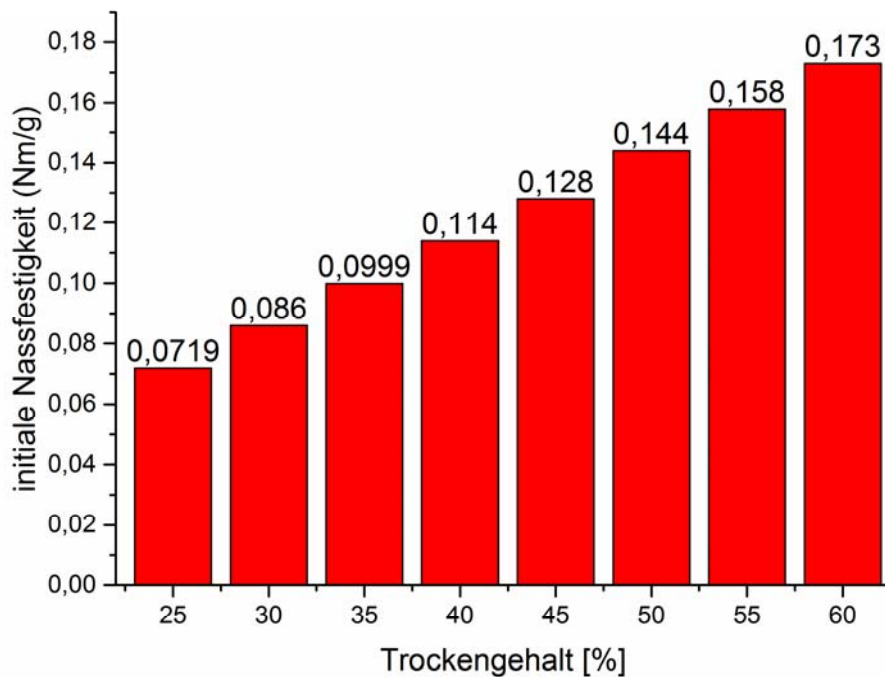


Abb. 63: Effekte der Leitfähigkeitssteigerung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  von  $800 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf  $3000 \mu\text{S}/\text{cm}$ , bei pH 8,9; Asche 25 %

### 5.2.3.5 Wechselwirkung zwischen Faserstoffanteil und Leitfähigkeit

Die statistische Versuchsplanung und Auswertung bietet die Möglichkeit, Wechselwirkungen zwischen einzelnen variierten Parametern und deren Wirkung auf die entsprechende Messgröße herauszuarbeiten. Diese Möglichkeit wurde in den folgenden Versuchen genutzt, um die beiden Parameter Langfaserzellstoffanteil sowie Leitfähigkeit und deren Wirkung auf die IWWS bei unterschiedlichen Trockengehalten zu zeigen.

Die IWWS wird, wie im Kapitel 2 beschrieben, bei unterschiedlichen Trockengehalten von verschiedenen Mechanismen bestimmt. Dies muss berücksichtigt werden, wenn die IWWS an verschiedenen freien Zügen mit variierendem Trockengehalt optimiert werden muss.

Die Versuche zur Einstellung der Faserquellung zeigten bislang über alle Trockengehalte hinweg einen gleichen Trend, bei verbesserter Quellung eine Steigerung der IWWS bei konstantem Trockengehalt. Im vorliegenden Versuch kann gezeigt werden, dass es durchaus Nulldurchgänge bei der Variation von Parametern gibt, die die unterschiedlichen Mechanismen bei steigendem Trockengehalt zeigen.

Zu diesem Zweck wurden folgende Einstellungen an der Versuchspapiermaschine variiert:

- 10 % bis 20 % gemahlener Langfaserstoff (Faserstoff 3), Basisfaserstoff Holzschliff (Faserstoff 5).
- 20 % bis 35 % Füllstoffmischung (Asche).
- 0,5 bis 2,5 bar Pressdruck.
- 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bis 3300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  Leitfähigkeit; eingestellt mittels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Zugabe.

#### 5.2.3.5.1 Trockengehalt nach Presse

Der Einfluss beider variierten Parameter auf den Trockengehalt nach der Presse, ähnlich dem WRV, wird in Abb. 64 dargestellt.

Der steigende Zellstoffanteil hat bei dieser Versuchsreihe in jedem Fall eine Steigerung des Trockengehalts zur Folge. Dies ist in der bereits einmaligen Verhornung des handelsüblichen Langfaserstoffs begründet. Der Holzschliff wurde für diesen Versuch direkt aus der Schleiferei bezogen und war dementsprechend noch unverhornt, mit höherem WRV. Ein höherer Anteil Holzschliff bewirkt demnach eine schlechtere Entwässerung und einen geringeren Trockengehalt nach Pressung.

Die variierte Leitfähigkeit über die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zeigt über die verschiedenen Faserstoffmischungen ein unterschiedliches Verhalten. Bei ca. 14,5 % Langfaseranteil ist ein Wendepunkt zu erkennen. Bei einem geringeren Langfaseranteil bewirkt die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einen leicht steigenden Trockengehalt nach der Presse. In diesem Fall überwiegt der Einfluss des ligninreichen Holzstoffes: Dieser kann aufgrund des verbliebenen Lignins nicht so stark quellen, woraus ein geringeres WRV resultiert. Ist ein größerer Langfaseranteil in der Mischung vorhanden, so wird durch die steigende  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentration die Quellung der Langfaserkomponente verbessert und damit das WRV erhöht. Dieser Effekt ist auch bei anderen eingestellten Pressdrücken deutlich erkennbar.

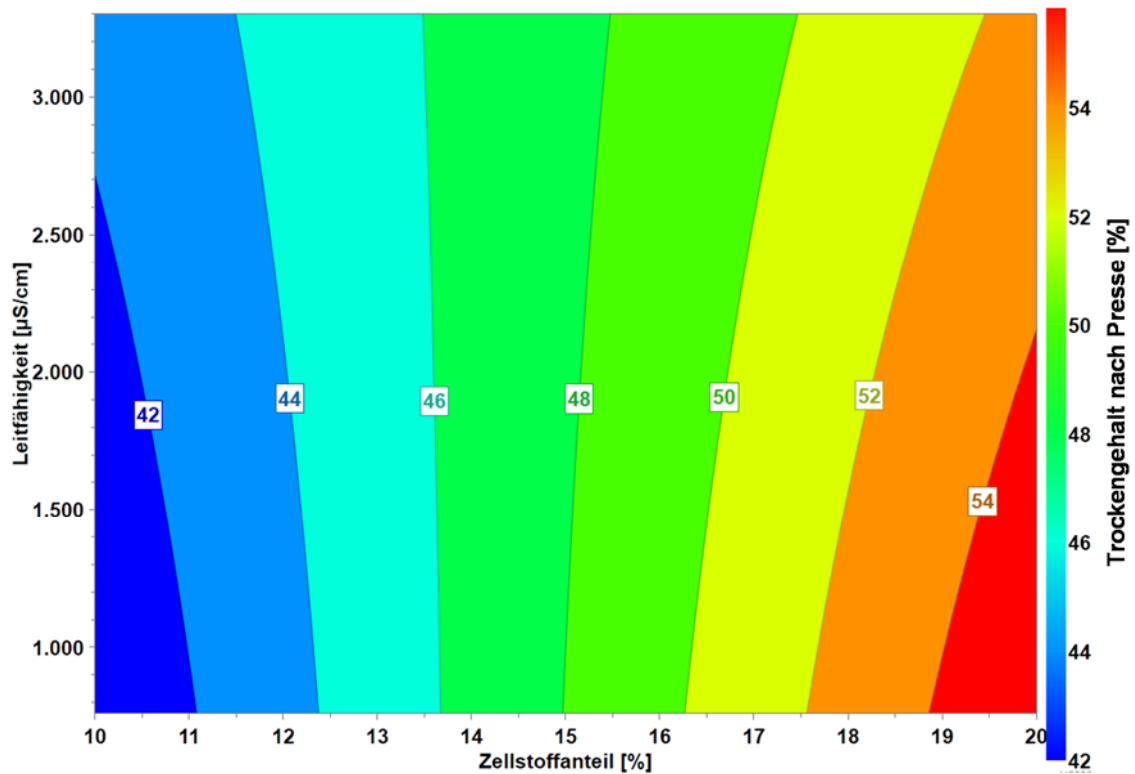


Abb. 64: Trockengehalt nach der Presse mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 2,25 bar Pressdruck, Asche 25 %

#### 5.2.3.5.2 Initiale Nassfestigkeit

Abb. 65 zeigt die Abhängigkeit der IWWS vom Zellstoffanteil und dem Trockengehalt bei 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  Leitfähigkeit. Bis zu einem Trockengehalt von ca. 45 % sinkt die IWWS mit steigendem Zellstoffanteil. Oberhalb dieses Trockengehalts steigt der IWWS mit steigendem Langfaseranteil.

Abb. 66 zeigt die gleichen Abhängigkeiten bei einer Leitfähigkeit von 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei dieser Einstellung steigt die IWWS prinzipiell durch die Zugabe von gemahlenem Langfaserzellstoff, der Wendepunkt wurde wahrscheinlich auf einen niedrigeren Trockengehalt verschoben, da die Steigerung der IWWS mit abnehmendem Trockengehalt ebenfalls abnimmt.

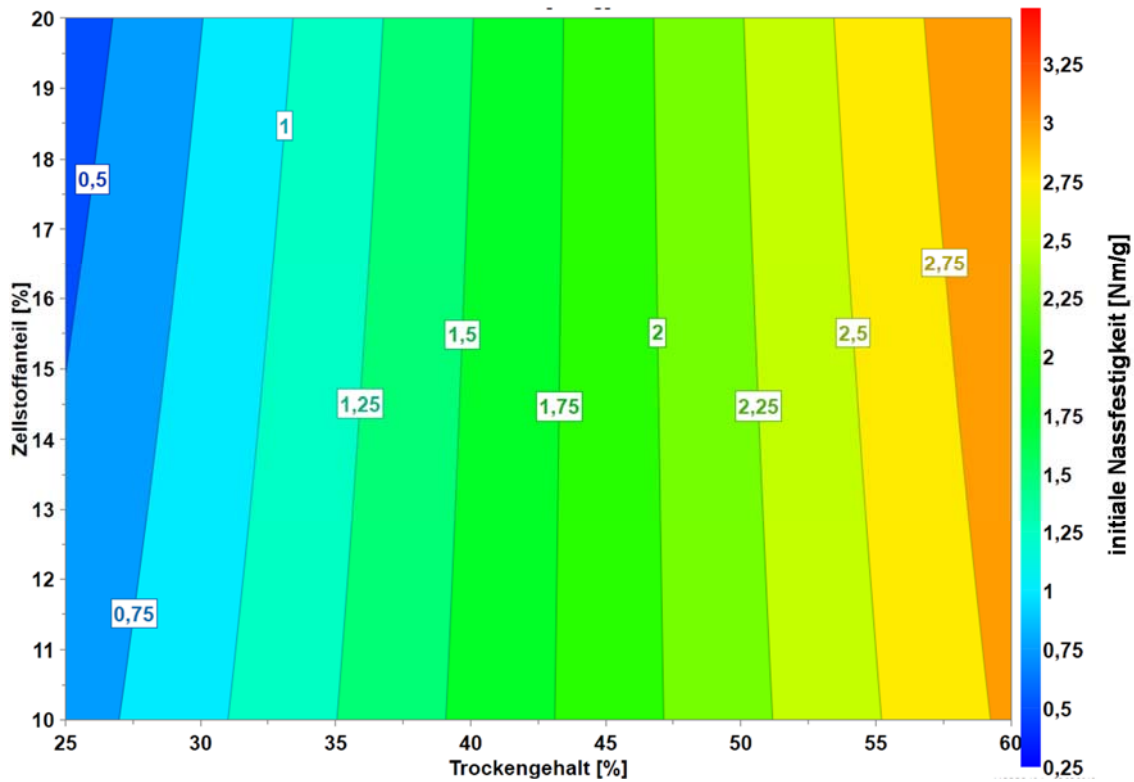


Abb. 65: Einfluss des Zellstoffanteils und des Trockengehalts auf die IWWS bei einer Leitfähigkeit von 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Asche 25 %

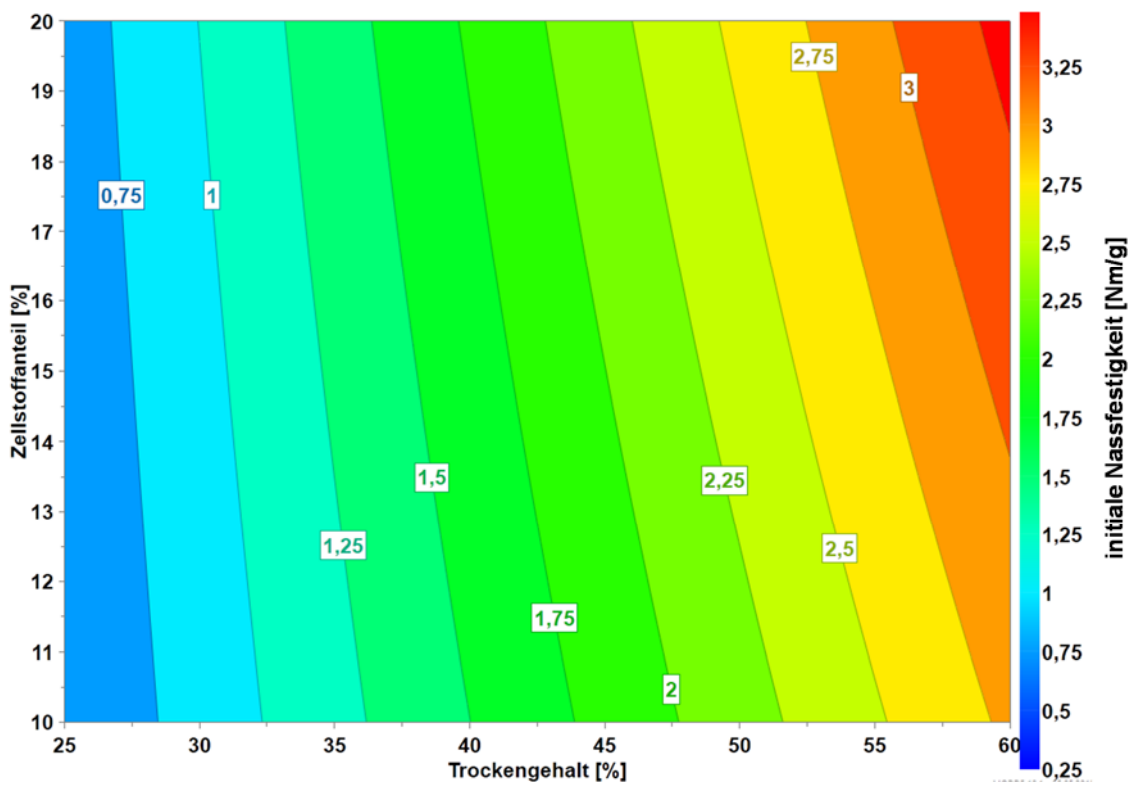


Abb. 66: Einfluss des Zellstoffanteils und des Trockengehalts auf die IWWS bei einer Leitfähigkeit von 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Asche 25 %



### 5.2.3.5.3 Fazit zur Gewichtung der Wechselwirkungen von Faserstoffanteil und Leitfähigkeit

Die Abhängigkeiten der Festigkeitsentwicklung wird in Abb. 67 deutlich. Die aufgetragenen Effekte wurden je Trockengehalt nach Formel 8 berechnet. Bei einer Leitfähigkeit von 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ist der Langfaserzellstoff, wie aus Abb. 64 bekannt, etwas geringer gequollen und können daher beim Trockengehalt  $\leq 35\%$  im Papiergefüge nicht so viele Anknüpfungspunkte über sich annähernde Fibrillen und dadurch entstehende van-der-Waals Bindungen ausbilden. Daher ist die Festigkeit bei geringen Trockengehalten leicht niedriger. Der Langfaserzellstoff bildet im Papiergefüge zu diesem Zeitpunkt noch eine Art Abstandhalter, so dass insgesamt weniger Anknüpfungspunkte entstehen. Bei steigendem Trockengehalt wird das Papiergefüge über Kapillarkräfte und die mechanische Pressung soweit verdichtet, dass die Abstände zwischen den Einzelfasern verringert werden und sich über diese physikalische Annäherung Anknüpfungspunkte ergeben, bei der die Langfaser ihr Potenzial zur Festigkeitssteigerung einbringen kann.

Bei einer Leitfähigkeit von 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bildet sich eine leicht bessere Faserquellung insbesondere des ligninarmen Langfaserzellstoffs aus (Abb. 64). Dies bewirkt eine gute Annäherung der Fasern und Fibrillen aneinander und eine dementsprechend gute Bildung von van-der-Waals Bindungen. Somit zeigt sich eine positive Entwicklung der Festigkeit über alle Trockengehalte.

Diese Darstellung zeigt, dass die Abhängigkeit der Festigkeitsentwicklung stark vom jeweiligen Prozesspunkt aus betrachtet werden muss, um die richtigen Schlüsse für Optimierungen zu ziehen und Veränderungen jeweils auf den Punkt genau zu planen.

Abb. 68 zeigt die gesamten Wirkungen und Wechselwirkungen, die in dieser Versuchsreihe erfasst werden konnten. Es wurden folgende Parameter variiert:

- Anteil gemahlener Langfaserzellstoff (Anteil 10 % bis 20%)
- Anteil Füllstoff (Asche) im Papier (Anteil 20 % bis 35%)
- Leitfähigkeit durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zugabe (800 bis 3000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
- Trockengehalt der Papierproben (25 % bis 60 %)

Der Effekt des Trockengehalts (TG) der Proben ist sehr auffällig. Wie im allgemeinen Teil schon dargestellt, hat dieser Parameter immer den größten Effekt auf die IWWS. Es folgt vom Betrag her die Aschemenge (Asche) im Papier mit einem deutlich negativen Effekt. Die Asche bzw. der Füllstoff selbst besitzt kein Bindevermögen innerhalb der Papierstruktur, weshalb die Festigkeit bei steigender Zugabe sinkt. Die steigende Zugabe von gemahlenem Langfaserzellstoff (ZS) und die veränderte Leitfähigkeit (Lf) zeigen nur vergleichsweise geringe Effekte. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass gerade im Produktionsprozess aus Kostengründen immer an der Optimierungsgrenze produziert werden muss. Gerade vor diesem Hintergrund ist es daher wichtig, diese Zusammenhänge zu kennen, um Schlüsse zu ziehen.

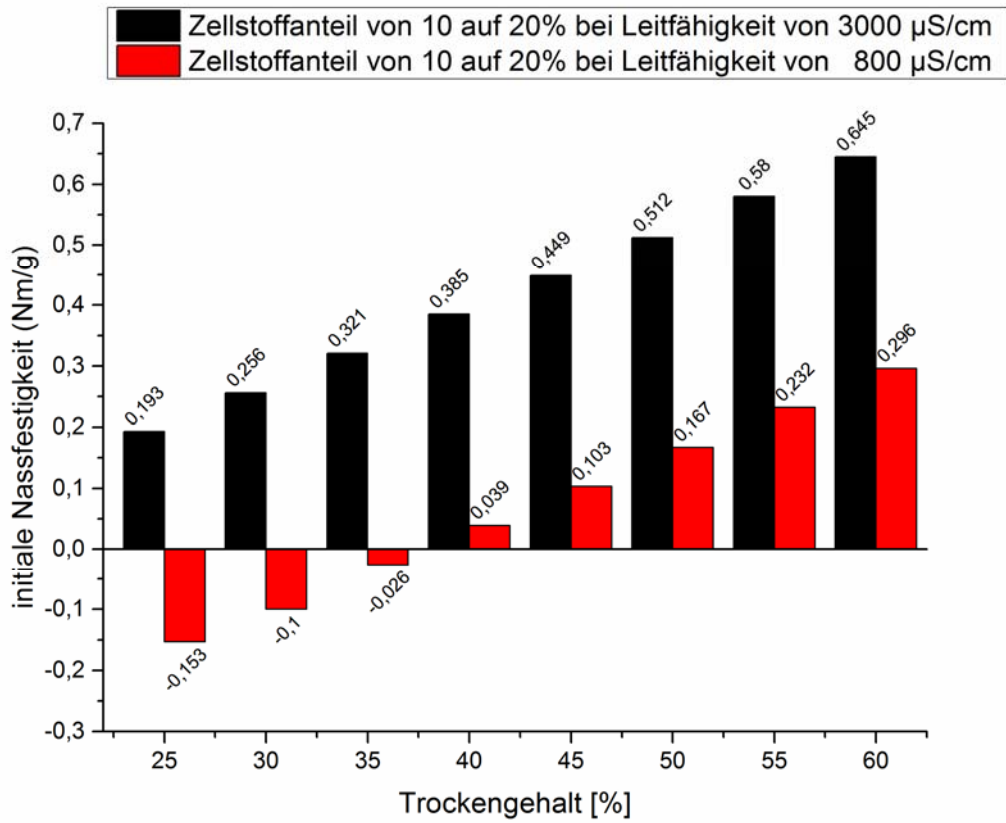


Abb. 67: Effekt des Langfaserzellstoffs bei unterschiedlichen Leitfähigkeiten

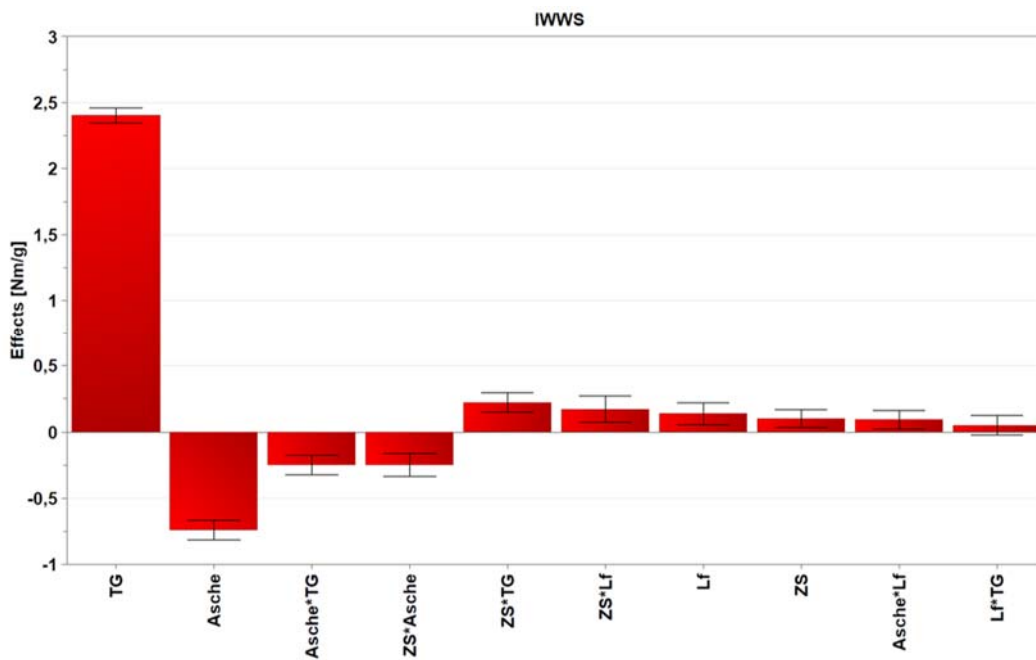


Abb. 68: Diagramm der Effekte über alle veränderten Parameter und deren Wechselwirkung auf die IWWS

### 5.2.3.6 Gesamtfazit zur Gewichtung von Leitfähigkeit und Ionenstärke

Im vorliegenden Kapitel wurde der Einfluss der von Salzen auf die IWWS untersucht. Diese Salze wurden aufgrund deren aus der Literatur bekannten Wirkung auf die Trockenfestigkeit von Papier ausgewählt (Scallan 1983). Dabei wurden jeweils einwertige und zweiwertige An- bzw. Kationen geprüft.

Der Unterschied zwischen den Kationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  beruht in der unterschiedlichen Ionenstärke. Diese kann bei vollständig dissoziierten Elektrolyten durch folgende Formel berechnet werden:

Formel 9: Berechnung der Ionenstärke einer Lösung

$$I_c = \frac{1}{2} \times \sum_i C_i \times Z_i^2$$

Es gelten:

$I_c$ : Ionenstärke berechnet über die Stoffmengenkonzentration (Mol/l)

$C_i$ : Stoffmengenkonzentration der Ionensorte i (in Mol/l)

$Z_i$ : Ladungszahl der Ionensorte i

Tab. 10 zeigt die berechneten Ionenstärken für die verwendeten Kationen.

Tab. 10: Ionenstärken von Salzen und deren Kationen

Salz	Ionenstärke	Ionenstärke der Kationen bei einer Konzentration von 0,5 Mol/l
	Mol/l	Mol/l
NaCl	0,5	0,25
CaCl <sub>2</sub>	1,5	1,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	0,25

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Natriumion bei hohen Konzentrationen einen negativen Effekt auf die Faserquellung und ebenso auf die IWWS im Bereich von 20 % bis 50 % Trockengehalt besitzt. Bei zusätzlich getesteten niedrigen Konzentrationen von < 0,05 Mol/l bewirkt das Natriumion eine leichte Quellung des Faserstoffs durch den Osmoseeffekt (Lindström 1980; Scallan und Grignon 1979) mit positiver Auswirkung auf die IWWS.

Durch die wesentlich größere Ionenstärke des  $\text{Ca}^{2+}$  ist dementsprechend der Einfluss auf die Faserquellung größer.

Bei der Betrachtung der Effekte steht das Kation im Vordergrund, weil dieses mit dem Faserstoff aufgrund dessen leicht anionischer Ladung in Wechselwirkung tritt.

Im Folgenden wird in einer Übersicht die Wirkung der jeweiligen Salze im Zusammenhang mit den Veränderungen aus dem Trockengehalt gegenübergestellt, um die Gewichtung in Relation zueinander darzustellen.

Abb. 69 zeigt den Effekt der 1-molaren NaCl-Lösung auf die IWWS bei reinem Langfaserzellstoff (Faserstoff 2). Durch die Steigerung des Trockengehalts kann die Festigkeit stark gesteigert werden, eine Zugabe von NaCl bis zu einer Konzentration von 1 Mol/l verringert diesen Effekt zu 90 %. Allein die Zugabe von NaCl in dieser Konzentration bewirkt eine starke Beeinträchtigung des Faser-Wasser-Gels und damit eine Einschränkung in der Bildung von Kontaktpunkten in Fasernähe, wodurch sich die Festigkeit dementsprechend schlechter ausbilden kann.

Die IWWS wurde zudem in der Versuchsreihe mit einer Mischung aus Lang- und Kurzfaserszellstoff (Faserstoff 2 und 5) und der Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht. Der Trockengehalt allein steigert den IWWS signifikant. Die Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu einer 0,5 molaren Lösung senkt dagegen den IWWS um 45 %. Trotz einer anderen Faserstoffmischung und eines zweiwertigen Anions in Verbindung mit dem Na<sup>+</sup>-Kation wird die IWWS prozentual ähnlich verringert wie im vorhergehenden Versuch. Die Menge der zur Verfügung stehenden Na<sup>+</sup>-Ionen ist geringer. Um diesen Betrag wird das Faser-Wasser-Gel weniger beeinflusst, so dass eine höhere IWWS erzielt wird.

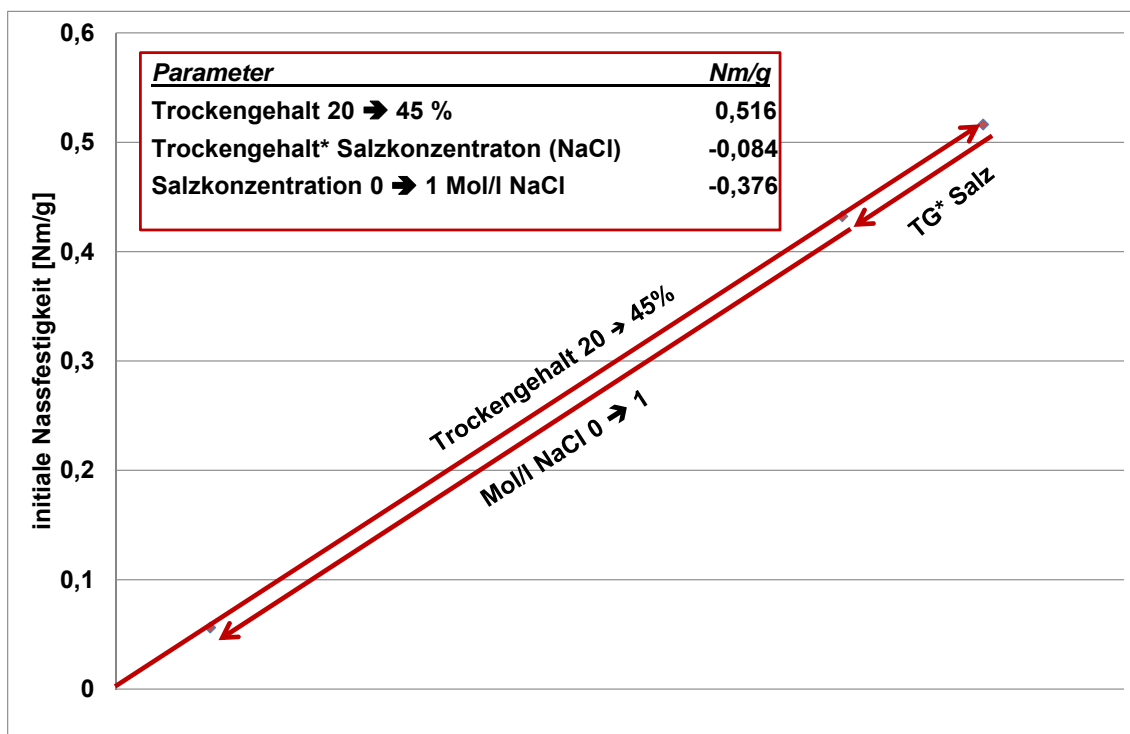


Abb. 69: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit NaCl

Abb. 71 zeigt die Wirkung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen auf die IWWS mit der Faserstoffmischung (Faserstoff 2 und 5). Der Trockengehalt bewirkt einen signifikanten Anstieg der IWWS, die Salzkonzentration bewirkt jedoch wegen der Konzentration von 10,78 mMol/l und dem damit verbundenen Eintrag von Ca<sup>2+</sup>-Ionen, einen deutlichen Festigkeitsabfall, der größer ist als der Gewinn durch den Trockengehalt. Das

Faser-Wasser-Gel wird durch das zweiwertige Kation des Calciums so stark beeinträchtigt, dass kaum eine Annäherung zwischen den Fibrillen stattfinden kann.

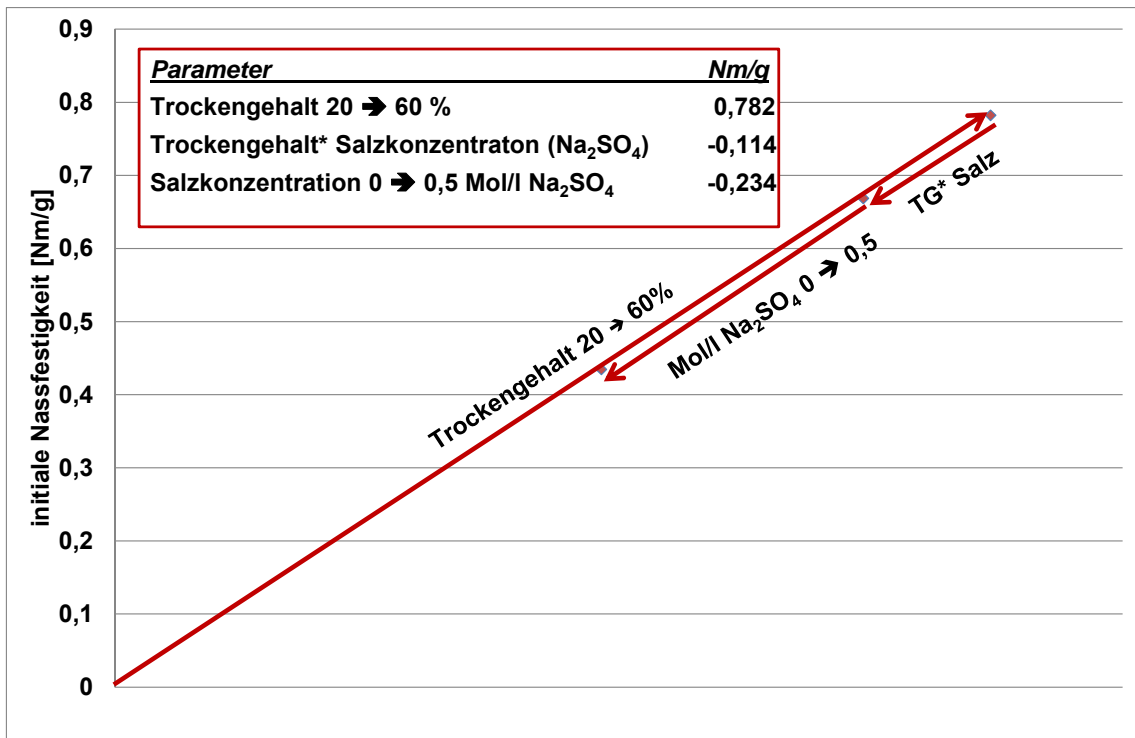


Abb. 70: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

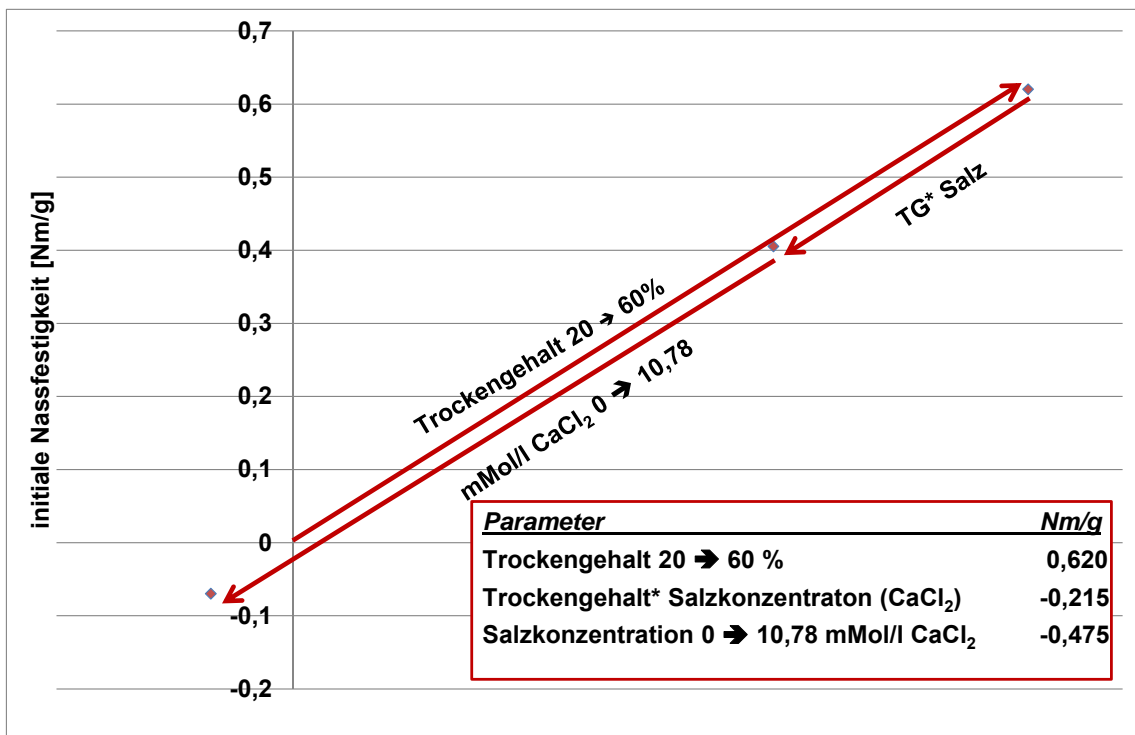


Abb. 71: Effekt von Trockengehaltssteigerung vs. Salzkonzentration mit CaCl<sub>2</sub>

Die Verringerung der IWWS mit steigender Salzkonzentration und mit steigender Wertigkeit des Kations verhält sich ähnlich den Entwicklungen der Trockenfestigkeit.

#### 5.2.4 Gesamtfazit zur Faserquellung

Die Faserquellung wurde in den vorliegenden Versuchen mittels

- der Verhornung,
- der Veränderung des pH-Werts und
- dem Einstellen der Salzkonzentration

auf unterschiedliche Weise verändert. Wie stark die Quellung jeweils beeinflusst wurde, zeigt das bei allen Versuchen gemessene WRV. Dabei stand im Mittelpunkt, ob sich die IWWS bei verschiedenen Trockengehalten durch verbessertes Quellverhalten steigern lässt und ob damit übertragbare Parallelen zur besser erforschten Trockenfestigkeitsentwicklung bestehen.

Die Verhornung des Faserstoffs bewirkt einen Faserkollaps, sowie ein enges Anliegen der Fibrillen an die Faseroberfläche mit geringem Kontakt zu dem die Fasern umgebenden Wassers. Die Steifigkeit der Faser wird dadurch erhöht und es ergeben sich zwei Reaktionen: Erstens begünstigt die Steifigkeit die Kapillarkräfte zu Beginn des Entwässerungsvorgangs bei Trockengehalten  $< 25\%$ . Die höhere Steifigkeit erzeugt einen ausreichenden Form- und Reibschluss. Zweitens verringert die Steifigkeit die Festigkeiten bei Trockengehalten  $> 25\%$ . Zur Festigkeitsausbildung ab  $25\%$  Trockengehalt ist eine hohe Faser- und Fibrillenflexibilität nötig. Diese sind jedoch bei verhornten Fasern geringer und führen so zu geringeren Festigkeiten im Blatt. Der Übergang der Phänomene ist zwischen den Trockengehalten  $<$  und  $> 25\%$  fließend, so dass hier eine Überlappung der Phänomene angenommen werden kann, wie in Abb. 40 angedeutet.

Die Versuche zum veränderten pH-Wert zeigen in erster Linie den Einfluss der Säure-Base Wechselwirkung auf die IWWS. Es hat sich gezeigt, dass die Protonierung der Carboxylgruppen die eingesetzten Zellstoffe wesentlich weniger quellen lässt. Bei pH-Werten über 7 findet eine Quellung der Faser statt. Auch in dieser Auswertung lässt sich eine Zweiteilung der Ergebnisse feststellen: Die weniger gequollenen Fasern zeigen bei Trockengehalten  $< 25\%$  keinen bzw. einen leicht positiven Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Die nicht gequollenen Fasern sind weniger flexibel und steifer. Damit werden die vorherrschenden Kapillarkräfte begünstigt. Bei Trockengehalten  $> 25\%$  ist die Festigkeit bei geringem pH-Wert schwächer. Höhere pH-Werte begünstigen die Quellung der Faser, die Annäherung der Fibrillen ist damit verbessert, woraus höhere Festigkeiten resultieren.

Der Einfluss der Leitfähigkeit und Ionenstärke auf die Trockenfestigkeit wurde durch Lindström 1980 gezeigt. In Anlehnung an diese Arbeiten wurden die Einflüsse von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> auf die IWWS in der vorliegenden Arbeit untersucht. Generell kann gesagt werden, dass der zunehmende Salzgehalt im Wasser eine Verringerung der Quellung und damit eine Verringerung der IWWS zur Folge hat. Das Na<sup>+</sup>-Ion bildet bei geringen Salzkonzentrationen bekanntermaßen eine Ausnahme. Es

begünstigt zunächst die Quellung durch den Osmoseffekt, bei hoher Salzmenge wird die Quellung jedoch nahezu komplett verhindert (Grignon und Scallan 1980; Lindström 1980; Scallan und Grignon 1979). Der Effekt, der so beeinflusst die Quellung, lässt sich auch in der IWWS wieder finden. Die durch die Salzkonzentrationen erniedrigten Quellwerte verändern die IWWS ähnlich negativ, wie es für die Trockenfestigkeit gilt. Der Papiermaschinenversuch mit einer Faserstoffmischung zeigt darüber hinaus die Besonderheit von Wechselwirkungen bei unterschiedlicher Salzkonzentration und unterschiedlichen Faserstoffmischungen. So kann ein gut gequollener Langfaseranteil in einer Faserstoffmischung bei geringen Trockengehalten für die IWWS kontraproduktiv sein, weil die Abstände zwischen den Fasern für eine gute Haft- und Gleitreibung zu groß werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen die gewonnenen Erkenntnisse anhand von Modellbildern:

Abb. 72 (Belle et al. 2015b) zeigt die Faseroberfläche mit einigen Nano- und Mikrofibrillen, die aufgrund der guten Quellmöglichkeit in das sie umgebende Wasser ragen (Nanko und Ohsawa 1989; Neuman 1993). Die von der Faser herausragenden Nanofibrillen bilden zusammen mit dem sie umgebenden Wasser in Fasernähe das Faser-Wasser-Gel (Neuman 1993). Je mehr Fibrillen an der Faseroberfläche unverhornt vorliegen und je geringer der Salzgehalt im Lösungsmittel Wasser ist, desto ausgeprägter ist das Faser-Wasser-Gel und das damit verbundene Quellvermögen.

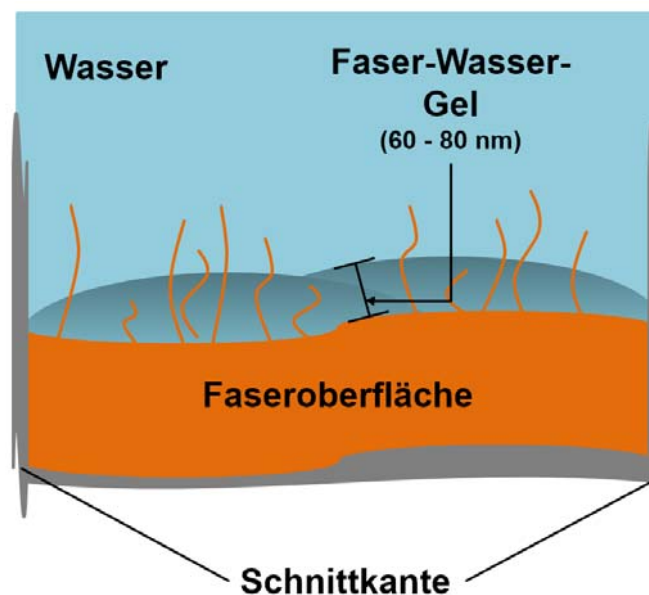
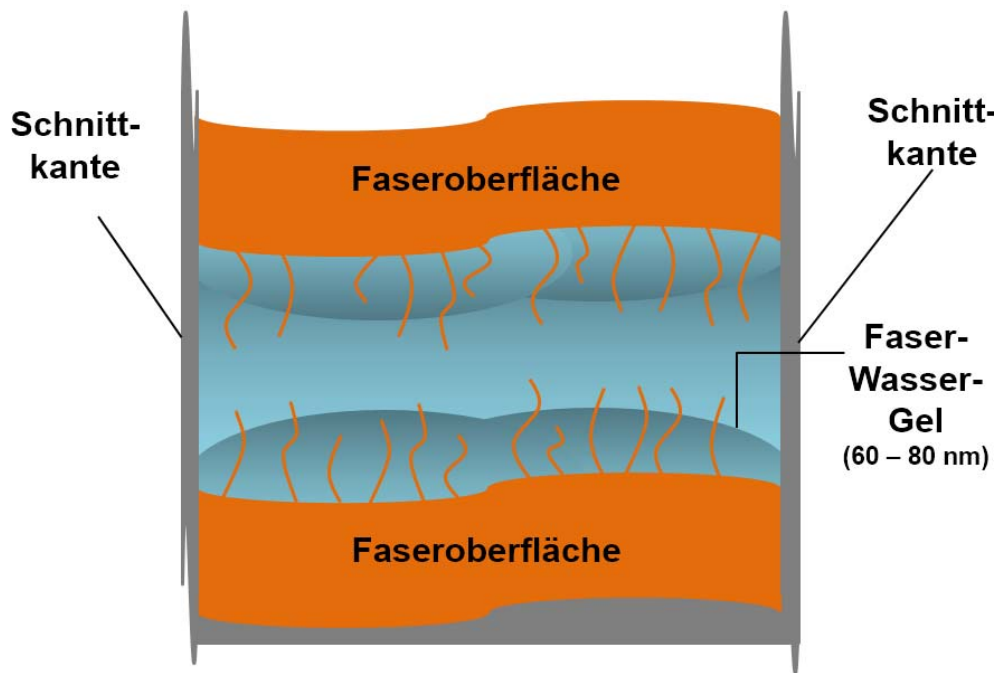


Abb. 72: Oberflächenwechselwirkung Faser-Wasser

In Abb. 73 (Belle et al. 2015b) sind zwei sich gegenüberliegende Faseroberflächen zu sehen. Dieser Zustand ist beispielsweise auf dem Papiermaschinensieb bei Trockengehalten von > 20% denkbar. Auf beiden Faseroberflächen hat sich ein stabiles Faser-Wasser-Gel ausgebildet. Die Nanofibrillen bilden das Gel, die Mikrofibrillen ragen durch das Gel in das noch vorhandene Wasser hinein. Eine Annäherung der beiden Oberflächen und der jeweiligen Fibrillen ist gegeben.



*Abb. 73: Schema von zwei gegenüberliegenden Fasern und die stabil ausgebildeten Faser-Wasser-Gele*

Abb. 74 (in Anlehnung an Esser 2008) zeigt die weitere Annäherung der beiden Faseroberflächen während der weiteren Entwässerung und Trocknung (Esser et al. 2008). Die von der Faseroberfläche herausragenden Nano-Fibrillen können sich über van-der-Waals-Kräfte miteinander verbinden und dadurch die IWWS ausbilden. Je weiter die Entwässerung und Pressung fortschreitet, desto mehr Verbindungsstellen zwischen Fibrillen entstehen – die Festigkeit im nassen Blatt steigt.

Darüber hinaus werden in dieser Phase der Blattbildung die Kontaktpunkte erzeugt, die im trockenen Papier für die Ausbildung der Wasserstoffbrücken-Bindungen notwendig sind. Eine Annäherung von ganzen Zellstofffasern auf eine Distanz von 0,176 nm zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken (Israelachvili 2006c) ist aufgrund der Oberflächenrauigkeit der Faser, das zwischen 10 und 10.000 nm liegt, eher unwahrscheinlich (Belle et al. 2015a; Gustafsson 2004; Gustafsson et al. 2003; Heinemann et al. 2011; Koljonen 2004; Koljonen et al. 2003; Paananen 2007).

Die Abb. 75 zeigt eine These, die aufgrund der Literaturlauswertung, der durchgeführten Versuche und der Gewichtung der Einflussgrößen erstellt wurde. Die x-Achse zeigt die Entwässerung des Blattes in Prozent, die y-Achse die prozentuale Gewichtung der beteiligten Kräfte zur Ausbildung der IWWS.



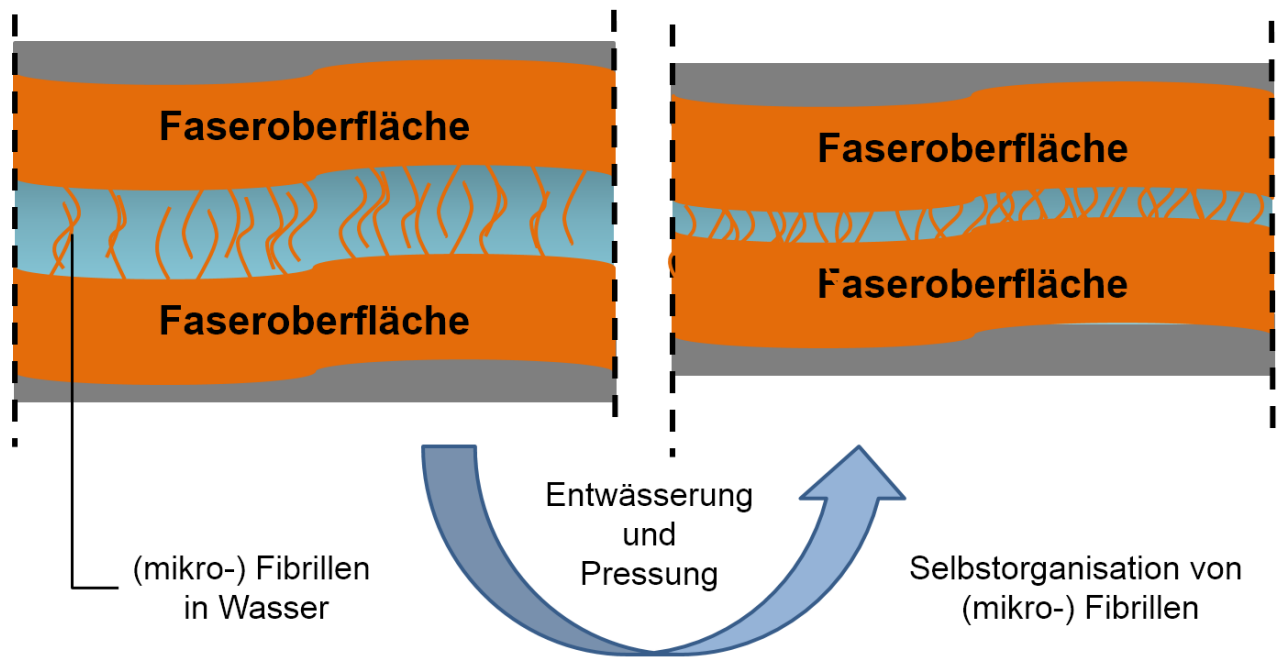


Abb. 74: Festigkeitsentwicklung während Entwässerung und Pressung

Im geprüften Trockengehaltsbereich zwischen 15 % und 60% zeigten alle Versuche zum Einsatz des Faserstoffs (Kapitel 5.1 und 5.2.1.2), der Mahlung (Kapitel 5.1), der Faserstoffverhornung (Kapitel 5.2.1), sowie den veränderten Bedingungen im Lösungsmittel Wasser (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3) einen ausgeprägten Einfluss der mechanischen Verhakung zwischen den Fasern. Diese Kraft wird in erster Linie durch die Fasermorphologie bestimmt. Neben diesem größten Einfluss auf die IWWS spielen jedoch noch weitere Kräfte mit unterschiedlichen Beiträgen eine Rolle. Die Versuche zur Verhornung mit unterschiedlichen Faserstoffen und zum Einfluss der Quellung der Fasern mittels pH-Wert Änderung, sowie beim Einsatz von Salzen haben gezeigt, dass zwischen den Trockengehalten von 15 % bis ca. 20% Kapillarkräfte und elektrostatische Wechselwirkungen mit einem Beitrag von bis zu ca. 15% an der Festigkeitsentwicklung beteiligt sind. Im Gegensatz zur Festigkeitsentwicklung im trockenen Papier wirkt sich dabei eine Verhornung des Faserstoffs positiv auf die IWWS aus. Ab ca. 25% Trockengehalt ändern sich die Verhältnisse. Nun sind flexible und gut gequollene Fasern mit einem ausgeprägten Faser-Wasser Gel fördernd für eine gute IWWS. Flexible Fasern sorgen für eine gute Annäherung und Verfilzung der Fasern aneinander. Ein salzarmes Wasser mit einem pH-Wert >7 sorgt einerseits für eine gute Quellung der Faser, die die Flexibilität fördert, andererseits können die Fibrillen in das sie umgebende Wasser herausragen und über elektrostatische Kräfte, besonders van-der-Waals Kräfte, Anknüpfungspunkte mit weiteren Fibrillen bilden. Somit wird einerseits das Gefüge im noch nassen Blatt gestärkt, andererseits sind diese Anknüpfungspunkte die initialen Zentren zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen während der Trocknung. Wasserstoffbrückenbindungen

spielen im Trockengehaltsbereich von 15 % bis 60% noch keine signifikante Rolle, weil der Wasseranteil im Papier noch zu groß ist und damit die Abstände zwischen den Fasern ebenfalls noch zu groß sind.

Durch die vorliegenden Versuche konnte gezeigt werden, dass die Einflussgrößen, die beim trockenen Papier für die Festigkeitsentwicklung verantwortlich sind und in der Literatur ausführlich beschrieben wurden, für die IWWS sehr differenziert und in Abhängigkeit vom Trockengehalt betrachtet werden müssen, um Rückschlüsse für Optimierungen zu ziehen.

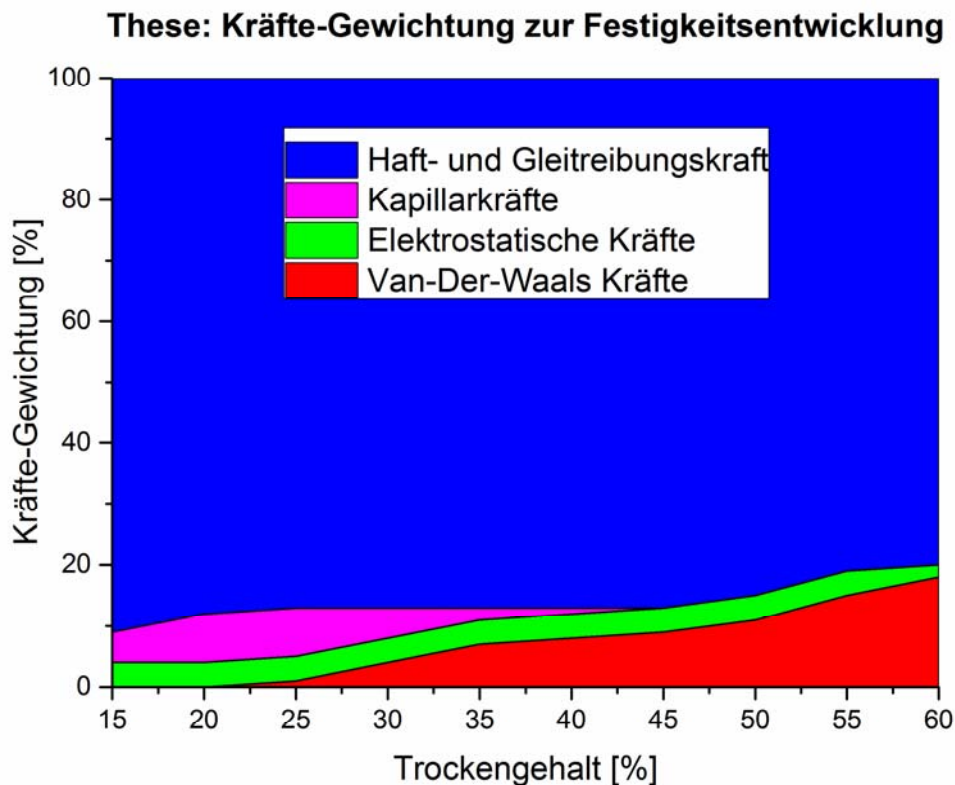


Abb. 75: These zur Gewichtung der beteiligten Kräfte zur Ausbildung von Festigkeiten im Papier

### 5.3 Visualisierung der Faser-Faser Bindung

Im Fazit des vorhergehenden Kapitels wurden Lösungsansätze aus Versuchen für die Trockenfestigkeit auf die IWWS übertragen, Modellvorstellungen aus der Literatur aufgegriffen und auf Basis der eigenen Ergebnisse weiterentwickelt. Im vorliegenden Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob es möglich ist, diese Modellvorstellungen an realen Systemen mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden und Messgeräten als Kraftmessungen oder im Bild zu zeigen. Dieser Ansatz ist insbesondere deshalb von Interesse, weil es für die IWWS im Gegensatz zur Trockenfestigkeit, nicht ausreichend Erkenntnisse zur Festigkeitsentwicklung und dessen Mechanismen gibt.

### 5.3.1 Kraftmessung der Einzelfaser im Papiergefüge

Saketi berichtet über die Entwicklung von Messrobotern, die die Kraftmessung an Einzelfasern mit wesentlich weniger Aufwand und genauer ermöglichen (Saketi und Kallio 2011a; Saketi et al. 2013), als das bislang über die Mikrotensile-Messung der Fall war (Burgert et al. 2003; Derbyshire et al. 1996; Fischer et al. 2012; Futo 1969; Groom et al. 2002; Malhaire et al. 2009; Michon et al. 1994; Schmied et al. 2012; Yu et al. 2010). Diese neue Messtechnik könnte es ermöglichen, Fasern aus dem nassen Gefüge zu ziehen und damit deren Verankerung im Blattgefüge nachzuweisen. Abb. 76 zeigt die Bildfolge einer solchen Messung, die in Zusammenarbeit zwischen der Hochschule München und der Tampere University of Technology, FIN, P. Saketi entstanden ist. Das verwendete Blatt wurde aus ungemahlenem Faserstoff 2 hergestellt. Bild 1 aus der Bildfolge zeigt das Greifen des Faserendes mit einer Mikrofaserklammer. Bild 2 und 3 zeigen das Herausziehen der Faser aus dem Fasernetzwerk bei einem Trockengehalt von ~25%. Im 4. Bild wird die Faser ganz aus dem Netzwerk heraus gezogen, so dass ein Faserende frei ist. In den Bildern 5 und 6 ist das Verdrehen und Curlen der Faser unter Feuchtigkeitsverlust deutlich zu erkennen. Die routinemäßige Messung von Kräften ist noch nicht verfügbar, prinzipiell jedoch möglich. Über eine solche Methode kann es zukünftig gelingen, den Form- und Reibschluss innerhalb des Fasergefüges zu messen. Damit können praxisrelevante Ergebnisse generiert werden, die die Festigkeiten im Papier besser verständlich machen.

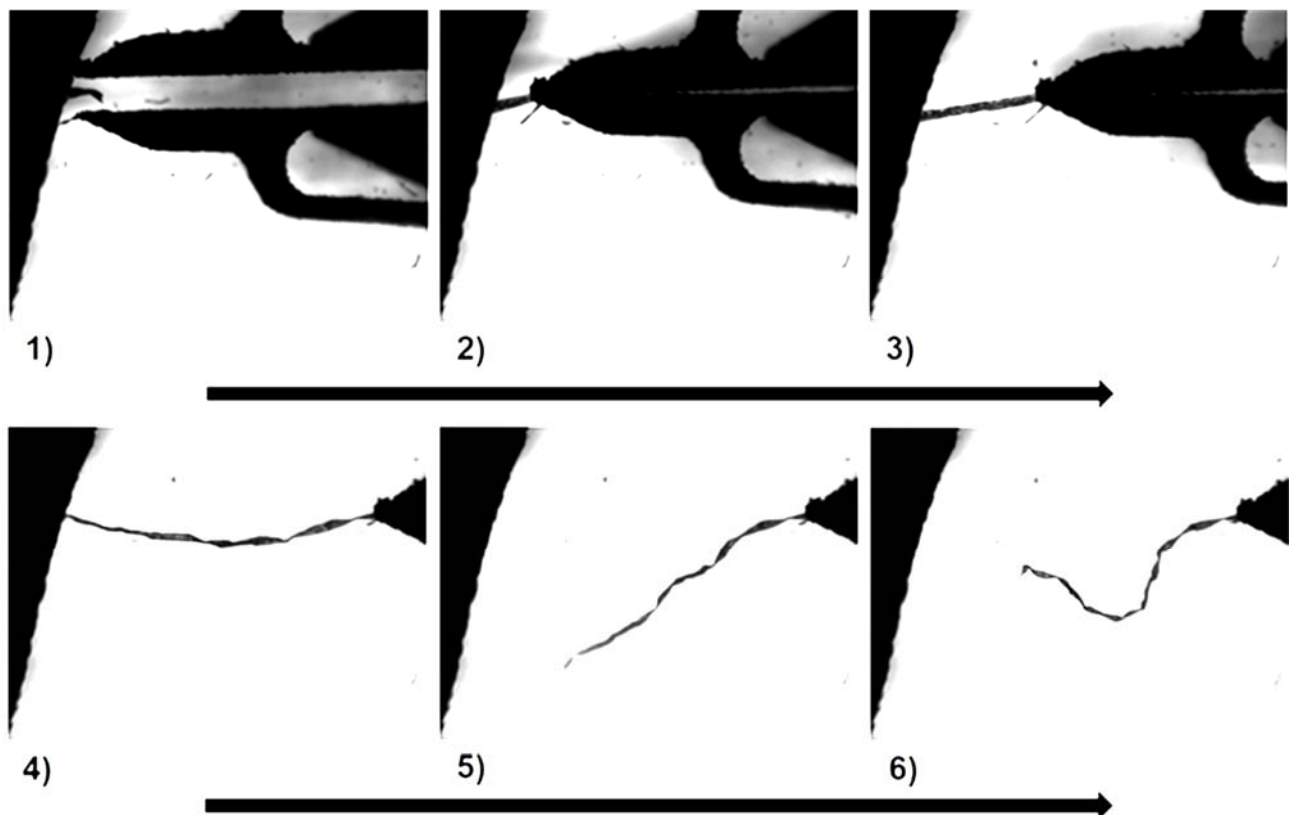


Abb. 76: Herauslösen von Einzelfasern aus einem Blattgefüge über einen Mikroroboter

### 5.3.2 Visualisierung durch das Atomic Force Microscope (AFM)

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Visualisierung der Faseroberfläche mittels AFM (Gustafsson 2004; Gustafsson et al. 2003; Heinemann et al. 2011; Koljonen 2004; Koljonen et al. 2003; Paananen 2007). Auf Basis dieser Arbeit wurden verschiedene Versuche unternommen, die Faseroberfläche und deren Phänomene zu visualisieren. Abb. 77 zeigt ein mit dem AFM aufgenommenes Bild der Faseroberfläche von Faserstoff 1. Die Faser wird mittels der AFM-Spitze abgetastet. Anhand dieses Bildes ist es möglich, die Rauigkeit der Faser zu berechnen.

Für die Auswertung im Hinblick auf die Modellvorstellungen ergeben sich verschiedene Probleme bei der Bildgewinnung über das AFM. Zur Bildgewinnung wird die Oberfläche mechanisch durch eine sehr feine Cantilever-Spitze abgetastet. Sollten sich auf der Faseroberfläche Fibrillen oder Teile der S1 oder S2 Faserwand befinden, stellen diese flexible Bereiche dar, die durch die Spitze eingedrückt werden. Einerseits entsteht dadurch eine Unschärfe in der Aufnahme, andererseits wird die Faser durch die Messung beeinflusst, so dass die tatsächliche Faseroberfläche verändert wird.

Aus diesen Gründen konnte diese Methode nicht zur Anwendung kommen.

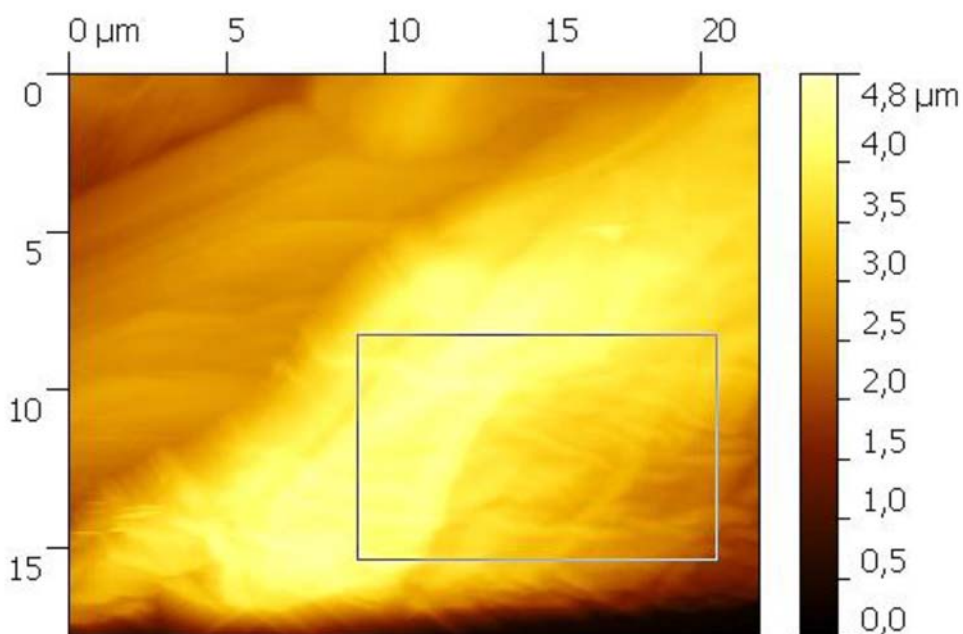


Abb. 77: AFM Bild einer Faseroberfläche

### 5.3.3 Visualisierung mittels Feld-Emission Rasterelektronen Mikroskop (FE-REM)

Für die Generierung von aussagekräftigen Bildern am REM ist die Probenvorbereitung besonders wichtig. Diese wurde in Anlehnung an Fritz für die nassen Papierproben adaptiert (Fritz et al. 2007). Pye hat Mitte der 1960-er Jahre ähnliche Bilder generiert (Pye et al. 1965), diese sind jedoch bei nur ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  und nicht wie in diesen Versuchen bei  $<-100^{\circ}\text{C}$  schockgefroren worden. Die ausführliche

Beschreibung der Probenpräparation ist im Kapitel 4.10 zusammen gestellt. Für die Herstellung der Proben wurde der Faserstoff 2 verwendet. Die Blattbildung und Trocknung wurde gemäß Kapitel 4.2 und 4.6 durchgeführt. Die Messwerte für die Faserstoffcharakterisierung sowie die Festigkeitswerte sind im Anhang 3 zusammen gefasst. Insgesamt wurden mehr als 400 Bilder für diese Auswertung beurteilt. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise und Ergebnisse ist bei Belle et al. (2015b) dargestellt.

#### 5.3.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei hohen Wassergehalten von über 80 % könnten verhältnismäßig große Zwischenräume zwischen den Fasern innerhalb der Papierstruktur, sowie wenig Faserbindungspunkte erwartet werden.

Die ausgewerteten Aufnahmen lassen auf folgendes schließen: Die in Abb. 78 vorliegenden gequollene Fasern haben im Lumen und an der Faserwand einen Teil des Wassers eingelagert. Nur ein Teil des Wassers befindet sich an der Oberfläche der Fasern oder in den Zwischenräumen. Auf diese Weise bilden sich bereits beim Trockengehalt von 20 % eine Vielzahl von Kreuzungs- und Kontaktpunkten.

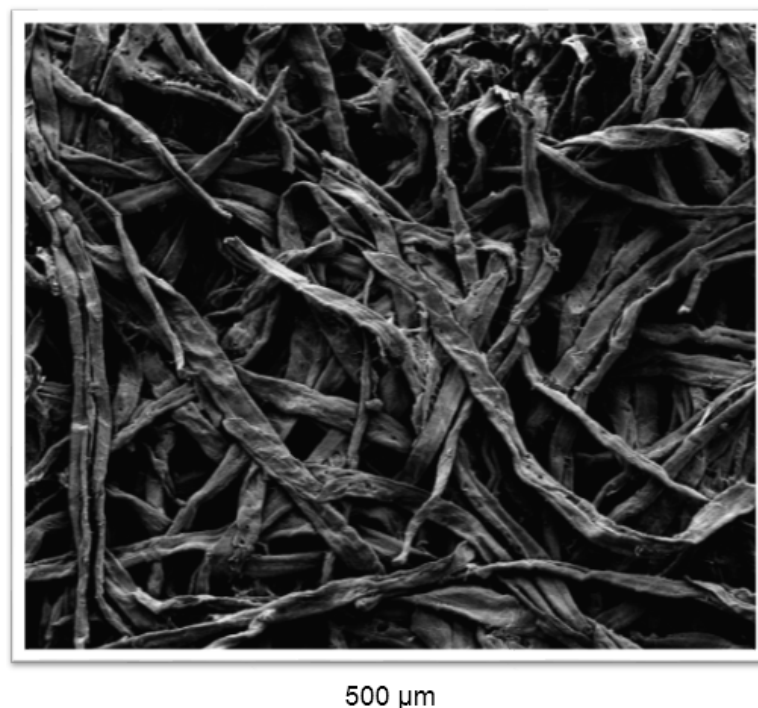
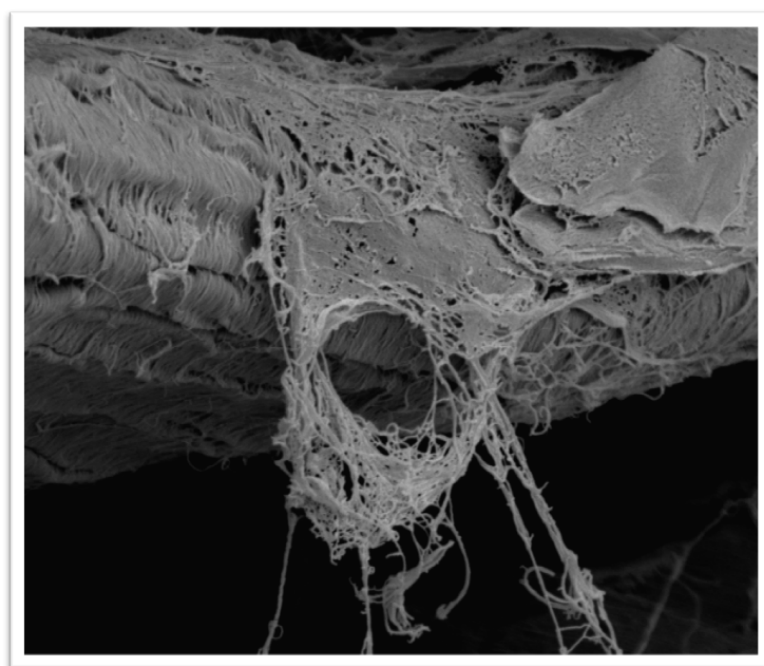


Abb. 78: Gefriergetrocknete Papieroberfläche, 20 % Trockengehalt (Belle et al. 2015a)

Um genügend Faser-Faser Kontaktpunkte auszubilden ist der Mechanismus des Faserkollapses sehr wichtig (Erhard *et al.* 2010). Durch die fortschreitende Entwässerung und Trocknung wird Wasser aus dem Faserlumen entfernt. Durch diesen Prozess kollabiert die Faser. Durch den Faserkollaps wird die Faser flacher und die Kontaktfläche zwischen den Fasern größer. Für den hier verwendeten Faserstoff konnte gezeigt werden, dass der Faserkollaps zwischen 20 % und 45 % Trockengehalt beginnt (Belle

et al. 2015a). Für eine Wechselwirkung zwischen den Fasern ist ein sehr geringer Abstand notwendig. Der erforderliche Abstand für die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung liegt beispielsweise zwischen 0,2 nm und 0,35 nm (Desiraju und Steiner 1999; Gardner et al. 2008; Linhart 2005; Pelton et al. 2000). Diese Distanz ist wesentlich geringer als die Oberflächenrauigkeit der Faser, die zwischen 10 nm und 10.000 nm liegt (Heinemann et al. 2011; Hubbe 2006; Page 1993; Pelton 2004). Laut Hubbe könnte die Faserrauigkeit einer der limitierenden Faktoren für die Faser-Faser Wechselwirkung sein (Hubbe 2006). Nach McKenzie ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen direkt nach der Papierpressung bilden, weil neben der Faserrauigkeit die Wasserschicht auf der Faseroberfläche wie ein Abstandshalter wirkt (McKenzie 1984).

Die vorliegenden Aufnahmen zeigen jedoch auf, dass sogar mit einer hohen Rauigkeit und bei geringen Trockengehalten eine große Vielfalt an Kontaktpunkten zwischen Fasern und Fibrillen bestehen. Diese Kontaktpunkte bestehen nicht direkt aus Wechselwirkungen der Faseroberflächen miteinander, sondern zwischen Fibrillen und teilweise abgelösten S1-Faserwand Bruchstücken. Abb. 79 zeigt eine von einer Faser teilweise abgelöste S1-Wand, die in das sie umgebende Wasser hinein reicht. Einzelne Fibrillen ragen weit von der Faser weg. Die Rauigkeit der Faseroberfläche und deren Unebenheiten ist ebenfalls zu gut erkennen.



10  $\mu\text{m}$

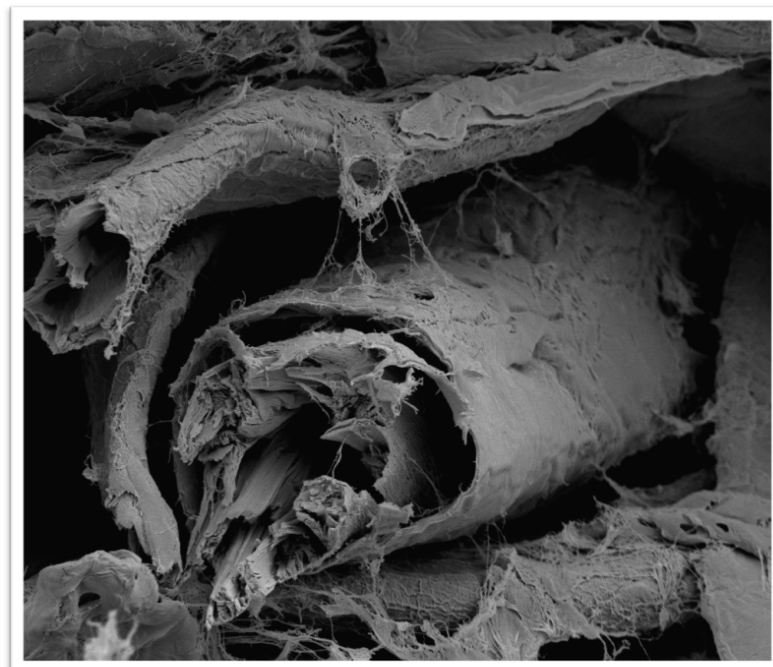
*Abb. 79: Abgelöste S1-Wand einer Zellstofffaser, 45 % Trockengehalt*

Abb. 80 zeigt im oberen Drittel die abgelöste S1-Wand, die mit einzelnen Fibrillen verschiedene Kontaktpunkte mit der Nachbarfaser eingegangen ist. In der Bildmitte und am linken mittleren Rand sind jeweils die gebrochenen Stirnseiten zweier Fasern zu erkennen. Der Bruch wurde manuell bei der

Probenpräparation erzeugt (Kapitel 4.10). Die offenen Stirnseiten erlauben einen Blick in den Querschnitt der Faser. Durch den unkontrollierten Bruch sind in der Bildmitte die äußere Faserwand einwandfrei zu erkennen, sowie das Lumen mit einer delaminierten S2-Faserwand.

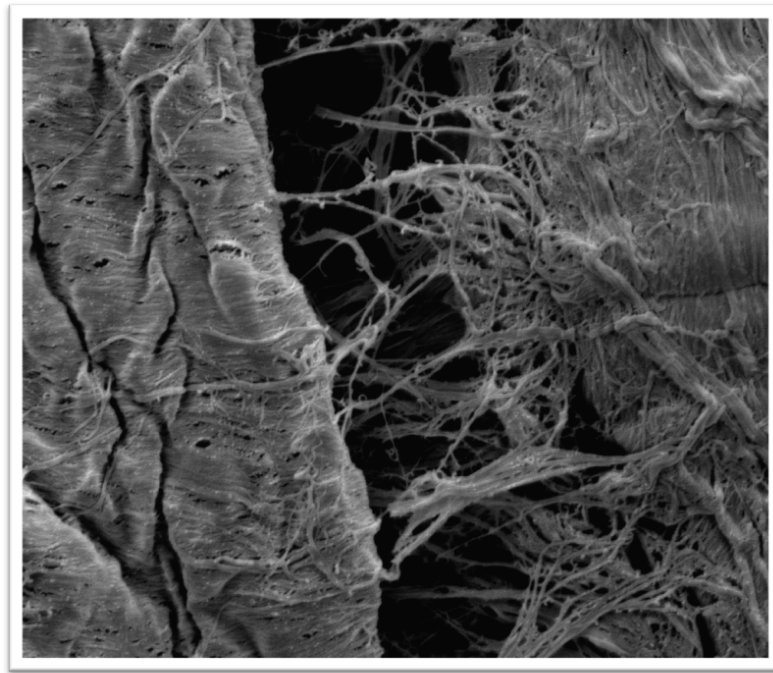
Die Wasserschicht auf der Faseroberfläche scheint nicht wie ein Abstandshalter zwischen den Fasern zu wirken. Vielmehr formen Wasser und sogenannte Nanofibrillen auf der Faseroberfläche ein Faser-Wasser-Gel, das es den Nanofibrillen ermöglicht von den Fasern weg und ins Gel hinein zu ragen (Neuman 1993). Diese Nanofibrillen, die aufgrund der geringen Größe von 60 bis 80 nm im Bild nicht zu sehen sind, ermöglichen zusammen mit den erkennbaren Makrofibrillen einen Form- und Reibschluss zwischen den Fasern, ähnlich wie ein Klettverschluss. Der Effekt der Slip-Stic-Reibung ist in diesem Zusammenhang gut vorstellbar (DIN 53119-1).

Darüber hinaus ist es möglich, dass van-der-Waals-Kräfte zwischen den Fasern wirken, wenn diese sich näher als 1 nm aneinander annähern (Eriksson 2006; Hubbe 2006; Wågberg und Annergren 1997). Theoretisch sind van-der-Waals-Kräfte im initial nassen Papier eher unwahrscheinlich, weil durch die große Wassermenge im Papierfließ der Abstand zwischen den Fasern relativ groß ist. Die Abb. 81 zeigt jedoch, dass der Abstand zwischen den Fasern durch Fibrillen und andere feine Faserkomponenten überbrückt wird, so dass sogar van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen nach der Papierpressung wirken könnten. Es wird angenommen, dass diese Kräfte bei knapp über 25 % Trockengehalt zu wirken beginnen (Belle et al. 2014a; Belle et al. 2014b).



40  $\mu\text{m}$

Abb. 80: Bindungspunkt zwischen zwei Fasern durch eine abgelöste S1-Wand, 45 % Trockengehalt



10  $\mu\text{m}$

Abb. 81: Faser-Faser Bindung durch Fibrillen in den Zwischenräumen, 45 % Trockengehalt

### 5.3.3.2 Fazit der REM Aufnahmen

Verschiedene Wissenschaftler haben Modelle entwickelt und veröffentlicht, die sich mit der Entwicklung der Festigkeit im noch nassen Papier befassen (Alince et al. 2006; Brecht und Erfurt 1961; Casey 1960; Clark 1978a; Hirn et al. 2013; Kibblewhite 1973; Kulachenko et al. 2009; Linhart 2005; McKenzie 1984; Neuman 1993; Pelton 1993; Persson et al. 2013; Tejado und van de Ven 2010; van de Ven 2008). Viele dieser Modelle arbeiten mit der Idee teilweise gelöster Mikroibrillen und Celluloseketten auf der Faseroberfläche.

Die gezeigten Bilder demonstrieren den Vorgang der Festigkeitsentwicklung während der Entwässerung detailreicher als die bisherigen Aufnahmen von Pye et al. 1965. Dies ist vermutlich auf die geringere Temperatur bei der Schockfrostung und dem damit schnelleren Einfrieren der nassen Papierstrukturen zurück zu führen. Mit der hier genutzten Probenvorbereitungsmethode wird es möglich, das FE-REM zur Generierung von Bildern zu nutzen, die das Verhalten der Fibrillen auf der Faseroberfläche und der Feinstrukturen während der gegenseitigen Annäherung beim Entwässern und Pressen zeigen.

Die Abbildungen zeigen eine starke Ungleichmäßigkeit der Faseroberflächen (Abb. 79 und Abb. 81), sowie eine teilweise abgelöste S1 Faserwand und Fibrillen auf der Faseroberfläche. Der Abstand zwischen den Fasern bei einem Trockengehalt von 20 % beträgt ca. 10  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ , bei einem Tro-



ckengehalt von 45 % ca. 3 bis 10  $\mu\text{m}$  (Abb. 81). Die Fibrillen sind in der Lage, die Abstände zu überbrücken, wenn sie sich frei im Wasser von der Faser weg strecken können (Scallan und Tigerström 1992; Wågberg und Annergren 1997).

Die Bilder zeigen Makrofibrillen, die von der Faser weg ragen und durch einen Selbstorganisationseffekt Kontaktpunkte zur nächstliegenden Faser bilden. An diesen initialen Kontaktpunkten können van-der-Waals-Kräfte wirken, die eine Ursache für die IWWS von Papier sind. Die Kontaktpunkte, die durch diese abstehenden Fibrillen gebildet werden, sind die Basis für sich im weiteren Entwässerungs- und Trocknungsprozess bildenden Wasserstoffbrückenbindungen.

## 6 Zusammenfassung und Bewertung

Die IWWS ist eine wichtige Eigenschaft für eine effiziente Papierproduktion. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Aspekte der IWWS untersucht, die bisher noch keine Berücksichtigung gefunden haben.

In der Literatur wird in der ersten Phase der Festigkeitsentwicklung während dem Blattbildungsprozess bis zu einem Trockengehalt von ~ 25 % von Kapillarkräften ausgegangen, die durch die fortschreitende Entwässerung im Gefüge entstehen. Dabei kollabieren bei weiterer Entwässerung die Lumina der ehemaligen Holzzellen, wodurch die makroskopische und mechanische Verhakung und Verfilzung der Fasern zu Form- und Reibschluss führen.

In der zweiten Phase, bei Trockengehalten von  $> \sim 25\%$  bis  $\sim 60\%$  entstehen Wechselwirkungen zwischen van-der-Waals'schen Anziehungskräften und Abstoßungskräften nach der DLVO Theorie. Dafür ist im Gegensatz zur ersten Phase der Festigkeitsbildung eine flexible, viskoelastische, weiche und raue Faseroberfläche notwendig, die die Ausbildung größerer Kontaktflächen zwischen den Fasern fördert. In dieser Phase ist die Gelbildung mit ihrer unterstützenden Wirkung auf die Ausrichtung der „dangling tails“ in Fasernähe ein wichtiger Vorgang zur Ausbildung von Kontaktpunkten. Aussagen zu den Beiträgen der jeweiligen Kräfte zu einem konkreten Trockengehalt ist der Literatur nicht zu entnehmen.

Aufgrund der heute verfügbaren, weiterentwickelten und neuen Messtechnik sowie den aktuellen Ergebnissen aus der Forschung zu verschiedenen physikalischen und chemischen Phänomenen, kann davon ausgegangen werden, dass ein Anlösungsprozess der Faseroberfläche im Lösemittel Wasser nicht erfolgt. Zellulose ist in Leitungs- und Prozesswässern der Papierindustrie unlöslich. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass bei Trockengehalten  $< 40\%$  aufgrund des hohen Restwassergehalts keine Wasserstoffbrückenbindungen in der initial nassen Papierbahn direkt zur Festigkeit des Papiers beitragen. Bei Trockengehalten  $> 40\%$  konnte unter anderem durch die gezeigten REM-Aufnahmen dargestellt werden, dass ein Faserkollaps stattfindet, bei dem vermutlich faserinterne Wasserstoffbrücken entstehen. Stabile Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Fasern und Fibrillen sind erst wahrscheinlich, wenn der Gehalt an freiem Wasser im Blatt sehr gering ist. Je nach Faserstoffart, -mischung und Quellgrad kann die Bildung dieser Bindungen bei einem Trockengehalt um 60% beginnen.

In den hier beschriebenen Versuchen mit verschiedenen, gemahlten Faserstoffen und unterschiedlichen Trockengehalten konnte gezeigt werden, dass eine Gewichtung der Einflussfaktoren sowie deren Wechselwirkungen untereinander mithilfe der statistischen Versuchsplanung vorgenommen werden kann. Den mit Abstand größten Einfluss auf die IWWS haben die beiden Faktoren Trockengehalt und Entwässerungswiderstand. Beide Variablen wurden daher als Leitfaktoren definiert. Die weiteren

Ergebnisse wurden jeweils in Abhängigkeit vom Trockengehalt diskutiert. Dadurch konnte eine Zuordnung zwischen dem Einflussfaktor und der jeweils wirkenden Kraft bei einem konkreten Trockengehalt vorgenommen werden. Diese Methode war eine wichtige Voraussetzung für die folgenden Arbeiten.

Die Auswertungen der Versuche zur Faserquellung mit Variation des pH-Werts, der Zugabe von Salzen und der Verhornung zeigen die Bedeutung und die Komplexität dieser Eigenschaften auf die Festigkeitsentwicklung bei Blattbildung und Pressung. Eine große Menge an Kationen aus der pH-Wert Änderung von alkalisch hin zu einem sauren pH-Wert oder die Zugabe von unterschiedlichen Salzen bewirken zunächst eine Entquellung des Faserstoffs, die sich in einem niedrigeren Wasserrückhaltevermögen widerspiegelt. Für die Festigkeiten bei Trockengehalten <20 % ist das im Gegensatz zur Trockenfestigkeit ein zumindest nicht negativer Effekt. Das lässt darauf schließen, dass neben dem Form- und Reibschluss, der Kapillareffekt über die höhere Steifigkeit und die gleichmäßigere Oberfläche der Fasern durch anliegende Fibrillen, einen gewissen Beitrag zur Festigkeit leistet. Bei Trockengehalten >20 % ist dieser Effekt aufgrund von verschiedenen Mechanismen zunehmend negativ: Der geringere Quellgrad bewirkt eine geringere Faserflexibilität, die ein geschmeidiges Anlagern der Fasern aneinander verschlechtert. Das Faser-Wasser-Gel wird durch die Kationen abgeschwächt. Ein gutes Gel bewirkt hingegen, dass sich Nano- und Mikrofibrillen von der Faser weg strecken können und dadurch mit Nachbarfibrillen Kontaktpunkte bilden.

Dieser Effekt konnte durch die Raster-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen an der realen Probe gezeigt werden. Durch ein Schockgefrieren mit anschließender Gefriertrocknung zur Probenvorbereitung ist es gelungen, Fibrillenbrücken zwischen Fasern in REM-Bildern festzuhalten. Durch Aufnahmen bei verschiedenen Trockengehalten der Proben konnten darüber hinaus die Phänomene der Faserannäherung und der Entwicklung von Bindungen bei unterschiedlichen Entwässerungswiderständen und Verhornungsgraden zwischen den Fasern verdeutlicht werden. So konnte gezeigt werden, dass Fibrillen bei ausreichender Annäherung sich selbst organisierende Kontaktpunkte bilden, die durch van-der-Waals-Kräfte begründet werden können. Bei höheren Trockengehalten entstehen an diesen Stellen die Wasserstoffbrückenbindungen. Die Festigkeitsentwicklung bei steigendem Trockengehalt konnte in Bildern von realen Proben somit festgehalten werden.

Des Weiteren zeigen die REM-Aufnahmen eine sehr große Ungleichmäßigkeit der Faseroberfläche. Diese besteht je nach Faserstoff und Entwässerungswiderstand aus Fragmenten der S1- und S2-Faserwand.

Neben diesen grundlegenden Erkenntnissen aus den verschiedenen Versuchsreihen und der Erweiterung von bisherigen Modellvorstellungen mit REM Bildern, konnten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Einflussgrößen über die statistische Versuchsplanung aufgedeckt werden. Diese zeigen beispielsweise, dass sich in Abhängigkeit des Trockengehalts und der Leitfähigkeit unterschiedliche Festigkeitsentwicklungen nachweisen lassen. Bei der Mischung aus Langfaserzellstoff und

Holzschliff zeigte sich, dass eine höhere Langfaserzugabe bei geringer Leitfähigkeit und einem Trockengehalt  $< 50\%$  zunächst Festigkeitsverluste erzeugt. Diese werden durch die Quellung der Langfaser und die damit verbundene Abstandsvergrößerung zwischen den Fasern begründet. Dies führt zu schlechterem Form- und Reibschluss. Bei höherer Leitfähigkeit und Trockengehalten  $< 50\%$  zeigt sich eine sofortige Steigerung der Festigkeiten durch Langfaserzugabe. Die durch die höhere Leitfähigkeit bedingte verringerte Quellung der Langfasern erhöht die Blattichte und ermöglicht damit einen besseren Form- und Reibschluss zwischen den Fasern.

Zusammenfassend wird eine umfangreiche Erklärung und Modellbeschreibung zur Festigkeitsentwicklung von noch nassem Papier gegeben. Die These zur Steigerung der Festigkeit über den Trockengehalt in zwei Phasen wird bestätigt, erweitert und mit REM-Bildern bei unterschiedlichen Trockengehalten belegt. Es konnten bislang ungeklärte Zusammenhänge zwischen dem Trockengehalt und den beteiligten Kräften aufgedeckt werden. Die verwendete Methode der Gewichtung gibt Hinweise auf die anteilige Zusammensetzung der Kräfte bei konkreten Trockengehalten. Die Haft- und Gleitreibungskräfte, die durch den Form- und Reibschluss zwischen den Fasern entstehen, spielen mit einem Anteil von ca.  $60\%$  eine maßgebliche Rolle. Die vorhandenen Kapillarkräfte, elektrostatischen Kräfte, dabei insbesondere die van-der-Waals-Kräfte, tragen nur einen geringeren Prozentsatz zu den Festigkeiten bei. Die elektrostatischen Kräfte wirken indirekt über das Quellverhalten und die Ausbildung des Faser-Wasser-Gels.

Durch die detaillierte Analyse der IWWS in Abhängigkeit vom Trockengehalt konnten widersprüchliche Aussagen bezüglich der Festigkeitsentwicklung auf eine Unschärfe des angesprochenen Trockengehaltsbereichs zurückgeführt und geklärt werden.

Die dargestellten Untersuchungen zeigen, dass in jedem Einzelfall vor dem Hintergrund der chemischen und physikalischen Gesetzmäßigkeiten im jeweiligen System, die optimale Faserstoffmischung gefunden werden kann. Bei den heutigen betrieblichen Begrenzungen bezüglich Faserstoffeinsatz können jedoch die Wasserqualität und die eingesetzten festigkeitssteigernden Additive die entscheidenden Faktoren für die Festigkeitsentwicklung sein.

Zukünftige Arbeiten können mit der hier angewendeten Methode der statistischen Versuchsplanung, der adaptierten Probenvorbereitung für das REM sowie der noch in der Entwicklung befindlichen 3D-Tomographie zur Messung von Papierproben weitere Erkenntnisse gewinnen. Durch die weiter fortschreitende Entwicklung von Enzymen und deren Anwendung könnte beispielsweise der konkrete Einfluss von faserangelagerten Fibrillen und Feinstoff aus der Suspension auf die IWWS untersucht werden. Die heute zur Verfügung stehende, halbautomatische Analyse der Faser- und Feinstoffmorphologie, sowie die Messung der Oberflächenladung der Faser können dabei zur Charakterisierung der Veränderungen genutzt werden und sollten zusammen mit der statistischen Versuchsplanung weitere Rückschlüsse auf die Mechanismen zu lassen.

## 7 Literaturverzeichnis

- Alinec B, Vanerek A, De Oliveira MH, van de Ven TGM (2006) The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper. *Nord Pulp Paper Res J* 21:653-658 doi:10.3183/NPPRJ-2006-21-05-p653-658
- Allan G, Fox J, Crosby G, Sarkanen K (1977) Chitosan, a mediator for fiber-water interactions in paper. In: C.F.Baker (ed) *Fibre-Water Interactions in Papermaking - VIth Fundamental Research Symposium*. Pira International, Leatherhead, Oxford, p 28
- Andersson O, Sjöberg L (1953) Tensile studies of paper at different rates of elongation. *Svensk Papperstidning* 56:615-624
- Andrews IH, Bledsoe RC, Collicutt SA (1945) *Pulp Paper Mag Can* 46:681-689
- Back L, Andersson L (1993) The effect of temperature on wet web strength properties. *Tappi Journal* 76:164-172
- Balodis V, McKenzie A, Harrington K, Higgins H (1966) Effects of hydrophilic colloids and other non-fibrous materials on fibre flocculation and network consolidation. In: *Consolidation of the Paper Web*, vol 2. Bolam Tech. Sect. BPBMA, London, pp 639-691
- Banavath HN, Bhardwaj NK, Ray AK (2011) A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresour Technol* 102:4544-4551 doi:10.1016/j.biortech.2010.12.109
- Barzyk D, Page D, Ragauskas A (1997) Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *Journal of Pulp and Paper Science* 23:J59-J61
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J (2014a) Giving deeper insights into the mechanisms of initial wet web strength development by an advanced explanatory model. Paper presented at the International Symposium on Applied Interface Chemistry, München, 25<sup>th</sup> and 26<sup>th</sup> of February 2014
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J (2014b) Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments. *BioResources* 9:1830-1844
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2015a) Demonstration of Strength Development in Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). *BioResources* 10:4204-4225 doi:10.15376/biores.10.3.4204-4225
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2015b) Making Fiber-Fiber Bonds Visible. Paper presented at the 249th ACS National Meeting "Cellulose and renewable materials" Division of the ACS Session: Cellulose in Solid State and Solution - Structure, Chemistry and Reaction Mechanisms: Anselme Payen Award; Symposium in Honor of Thomas Rosenau, Denver, Colorado, USA, 22.-26.3.2015
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2016) A new method showing the impact of pulp refining on fibre-fibre interactions in wet webs. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 31:205-213
- Belle J, Odermatt J (2016) Initial wet web strength of paper. *Cellulose* 23:2249-2272 doi:10.1007/s10570-016-0961-7
- Berger H, Schramm S (2011) Erhöhung der initialen Nassfestigkeit durch Mahlung unter Einsatz von chemischen Additiven. *PTS-News* 10:10-11
- Bhardwaj NK, Kumar S, Bajpai PK (2004) Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 246:121-125 doi:10.1016/j.colsurfa.2004.08.013
- Bhardwaj NK, Rajan V, Sood YV, Kapoor SK Wet web properties of some indigenous pulps and possibilities to improve the paper machine runnability for bagasse pulp. In: *International Nonwood Fibre Pulping and Papermaking Conference (INWFPPC)*, Saharanpur, IN 2000. Central Pulp & Paper Research Institute (CPPRI), ,
- Bloch J-F, Dumont P, Rolland Du Roscoat S (2011) Analysis of the 3D structures of paper: Possibilities and perspectives. Paper presented at the 17th International Papermaking Conference (PROGRESS'11), Lodz, 21.9.2011
- Bolam T (1932) *The Donnan Equilibria*. G. Bell and Sons, London
- Borchers B (2004) Chitosan as innovative additiv for the use in the wet end to get special quality in specialty- and hygiene papers. *Papiertechnische Stiftung*, Heidenau, Deutschland
- Böttger J, Le PC, Krause T (1983) Untersuchungen zur Porenstruktur von Zellstoffasern. *Das Papier* 37:V14-V21
- Brecht W (1947) Die Messung der Nassfestigkeit von Papieren. *Das Papier* 1:126-132
- Brecht W, Erfurt H (1959a) Neue Einblicke in die Zugfestigkeit von Papieren. *Das Papier* 13:583-592
- Brecht W, Erfurt H (1959b) Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition. *TAPPI* 42:959-968
- Brecht W, Erfurt H (1961) Neuere Untersuchungen über den Einfluß des Formcharakters von Holzschliff auf die Festigkeit von Schliffblättern. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 89:1136-1144
- Brecht W, Klemm KH (1952) Das Strukturgemisch eines Holzschliffes als Schlüssel für die Kenntnis seiner technologischen Eigenschaften. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 80:364-370
- Brecht W, Langer H (1953) Über die initiale Nassfestigkeit von Papierzellstoffen. *Das Papier* 7:452-458

- Brecht W, Volk W (1954) Kraft-Dehnungsmessung an Papieren im Zustand initialer Nässe. *Das Papier* 8:365-370
- Broughton G, Wang JP (1954) The Mechanical Properties of Paper-Part II. *Tappi Journal* 37
- Brüning F (2001) Verbesserung der Wirkung von Hydrophobierungsmitteln bei der Neutralfahrweise in Störstoffbelasteten Systemen der Papier- und Kartonerzeugung. PTS, München
- Brüning F (2002) Erhöhte Wirksamkeit chemischer Hilfsmittel durch Verminderung der Löslichkeit von Calciumcarbonat-Füllstoffen. PTS, München
- Bruun H, Enquist R, Friberg S (1975) The Influence of Adsorbed Surface Active Substances on the Properties of Paper. *Svensk Papperstidning* 78:512-516
- Burgert I, Frühmann K, Keckes J, Fratzl P, Stanzl-Tschegg SE (2003) Microtensile Testing of Wood Fibers Combined with Video Extensometry for Efficient Strain Detection. *Holzforschung* 57:661-664
- Campbell WB (1930) Hydration of Cellulose By Beating. *Pulp and Paper Magazine Canada* 29:185-190
- Campbell WB (1933) The cellulose-water relationship in papermaking. *Forest Service Bulletin*. Dept. of the Interior; Forest Products Laboratories of Canada, Canada, Ottawa
- Carlsson G, Lindström T (1984) Hornification of cellulose fibers during wet pressing. *Svensk Papperstidning* 87:R119-R125
- Caseri W (2009) Polyelektrolyte. Georg Thieme Verlag. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03194>. Accessed 2.5.2016 2016
- Casey JP (1960) Nature of fiber bonding. In: *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*, vol 2. 2 edn. Interscience Publishers Inc., New York, pp 664-721
- Casey JP (1980) *Chemistry and Chemical Technology vol II. Pulp and Paper*, 3rd edn. Wiley-Interscience, New York
- Christensen P, Giertz H (1965) The cellulose/water relationship. In: Bolam F (ed) *Consolidation of the Paper Web - 3rd Fundamental Research Symposium*, vol 1. Pira International, Leatherhead, Cambridge, pp 59-84
- Clark JdA (1943) *Paper Ind*:507-510
- Clark JdA (1978a) Molecular Fibrillation and Partial Solubility. In: *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 1 edn. Miller Freeman Publications, INC., San Francisco, pp 151-152
- Clark JdA (1978b) *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 1 edn. Miller Freeman Publications, INC., San Francisco
- Clark JdA (1985a) Bonding of Cellulose Surfaces. In: *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2nd edn. Miller Freeman Publications, INC., San Francisco,
- Clark JdA (1985b) Fibrillation and Fibre Bonding. In: *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2nd edn. Miller Freeman Publications, INC., San Francisco,
- Clos RJ, Edwards LL, Gunawan I (1994) A limiting-consistency model for pulp dewatering and wet pressing. *Tappi Journal* 77:179-187
- Curtin W (1998) Size scaling of strength in heterogeneous materials. *Phys Rev Lett* 80:1445
- da Silva C, Marton R, Granzow S (1982) Effect of beating on wet web properties. *Tappi Journal* 65:99-103
- Davison RW (1980) Theory of dry strength development. In: Reynolds WF (ed) *Dry strength additives*. Tappi Press, Atlanta, pp 26-31
- de Oliveira MH, Maric M, van de Ven TGM (2008) The role of fiber entanglement in the strength of wet papers. *Nord Pulp Paper Res J* 23:426-431 doi:10.3183/NPPRJ-2008-23-04-p426-431
- de Oliveira MH, Tejado A, van de Ven TGM (2009) Effects of fillers on the wet web strength of paper. *Nord Pulp Paper Res J* 24:141-147
- Delgado-Fornue E, Contreras HJ, Toriz G, Allan GG (2011) Adhesion between Cellulosic Fibers in Paper. *Journal of adhesion science and technology* 25:597-614 doi:10.1163/016942410X530951
- Derbyshire H, Miller ER, Turkulin H (1996) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. *Holz als Roh- und Werkstoff* 54:1-6
- Derjaguin B (1954) A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. *Discussions of the Faraday Society* 18:85-98
- Derjaguin B, Landau L (1941) The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Phys-Chim USSR* 14:331-354
- Desiraju GR, Steiner T (1999) *The Weak Hydrogen Bond - In Structural Chemistry and Biology*. International Union of Crystallography, New York
- DiFlavio J-L (2014) *The Wet Adhesion of Polyvinylamine to Cellulose*. Doctoral Thesis, McMaster University
- DIN 54514 (2008) Bestimmung der initialen Nassfestigkeit (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung vol DIN 54514. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH
- DIN EN ISO 5269-2004 (2005) Teil 2: Rapid-Köthen-Verfahren vol DIN EN ISO 5269-2004. Beuth Verlag GmbH, DIN Deutsches Institut für Normung e.V .

- du Roscoat SR, Bloch J, Thibault X (2005) Characterization of the 3D paper structure with X-ray synchrotron radiation microtomography. In: C.F.Baker (ed) *Advances in Paper Science and Technology - 13th Fundamental Research Symposium*, vol 13th. Pira International, Cambridge, pp 901-920
- Edvardsson S, Uesaka T (2009) System stability of the open draw section and paper machine runnability. In: I'Anson SJ (ed) *Advances in Pulp and Paper Research - 14th Fundamental Research Symposium*, vol 1. vol 3. Pira International, Oxford, pp 557-576. doi:ISBN 978-0-9545272-6-6
- Edvardsson S, Uesaka T (2010) System dynamics of the open-draw with web adhesion: particle approach. *Journal of applied mechanics* 77
- Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (2009) *Paper Chemistry and Technology* vol 3. Pulp and Paper Chemistry and Technology. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin
- Erhard K (2008) *Faserstoffe für die Papiererzeugung: Aufbau und Eigenschaften pflanzlicher Fasern*. Paper presented at the Einführung in die Papiererzeugung (1) Faserrohstoffe der Papierindustrie, Faserstoffherzeugung und -aufbereitung, München, 6.10.2008
- Erhard K, Arndt T, Miletzky F (2010) Energy savings and control of paper properties by chemical modifications of pulp fibres. *European Journal of Wood and Wood Products* 68:271-280 doi:10.1007/s00107-010-0462-6
- Eriksson L, Johansson E, Kettaneh-Wold N, Wikström C, Wold S (2008) *Design of Experiments: Principles and Applications*. Umetrics Academy. MKS Umetrics AB, Umea, Sweden
- Eriksson M (2006) The influence of molecular adhesion on paper strength. PhD Thesis, KTH, Royal Institute of Technology
- Esser A, Rübenacker M, Schall N, Baumann P, Krüger E, Kuhn J (2008) Strength for the Future – Modern Concepts and Mechanisms for the Strengthening of Paper. Paper presented at the 17. Internationales Münchner Papier Symposium, München,
- Fält S, Wågberg L (2003) Influence of Electrolytes on the Swelling and Strength of Kraft-Liner pulps. *Nord Pulp Paper Res J* 18:69-73
- Farrar J, Neale S (1952) The distribution of ions between cellulose and solutions of electrolyte. *Journal of colloid science* 7:186-195
- Feiler AA, Stiernstedt J, Theander K, Jenkins P, Rutland MW (2007) Effect of capillary condensation on friction force and adhesion. *Langmuir* 23:517-522
- Fengel D, Wegener G (1989a) *Cellulose*. In: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, pp 66-105
- Fengel D, Wegener G (1989b) *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin
- Fernandes Diniz J, Gil M, Castro J (2004) Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology* 37:489-494 doi:10.1007/s00226-003-0216-2
- Fischer WJ, Hirn U, Bauer W, Schennach R (2012) Testing of individual fiber-fiber joints under biaxial load and simultaneous analysis of deformation. *Nord Pulp Paper Res J* 28:237-244
- Forgacs OL, Robertson AA, Mason SG (1957) The Hydrodynamic Behaviour of Papermaking Fibres. In: Bolam F (ed) *Fundamentals of Papermaking Fibres - 1st Fundamental Research Symposium*, vol 1. Technical Section of the British Paper and Board Maker' Association (INC.), Cambridge, pp 447-473
- French AD, Johnson GP (2009) Cellulose and the twofold screw axis: modeling and experimental arguments. *Cellulose* 16:959-973
- Fritz E et al. (2007) Measurement of Cation Exchange Capacity (CEC) of Plant Cell Walls by X-ray Microanalysis (EDX) in the Transmission Electron Microscope. *Microscopy and Microanalysis* 13:233-244
- Futo LP (1969) Qualitative und quantitative Ermittlung der Mikrozugeigenschaften von Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 27:192-202
- Gårdlund L, Wågberg L, Gernandt R (2003) Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 218:137-149
- Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samir MASA (2008) Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *Journal of Adhesion Science and Technology* 5:545-567
- Gels W, Hömmen H, Isermann R, Blum R, Esser A (2012) Einsatz eines Vinylformamid-Copolymers zur Steigerung von Festigkeiten und Produktivität. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 140:925-929
- Genest S, Petzold G, Schwarz S (2010) Interaction of cationic polysaccharides with paper and paper coating components. Paper presented at the Applied Interface Chemistry, München,
- Göttsching L (1970) Das Festigkeitsverhalten von Papier unter statischer und dynamischer Beanspruchung Teil 1. *Paperi ja Puu* 52:535-537, 541-549, 553-554
- Goulet MT (1989) The effect of pulping, bleaching, and refining operations on the electrokinetic properties of wood fiber fines. Doctoral Thesis, Lawrence University
- Grignon J, Scallan AM (1980) Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. *Journal of Applied Polymer Science* 25:2829-2843 doi:10.1002/app.1980.070251215

- Groom LH, Mott L, Shaler SM (2002) Mechanical Properties of Individual Southern Pine Fibers. Part I. Determination and Variability of Stress-Strain Curves with Respect to Tree Height and Juvenility *Wood Fiber Science* 29:14-27
- Gruber E, Schneider J, Weigert J (1999) Möglichkeiten der Beurteilung des Verhornungszustandes. Paper presented at the Papierfaserstofftechnik, Dresden, 1999
- Guldenberg B, Schwarz M, Mayer M (2004) High-speed production of wood free paper grades - an ongoing challenge. Paper presented at the PulPaper, Helsinki, Finland, June 2004
- Gurnagul N, Seth R (1997) Wet-web strength of hardwood kraft pulps: Wet-web tensile strength decreases with increasing fibre wall thickness. *Pulp & paper Canada* 98:44-48
- Gustafsson J (2004) Surface characterization of chemical and mechanical pulp fibres by AFM and XPS. PhD Thesis, Åbo Akademi University
- Gustafsson J, Ciovica L, Peltonen J (2003) The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Polymer* 44:661-670
- Hamilton WC, Ibers JA (1968) Hydrogen bonding in solids. Benjamin, New York
- Hamzeh Y, Sabbaghi S, Ashori A, Abdulkhani A, Soltani F (2013) Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. *Carbohydr Polym* 94:577-583 doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.078
- Hardacker KW (1970) Effects of loading rate, span and beating on individual wood fiber tensile properties. In: Page D (ed) *Physics and Chemistry of Wood Pulp Fibers*, vol 8. Special Technical Association Publication (Tappi), Appleton, New York, USA,
- Hättich T (2000) Impact of press roll adhesion on paper machine runnability and sheet quality. *Paperi ja Puu* 82:393-397
- Heinemann S, Wang S, Peltonen J, Kleen M (2011) Characterization of fiber wall surface structure of chemically modified TMP fibers from Norway spruce. *Nord Pulp Paper Res J* 26:21-30
- Hirn U, Schennach R, Ganser C, Magnusson MS, Teichert C, Östlund S (2013) The Area in Molecular Contact in Fiber-Fiber Bonds. Paper presented at the Advances in Paper Science and Technology - 15th Fundamental Research Symposium, Cambridge, 8.-13.9.2013
- Höpner T, Jayme G, Ulrich JC (1955) Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen. *Das Papier* 9:476-482
- Horvath AE (2006) The effects of cellulosic fiber charges on polyelectrolyte adsorption and fiber-fiber interactions. PhD Thesis, Royal Institute of Technology
- Hua X, Owston T, Laleg M (2011) Wet-Web Strength and Pressability of Highly-Filled Sheets. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA,
- Huang F, Li K, Kulachenko A (2009) Measurement of interfiber friction force for pulp fibers by atomic force microscopy. *Journal of Materials Science* 44:3770-3776 doi:10.1007/s10853-009-3506-8
- Hubbe MA (2006) Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence And Presence of Dry-Strength Agents - A Review. *BioResources* 1:281-318
- Hubbe MA (2014) Prospects for Maintaining Strength of Paper and Paperboard Products While Using Less Forest Resources: A Review. *BioResources* 9:1634-1763
- Hutter A, Kappen J, Trumpp C, Hamm U (2005) Anforderungen innerbetrieblicher Wasserverbraucher an Wasserqualität und Menge. *Papiertechnische Stiftung, München*
- Israelachvili JN (2006a) Contrasts Between Intermolecular, Interparticle and Intersurface Forces. In: *Intermolecular and surface forces*. 2 edn. Academic Press, Amsterdam, pp 152-175
- Israelachvili JN (2006b) Electrostatic Forces Between Surfaces in Liquid. In: *Intermolecular and surface forces*. 2 edn. Academic Press, Amsterdam, pp 213-259
- Israelachvili JN (2006c) Special Interactions: Hydrogen Bonding, Hydrophobic and Hydrophilic Interactions. In: *Intermolecular and surface forces*. 2 edn. Academic Press, Amsterdam, pp 122-136
- Israelachvili JN (2006d) Van Der Waals Forces Between Surfaces. In: *Intermolecular and surface forces*. 2 edn. Academic Press, Amsterdam, pp 176-212
- Jansson AC, Jankowiak R, Schmid C (2008) Produktionserfolge durch reduzierte Wasserhärte. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 136:390
- Jantunen J (1985) Visco-Elastic Properties Of Wet Webs Under Dynamic Conditions. In: C.F.Baker (ed) *VIIIth Fundamental Research Symposium*, vol 8th. Pira International, Oxford, pp 133-162
- Jaycock MJ, Pearson JL (1975) Colloidal aspects of paper formation. Part 1: Factors affecting the electrokinetic properties of cellulose fibers. *Svensk Papperstidning* 78:167-171
- Jayme G (1944) Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 72:187-194
- Jayme G (1958) Properties of wood celluloses. II. Determination and significance of water retention value. *Tappi Journal* 41:180A-183A
- Kadla JF, Gilbert RD (2000) Cellulose structure: A review. *Cellulose Chemistry and Technology* 34:197-216



- Kallmes OJ, Bernier G, Peres M (1977) A mechanistic theory of the load-elongation properties of paper - in four parts; Part 2: The characteristics of fibers taken into account. *Paper Technology and Industry* 18:243-245
- Kendall K (2001a) *Molecular adhesion and its applications: The Sticky Universe*. Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York
- Kendall K (2001b) More Intricate Mechanisms: Raising and Lowering Adhesion. In: *Molecular adhesion and its applications: The Sticky Universe*. Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp 155-178
- Kibblewhite R (1980) Effects of pulp freezing and frozen pulp storage on fibre characteristics. *Wood Science and Technology* 14:143-158
- Kibblewhite R, Brookes D (1975) Factors which influence wet web strength of commercial pulps. *Appita* 28:227-231
- Kibblewhite RP (1973) Effects of beating on wet web behaviour vol 633. New Zealand Forest Service,
- Klein M (2007) Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives. *Papiertechnische Stiftung, Heidenau, Germany*
- Kleppmann W (2011) *Taschenbuch Versuchsplanung*. Taschenbuch Versuchsplanung. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. doi:doi:10.3139/9783446429420.fm
- Koljonen K (2004) Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp. Dr. Thesis, Helsinki University of Technology
- Koljonen K, Österberg M, Johansson LS, Stenius P (2003) Surface chemistry and morphology of different mechanical pulps determined by ESCA and AFM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 228:143-158
- Koskenhely K, Robinson D, Weckroth R (2011) Neue Anwendungen für Mahlgarnituren mit feinem Messer- und Nutenprofil. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 139:103-106
- Kouko J, Salminen K, Kurki M (2007) Laboratory scale measurement procedure of paper machine wet web runnability: Part 2. *Paperi ja Puu* 89:424-430
- Krause T, Le PC (1985) Faserstruktur, Wasserbindung, Trocknung. *Das Papier* 39:V24-V32
- Kulachenko A, Lindström S, Uesaka T Strength of wet fiber networks - Strength scaling. In: *Papermaking Research Symposium, Kuopio, Finland, 2009*. University of Kuopio, Finland, p 10
- Kulachenko A, Uesaka T Simulation of Wet Fibre Network Deformation. In: *Progress in Paper Physics, Montreal, Canada, 2010*. FPIInnovations,
- Kulachenko A, Uesaka T, Lindström S Reinventing mechanics of fibre network. In: *Progress in Paper Physics Seminar, Espoo, 2008*. Helsinki University of Technology (TKK), pp 185-193
- Kurki M, Vestola J, Martikainen P, Pakarinen P The effect of web rheology and peeling on web transfer in open draw. In: *4th International Conference of Web Handling, 1997*. pp 527-543
- Laine J, G. N, Lindström T, Risinger G (2002) Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. *Nord Pulp Paper Res J* 17:50-56
- Laine J, Lindstrom T, Nordmark G, Risinger G (2000) Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nord Pulp Paper Res J* 15:520-526
- Laivins GV, Scallan AM (1993) The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker CF (ed) *Products of Papermaking - Xth Fundamental Research Symposium, vol 2. 10th Fundamental Research Symposium*. Pira, Oxford, pp 1235-1260
- Laleg M, Pikulik I, Ono H, Barbe M, Seth R (1991) The effect of starch on the properties of groundwood papers. *Paper technology and Industry* 32:24-29
- Laleg M, Pikulik II (1991a) Web Strength increase by a cationic aldehyde starch. Paper presented at the Tappi Papermakers Conference,
- Laleg M, Pikulik II (1991b) Wet-web strength increase by chitosan. *Nord Pulp Paper Res J* 6:99-103
- Laleg M, Pikulik II (1992) Strengthening of mechanical pulp webs by chitosan. *Nord Pulp Paper Res J* 7:174-180; 199 doi:10.3183/NPPRJ-1992-07-04-p174-180
- Laleg M, Pikulik II (1993a) Modified starches for increasing paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science* 19:J248-255
- Laleg M, Pikulik II (1993b) Unconventional strength additives. *Nord Pulp Paper Res J* 8:41-47
- Lappalainen T, Kouko J (2011) Determination of local strains and breaking behaviour of wet paper using a high-speed camera *Nord Pulp Paper Res J* 26:288-298
- Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J (2012) Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr Polym* 90:735-764

- Le PC (2002) Einsatz umweltverträglicher Substanzen bei der Papierherstellung zur Adsorption bzw. Komplexierung von Störstoffen und zur Reduzierung biologisch schwer abbaubarer Hilfsmittel. Papiertechnische Stiftung, München
- Le PC, Völkl H-G, Weigl J (1998) Impact of circuit closures on the performance of papermaking chemicals. Paper presented at the Eucepa-Symposium,
- Lee K-P, Ryu JY, Song B-K, Jeong S-H, Park J-M (2010) An Instance of Selecting Retention Chemicals Based on Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) Sheets. *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 42:7-13
- Lehmann H, Richter L (1979) *Werkstoffe der Papierverarbeitung*. Dt. Fachverl., Frankfurt (Main)
- Leporatti S et al. (2005) Interaction forces between cellulose microspheres and ultrathin cellulose films monitored by colloidal probe microscopy - effect of wet strength agents. *Journal of Colloid and Interface Science* 281:101-111 doi:0.1016/j.jcis.2004.08.047
- Lindqvist H (2013) Improvement of wet and dry web properties in papermaking by controlling water and fiber quality. Abo Akademi University
- Lindqvist H, Holmback J, Rosling A, Salminen K, Holmbom B, Auer M, Sundberg A (2013) Galactoglucomannan Derivatives and Their Application in Papermaking. *BioResources* 8:994-1010
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Retulainen E, Fardim P, Sundberg A (2011) Effect of Fines on Dewatering, Wet and Dry Web Properties. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA,
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Retulainen E, Fardim P, Sundberg A (2012) The effect of fibre properties, fines content and surfactant addition on dewatering, wet and dry web properties. *Nord Pulp Paper Res J* 27:104-111
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Sundberg A, Holmbom B, Retulainen E (2009) Effect of electrolytes, pH and surface tension on dry and wet web properties. *Journal of Pulp and Paper Science* 35:148-154
- Lindström T (1980) Effect of chemical factors on fiber swelling and paper strength. *Das Papier* 34:561-568
- Lindström T, Carlsson G (1982a) The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers [pH, paper properties, tensile strength, swelling]. *Svensk Papperstidning* 85
- Lindström T, Carlsson G (1982b) The effect of chemical environment on fiber swelling. *Svensk Papperstidning* 85:R14-R20
- Lindström T, Kolman M (1982) Effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength. *Svensk Papperstidning* 85:R140-R145
- Lindström T, Wågberg L, Larsson T (2005) On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. Paper presented at the *Advances in Paper Science and Technology - 13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK, September 2005
- Linhart F (2005) Some Thoughts on the Mode of Action of Paper Strength Agents. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 133:662-672
- Linna H, Lindqvist U (1988) Web tension in a paper machine and runnability characteristics of web presses. *Pulp and Paper Canada* 89:51-55
- Linna HI, Parola MJ, Virtanen JO (2002) Improving productivity by measuring web tension profiles. *Appita journal* 55:317-322
- Lobben T (1976) Tensile stiffness of paper. Part 2. Activation studied by freeze drying. *Norsk Skogindustri* 30:43-48
- Lobosco V (2004) On the modelling of mechanical dewatering in papermaking. PhD Thesis, Royal Institute of Technology
- Lyne LM, Gally W (1954a) Fiber properties and fiber-water relationships in relation to the strength and rheology of the wet webs. *TAPPI* 37:581-596
- Lyne LM, Gally W (1954b) Studies in the fundamentals of wet web strength. *TAPPI* 37:698-704
- Malhaire C et al. (2009) Experimental setup and realization of thin film specimens for microtensile tests. *Review of Scientific Instruments*:1-5 doi:0.1063/1.3077153
- Mardon J (1961) The release of wet paper webs from various "papermaking surfaces". *Appita Journal* 15:14-34
- Mardon J (1976) Theoretical and Experimental Investigations into Peeling of Paper Webs from Solid-Surfaces. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* 58:797-815
- Marulier C, Dumont PJ, Orgéas L, Rolland du Roscoat S, Caillerie D (2015) 3D analysis of paper microstructures at the scale of fibres and bonds. *Cellulose* 22:1517-1539 doi:10.1007/s10570-015-0610-6
- Matheas J, Erdt M, Altmann S (2011) Zugversuch: Simulation liefert mehr als Labor. *PTS-News* 10:6
- McCallum (1957) A new Wet-Web Strength Tester and Its Application in Paper Mill Process Research and Control. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 48:232-240

- McKenzie AW (1984) The structure and properties of paper Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding. *Appita Journal* 37:580-583
- Michon SGL, Polman IE, Staniszewski P, Militz H (1994) The use of a microtensile strength bench for testing the strength of growth rings of softwoods and hardwoods parallel to the grain. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52:176-178
- Miettinen P, Ketoja J, Klingenberg D (2007) Simulated strength of wet fibre networks. *Journal of Pulp and Paper Science* 33:198-205
- Miettinen PPJ, Kekko P, Kouko J (2009) Relaxation of wet paper by simulations and laboratory-scale experiments. *Nord Pulp Paper Res J* 24:381-387 doi:10.3183/NPPRJ-2009-24-04-p381-387
- Mortimer CE (1987a) *Das Basiswissen der Chemie*. 5. Auflage edn. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York
- Mortimer CE (1987b) *Das Basiswissen der Chemie*. In., 5. Auflage edn. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, p 660
- Myllytie P (2009) Interactions of polymers with fibrillar structure of cellulose fibres: A new approach to bonding and strength in paper. PhD Thesis, University of Technology
- Myllytie P, Holappa S, Paltakari J, Laine J (2009a) Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web. *Nord Pulp Paper Res J* 24:125-134 doi:10.3183/NPPRJ
- Myllytie P, Yin J, Holappa S, Laine J (2009b) The effect of different polysaccharides on the development of paper strength during drying. *Nord Pulp Paper Res J* 24:469-477
- Nanko H, Ohsawa J (1989) Mechanisms of fibre bond formation. In: Baker CF, Punton VW (eds) *Advances in Paper Science and Technology - 9th Fundamental Research Symposium: Fundamentals of Papermaking*, vol 2. Mechanical Engineering Publications Limited, London, Cambridge, pp 783-830
- Nedelcheva MP, Yur'ev VI (1969) *Nacuch, Tr Leningrad Lespotekh Akad* 121
- Nelson P, Kalkipsakis C (1964a) The behavior of salts of a carboxymethylated eucalypt kraft pulp. *TAPPI* 47:170-176
- Nelson P, Kalkipsakis C (1964b) The Carboxymethylation of a Eucalypt Kraft Pulp. *TAPPI* 47:107-109
- Neuman R (1993) Surface force measurement in paper making systems. In: Baker CF (ed) *Products of Papermaking - 10th Fundamental Research Symposium*, vol 2. Pira International, Leatherhead, Oxford, pp 969-1021
- Neumann A, Renzow D, Reumuth H, Richter I-E (1971) Der Einfluss der Rauigkeit auf die Benetzung. *Fortschrittsberichte über Kolloide und Polymere* 55:49-54
- Nilsson B, Wågberg L, Gray D (2000) Conformability of wet pulp fibres at small length scales. Mid Sweden University, Sundsvall, Sweden
- Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H (2002) Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I $\beta$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 124:9074-9082
- Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, Langan P (2003) Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I $\alpha$  from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction. *Journal of the American Chemical Society* 125:14300-14306 doi:10.1021/ja037055w
- Niskanen K (2008) *Paper Physics* vol 16. *Papermaking Science and Technology*, 2nd edn. Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy,
- Nissan AH, Batten GL (1990) On the primacy of the hydrogen bond in paper mechanics. *Tappi Journal* 73:59-164
- Nordman L, Eravuo V (1955) Spänning i vata pappersbanor. *Paperi ja Puu* 8
- Oliver JF (1982) Adhesive film properties affect web adhesion and release from press rolls. *TAPPI* 65:119-123
- Ora M (2012) The effect of Web Structure on Wet Web Runnability. Aalto University
- Ora M, Maloney T (2013) The Effect of Moisture and Structure on Wet Web Strength and its Variation - A Pilot Scale Approach using Dry and Rewetted Mill Made Papers. Paper presented at the *Advances in Paper Science and Technology - 15th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, 8.-13.9.2013
- Paananen A (2007) On the Interactions and Interfacial Behaviour of Biopolymers: An AFM Study. PhD Thesis, Åbo Akademi University
- Paavilainen L (1993a) Conformability, flexibility and collapsibility of sulphate pulp fibres. *Paperi ja Puu* 75:689-691
- Paavilainen L (1993b) Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp. *Paperi ja Puu* 75:343-350
- Page D (1969) A theory for the tensile strength of paper. *Tappi Journal* 52:674-681
- Page DH (1993) A quantitative theory of the strength of wet webs. *Pulp and Paper Science* 19:J175-J176

- Paulapuro H (2001) Wet pressing - Present understanding and future challenges. Paper presented at the Fundamental Research Symposium, Oxford, UK, September 2001
- Pelton R (1993) A model of the external surface of wood pulp fibers. *Nord Pulp Paper Res J* 8:113-119
- Pelton R (2004) On the design of polymers for increased paper dry strength: A review. *Appita Journal* 57:181-190
- Pelton R, Zhang J, Wågberg L, Rundlöf M (2000) The role of surface polymer compability in the formation of fiber/fiber bonds in paper. *Nord Pulp Paper Res J* 15:400-406 doi:10.3183/NPPRJ-2000-15-05-p400-406
- Persson BN, Ganser C, Schmied F, Teichert C, Schennach R, Gilli E, Hirn U (2013) Adhesion of cellulose fibers in paper. *Journal of Physics: Condensed Matter* 25:1-11 doi:10.1088/0953-8984/25/4/045002
- Pikulik II (1997) Wet web properties and their effects on picking and machine runnability. *Pulp and Paper Canada* 98:T487-491
- Pikulik II (2000) The effect of papermaking chemistry on the initial sheet strength and machine runnability. Paper presented at the Scientific & Technical Advances in Wet End Chemistry, Barcelona, 20.6.2000
- Pönni R, Vuorinen T, Kontturi E (2012) Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments. *BioResources* 7:6077-6108
- Popov VL (2010a) Kapillarkräfte. In: *Kontaktmechanik und Reibung*. 2nd edn. Springer Berlin Heidelberg, pp 43-58. doi:DOI 10.1007/978-3-642-13302-2\_1,
- Popov VL (2010b) Qualitative Behandlung eines adhäsiven Kontaktes. In: *Kontaktmechanik und Reibung*. 2nd edn. Springer Berlin Heidelberg, pp 27-42. doi:DOI 10.1007/978-3-642-13302-2\_1,
- Putz H-J, Strauß J (2008a) Einfluss der Lagerung von Altpapierstoffproben auf physikalische und chemische Eigenschaften. *Internationale Papierwirtschaft IPW*:87-97
- Putz H-J, Strauß J (2008b) Einfluss der Probenlagerung von Altpapierstoff auf Messergebnisse physikalischer und chemischer Kenngrößen. TU Darmstadt, Darmstadt
- Pye I, Washburn O, Buchanan J (1965) Structural changes in paper on pressing and drying. In: Bolam F (ed) *Consolidation of the Paper Web - 3rd Fundamental Research Symposium*, vol 1. Techn. Sect. British Paper and Board Makers Assoc, Leatherhead, Cambridge, pp 353-369
- Rance H (1954) Effect of water removal on sheet properties. *TAPPI* 37:640-654
- Rance HF (1980) The Raw materials and processing of papermaking. In: Rance HF (ed) *Handbook of Paper Science*, vol 1. Elsevier Science Ltd., Amsterdam-Oxford-New York, pp 209-291
- Reeves RH (1991) Fibrous raw materials for papermaking. In: Thorp BA (ed) *Paper machine operations*, vol 7. Pulp and paper manufacture, 3rd edn. Tappi Press, Atlanta, pp 26-53
- Retulainen E, Salminen K (2009) Effects of Furnish-Related Factors on Tension and Relaxation of Wet Webs. In: l'Anson SJ (ed) *Advances in Pulp and Paper Research - 14th Fundamental Research Symposium*, vol 2. Pira International, Oxford, pp 1019-1038. doi:ISBN 978-0-9545272-6-6
- Robertson A (1959) The physical properties of wet webs. *TAPPI* 42:969-978
- Robertson A (1963) The physical properties of wet webs. *Svensk Papperstidning* 66
- Röder T, Sixta H (2004) Thermal treatment of cellulose pulps and its influence to cellulose reactivity. *Lenzinger Berichte* 83:79-83
- Ruonala J, Joensuu I, Niskanen T (2012) Pulp quality measurement by imaging technology. *Pulp and Paper Technology Times*, Japan
- Ryu JY, Bong-Keun S (2011) Standardization of RDA Conditions for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Papers. *Journal of Standards and Standardization*:95-104
- Saketi P, Kallio P (2011a) Measuring bond strengths of individual paper fibers using microrobotics. Paper presented at the Progress in Paper Physics Seminar, Graz, Austria, 5-8 September 2001
- Saketi P, Kallio P (2011b) Microrobotic platform for making, manipulating and breaking individual paper fiber bonds. Paper presented at the International Symposium on Assembly and Manufacturing (ISAM), Tampere, Finland, 25.-27.5.2011
- Saketi P, Mikczinzi M, Fatikow S, Kallio P (2013) Methode for investigation of aged fibre-fibre bonds with micro- and nanorobotic tool. Paper presented at the Advances in Paper Science and Technology - 15<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium, Cambridge, 8.-13.9.2013
- Salminen K (2010) The effects of some furnish and paper structure related factors on wet web tensile and relaxation characteristics. Dr., University of Technology
- Scallan A (1983) The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. *Tappi Journal* 66:73-75
- Scallan A, Tigerström A (1992) Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres. *Journal of Pulp and Paper Science* 18:J188-J193
- Scallan AM (1977) The Accommodation of Water within Pulp Fibres. In: C.F.Baker (ed) *Fibre-Water interactions in Paper-Making - VIth Fundamental Research Symposium* vol 6th. Pira International, Oxford, pp 9-29

- Scallan AM, Grignon J (1979) The effect of cations on pulp and paper properties. *Svensk Papperstidning* 82:40-46
- SCAN (1981) Initial Wet Web Tensile Strength, Stretch and Tensile Energy Absorption after Wet Pressing; 35 % dry matter content vol SCAN 12:77 Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee,
- SCAN (2005) Initial wet-web tensile strength, stretch and tensile energy absorption; 25 % dry matter content vol SCAN-CM 31:77. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee,
- Schmied FJ, Teichert C, Kappel L, Hirn U, Schennach R (2012) Joint strength measurements of individual fiber-fiber bonds: An atomic force microscopy based method. *Review of Scientific Instruments* 83:073902-073902-073908
- Schubert H (1982) Kapillarität von Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln. In: *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Springer-Verlag GmbH, Berlin u.a., pp 98-175
- Schwarz M, Bechtel K (2003) Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung - Initial structural strength in sheet formation. *Wochenblatt für Papierfabrikation* 131:950-957
- Scott WE (1991) Paper making chemistry. In: Thorp BA (ed) *Paper machine operations*, vol 7. Pulp and paper manufacture, 3. Ausgabe edn. Tappi Press, Atlanta, pp 140-191
- Seth R (1995) The effect of fiber length and coarseness on the tensile strength of wet webs: a statistical geometry explanation. *Tappi Journal* 78:99-102
- Seth R, Barbe MC, Williams JCR, Page DH (1982) The strength of wet webs: a new approach. *Tappi Journal* 65:135-138
- Seth RS, Page DH, Barbe MC, Jordan BD (1984) The mechanism of the strength and extensibility of wet webs. *Svensk Papperstidning* 87:R36-R43
- Shallhorn PM (2002) Effect of moisture content on wet-web tensile properties. *Journal of Pulp and Paper Science* 28:384-387
- Sjöström E (1989) The origin of charge on cellulosic fibres. *Nord Pulp Paper Res J* 4:90-93
- Sjöström E (1993a) Cellulose Derivatives. In: *Wood chemistry - Fundamentals and applications*-. 2nd edn. Acad. Press, San Diego u.a., pp 204-212
- Sjöström E (1993b) *Wood chemistry - Fundamentals and applications*-. 2nd edn. Acad. Press, San Diego u.a.
- Skowronski J, Robertson AA (1986) The deformation properties of paper: Tensile strain and recovery. *Journal of Pulp and Paper Science* 12:J20-J25
- Stenius P, Koljonen K (2008) Surface Characterization of Mechanical Pulp Fibers by Contact Angle Measurement, Polyelectrolyte Adsorption, XPS, and AFM. In: Hu TQ (ed) *Characterization of Lignocellulosic Materials*. Blackwell, Oxford, pp 36-59. doi:10.1002/9781444305425.ch3
- Stephens JR, Pearson AJ (1970) The Control of Pulp and Papermaking Processes by Wet Web Evaluation. *Appita* 23:261-278
- Stone JE, Scallan AM (1967) The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II Swelling in water and the fiber saturation point. *TAPPI* 50:496-501
- Strauß J (2008) *Die Papiermaschine - Aufbau und Wirkungsweise von Stoffauflauf und Siebpartie*. Paper presented at the Einführung in die Papiererzeugung (Modul 2) Konstantteil, Papiermaschine, Mess- und Regelungstechnik, München,
- Stumm DRK (2007) Untersuchungen zum chemischen Wasserrückhaltevermögen und zur Trocknungsfähigkeit von Papierstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Rolle von chemischen Additiven. Dr. Thesis, TU Darmstadt
- Sutman FJ (2011) The Influence of Filler Content and Process Additives on Wet Web Strength and Runnability. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA,
- SWM (2013) *Münchner Trinkwasser-Analystewerte*. Stadtwerke München, München
- Szeiffova G, Alince B (2003) Wet web strength development. Paper presented at the Internationale Conference Chemical Technology of Wood, Pulp and Paper, Bratislava, 19.9.2003
- TAPPI (1997) *Wet Tensile Breaking Strength of Paper and Paperboard* vol T-456wd-07. Tappi Press
- TAPPI (2001) *Laboratory beating of pulp (valley beater method)* vol T 200 sp-01. Tappi Press
- Tejado A, van de Ven TGM (2009) The strength of wet paper: Capillary forces or entanglement friction? Paper presented at the International Paper and Coating Chemistry Symposium Hamilton, Canada,
- Tejado A, van de Ven TGM (2010) Why does paper get stronger as it dries? *Materials Today* 13:42-49
- Thode E, Bergomi J, Unson R (1960) The application of a centrifugal water-retention test to pulp evaluation. *TAPPI* 43:505-512
- Thomson CI (2007) Probing the nature of cellulosic fibre interfaces with fluorescence resonance energy transfer. PhD Thesis, School of Chemistry and Biochemistry
- Thomson CI, Lowe RM, Ragauskas AJ (2007) Imaging cellulose fibre interfaces with fluorescence microscopy and resonance energy transfer. *Carbohydr Polym* 69:799-804
- Torgnysdotter A, Kulachenko A, Gradin P, Wågberg L (2007) Fiber/fiber crosses: Finite element modeling and comparison with experiment. *Journal of composite materials* 41:1619-1633

- Touchette R, Jenness L (1960) Effect of surface active agents on drainage and physical strength properties of sulfite pulp. *Tappi Journal* 43:5
- van de Ven TGM (2008) Capillary Forces in Wet Paper. *Industrial Engineering Chemical Research* 47:7250-7256 doi:10.1021/ie800423r
- Voyutskij SS (1963) Autohesion and Adhesion of High Polymers vol 4. *Polymer Reviews*. Wiley Interscience Publ., New York
- Wågberg L (2009) Interactions between Fibres and Water and the Influence of Water on the Pore Structure of Wood Fibres. In: Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (eds) *Paper Chemistry and Technology*. Walter de Gruyter GmbH and Co. KG, pp 39-64. doi:10.1515/9783110213447
- Wågberg L (2010) Key Note: Linking fundamental adhesion measurements to paper properties. Paper presented at the Applied Interface Chemistry, München,
- Wågberg L, Annergren G (1997) Physicochemical characterization of papermaking fibres. In: Baker CF (ed) *Advances in Paper Science and Technology -11th Fundamental Research Symposium*., vol 1. Cambridge, pp 1-82
- Walker JCF (2006) *Primary wood processing: principles and practice*. 2nd edn. Springer Verlag, Dordrecht, Netherland
- Washburn O, Buchanan J (1964) Changes in Web Structure on Pressing and Drying. *Pulp and paper magazine of Canada* 65:T400-T408
- Wearing J, Barbe M, Ouchi M (1985) Effect of white-water contamination on newsprint properties. *Journal of Pulp and Paper Science* 11
- Weihls J, Wätzig D, Rauch R (2007) Modernste Online-Faseranalytik zur Mehrwertsteigerung bei der Papierherstellung. Paper presented at the Faserstoff-Symposium, Dresden, Nov. 2007
- Weise U (1998) Hornification: mechanisms and terminology. *Paperi ja Puu* 80:110-115
- Weise U, Hiltunen E, Paulapuro H (1998) Verhornung von Zellstoff und Maßnahmen zu ihrer Reversion. *Das Papier* 52:V14-V19
- Weise U, Maloney T, Paulapuro H (1996) Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. *Cellulose* 3:189-202
- Weise U, Paulapuro H (1996) Der Zusammenhang zwischen Faserschumpfung und Verhornung. *Das Papier* 50:328-333
- Williams DG (1983) A fiber network model theory for the wet web strength of paper. *Tappi Journal* 66:159-162
- Wolfinger T, Westenberger P (2014) Evaluation of specific network properties of paper using computer tomography and the latest Avizo Fire analysing tools. Paper presented at the Conference on Industrial Computed Tomography, University of Applied Sciences Upper Austria, Wels Campus, 24.-28.2.2014
- Young RA (1986) Structure, Swelling and Bonding of Cellulose Fibers. In: Young RA, Rowell RM (eds) *Cellulose - Structure, Modification and Hydrolysis*. Wiley, New York u.a., pp 91-128
- Yu Y, Jiang Z, Fei B, Wang G, Wang H (2010) An improved microtensile technique for mechanical characterization of short plant fibers: a case study on bamboo fibers. *J Mater Science*:739-746 doi:10.1007/s10853-010-4806-8
- Zauscher S, Caulfield DF, Nissan AH (1996) The influence of water on the elastic modulus of paper, Part I: Extension of the H-bond theory. *Tappi Journal* 79:178-182
- Zauscher S, Caulfield DF, Nissan AH (1997) Influence of water on the elastic modulus of paper. Part 2: Verification of predictions of the H-bond theory. *Tappi Journal* 80:214-223
- Zellcheming (1957) Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen vol FA TEST IV/33/57. FA Halbstoff- und Papierprüfung (TEST), Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure Zellcheming
- Zellcheming (1966) Merkblatt Prüfung von Holzstoffe vol VII/1/66 FA Holzstoff-Erzeugung, Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und - Ingenieure
- Zerler D, Kästner H-U (1997) *Werkstoffkunde für den Papiermacher* vol Band 19. Schriftenreihe der Papiermacherschule, 1. Auflage edn. Papiermacherschule Gernsbach, Gernsbach
- Zimmermann B (2012) *Online-Prediction of Wet Web Strength*, 1.12.2009 edn. Papiertechnische Stiftung, Heidenau, Germany

## 8 Publikationsliste

### 8.1 Vorliegende referierte Publikationen

Belle, J. Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014). Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments. *BioResources* 9(2), 1830-1844.

Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J. and Olbrich, A. (2015): Demonstration of Strength Development in Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), *BioResources*, 10(3), 4204-4225.

Belle, J., S. Kleemann, J. Odermatt, and A. Olbrich, A new method showing the impact of pulp refining on fibre-fibre interactions in wet webs. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2016. 31(2): p. 205-212.

Belle, J., and Odermatt, J. (2016). "Initial Wet Web Strength of Paper." *Cellulose* 23(4): 2249-2272.; DOI: 10.1007/s10570-016-0961-7

### 8.2 Weitere, nicht referierte Publikationen: Vorträge

Belle, J., Initiale Nassfestigkeit von Papier. 2012, Hochschule München: 1. Forschungsforum der Hochschule München.

Belle, J., Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014). Giving deeper insights into the mechanisms of initial wet web strength development by an advanced explanatory model. *International Symposium on Applied Interface Chemistry*. N. Polikarpov, M. Biesalski, A. Blanco et al. München, Papiertechnische Stiftung.

Belle, J., Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014). Chemisch-Physikalische Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit. 3. Darmstädter Papierchemie-Kolloquium. M. Biesalski. Darmstadt, Cellulose Chemiker Club Darmstadt (CCCD); Technische Universität Darmstadt.

Belle, J., Initiale Nassfestigkeit von Papier: Verhornung von Zellstofffasern. 2014: 109. Zellcheming Hauptversammlung, Frankfurt am Main.

Belle, J., Kleemann, S. and Fuchs, S. (2014). Initiale Nassfestigkeit – der Schlüssel zur besseren Papiermaschinenperformance. 2. Forschungsforum der Hochschule München / 4<sup>th</sup> PhD-Symposium for Applied Sciences. S. Gwinner and J. Meier. München, University of Applied Sciences Munich.

Belle, J., Kleemann, S. Odermatt, J. and Olbrich, A. (2015). Making Fiber-Fiber Bonds Visible, in 249<sup>th</sup> ACS National Meeting "Cellulose and renewable materials – CELL" Division of the ACS, A. Potthast, L.A. Lucia, and T. Röder, Editors. 2015, ACS: Denver, Colorado, USA.

Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J., and Olbrich, A. (2015). A new Method showing the Impact of Pulp refining on fibre-fibre bonds in wet webs. *International Paper Physics Conference*, A. Isogai and D. C. Coffin, eds., Tokyo, Japan.

## 9 Erläuterung der eigenen Beiträge

### 9.1 Referierte Publikationen

Die Arbeiten an der Hochschule München entstanden im Rahmen des Projektes „Initiale Nassfestigkeit von Papier“, gefördert durch die Bayerische Forschungstiftung (AZ 1000\_11) in Kooperation mit den Unternehmen BTG Instruments GmbH, DS Smith Paper Deutschland GmbH, LEIPA Georg Leinfelder GmbH, Neenah Gessner GmbH, Sappi Stockstadt GmbH und Institut für Verfahrenstechnik Papier e.V. (IVP). Weitere Arbeiten wurden in Kooperation mit der Technischen Universität Darmstadt im Rahmen des Projekts „Erhöhung der Initialen Nassfestigkeit (INF) durch Einsatz neuartiger Polymeradditive“ (INFOR 164), gefördert aus Mitteln des Kuratoriums für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e. V durchgeführt.

Belle, Kleemann, Odermatt (2014) BioResources

“Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments.”

- Konzeption J. Belle
- Durchführung der Versuche durch J. Belle, B. Maur
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle

Belle, Kleemann, Odermatt, Olbrich (2015) BioResources

“Demonstration of Strength Development in Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)”

- Konzeption J. Belle
- Probenvorbereitung J. Belle, B. Maur und A. Olbrich
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle

Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J., and Olbrich, A. (2016). Nordic Pulp & Paper Research Journal

“A new method showing the impact of pulp refining on fibre-fibre interactions in wet webs”

- Konzeption J. Belle
- Probenvorbereitung J. Belle, B. Maur und A. Olbrich
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle

Belle, Odermatt (2016) Cellulose

“Cellulose fiber-fiber bonds in wet webs – A literature review”

- Konzeption durch J. Belle
- Recherche und Auswertung durch J. Belle
- Aufbereitung und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle, J. Odermatt



## 9.2 Nicht referierte Publikationen: Vorträge

Belle, J., Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014). PTS Symposium on Applied Interface Chemistry  
„Giving deeper insights into the mechanisms of initial wet web strength development by an advanced explanatory model”

- Konzeption durch J. Belle
- Durchführung der Versuche durch J. Belle, B. Maur
- Aufbereitung und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle,

Belle, J., Kleemann, S. and Odermatt, J. (2014). 3. Darmstädter Papierchemie-Kolloquium  
„Chemisch-Physikalische Wechselwirkungen und deren Einfluss auf die initiale Nassfestigkeit“

- Konzeption J. Belle
- Durchführung der Versuche durch J. Belle, B. Maur
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle

Belle, J., Kleemann, S. and Fuchs, S. (2014). 2. Forschungsforum der Hochschule München  
„Initiale Nassfestigkeit – der Schlüssel zur besseren Papiermaschinenperformance“

- Konzeption J. Belle
- Durchführung der Versuche durch J. Belle, B. Maur
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle, S. Fuchs

Belle, J.; Kleemann, S.; Odermatt, J.; Olbrich, A., In 249<sup>th</sup> ACS National Meeting “Cellulose and renewable materials” Division of the ACS, Potthast, A.; Lucia, L. A.; Röder, T., Eds. ACS: Denver, Colorado, USA, 2015.

„Making Fiber-Fiber Bonds Visible”

- Konzeption J. Belle
- Probenvorbereitung J. Belle, B. Maur und A. Olbrich
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle

Belle, J., Kleemann, S., and Odermatt, J., Olbrich, A. (2015). International Paper Physics Conference, A. Isogai and D. C. Coffin, eds., Tokyo, Japan.

“A new Method showing the Impact of Pulp refining on fibre-fibre bonds in wet webs”

- Konzeption J. Belle
- Probenvorbereitung J. Belle., B. Maur und A. Olbrich
- Aufbereitung der Ergebnisse und Verfassen des Manuskripts durch J. Belle



## **10 Publikationen**



## **Publikation 1**

BELLE, J., KLEEMANN, S. AND ODERMATT, J. (2014)

“Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments.”

BioResources 9(2): 1830-1844.



# Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments

Jürgen Belle,<sup>a,\*</sup> Stephan Kleemann,<sup>a</sup> and Jürgen Odermatt<sup>b</sup>

The wet web strength is one of the most important parameters for effective paper machine performance. A huge variety of parameters is known from many studies to have an impact on the wet web strength (WWS). In this study, a full factorial design of experiments (DOE) was used to determine the effect of different factors on the WWS. The goal was to use a DOE method within the field of paper strength research to acquire advanced information on the mechanisms of strength development at different dryness levels. The study was carried out with laboratory handsheets made of commercial unbleached softwood pulp, which was refined in a laboratory Hollander beater. The WWS was measured according to the German standard DIN 54514. The analysis of the data showed that weighing of the influencing factors on WWS is possible, which may lead to a better understanding of paper strength development mechanisms at low dryness levels. The applied method was proven to be reliable for the determination of the impact of various factors and will therefore be used in future work.

*Keywords: Beating; Wet web strength; Method; pH value; Design of experiments (DOE)*

*Contact information: a: Munich University of Applied Sciences, Faculty 05, Paper and Packaging, Lothstr. 34, 80335 Munich, Germany; b: University Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft, Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg, Germany; \*Corresponding author: belle@hm.edu*

## INTRODUCTION

For high paper machine effectiveness, wet web strength is one of the most important parameters. This is not only implied by the literature (Guldenberg *et al.* 2004; Edvardsson and Uesaka 2009; Miettinen *et al.* 2009; Lindqvist *et al.* 2012), but can also be seen in the current problems in paper production plants.

The WWS is defined as the magnitude of force that is required to break a wet paper web. In general, the term “initial wetness” comprises solid contents from about 10%, in or after the forming section, to 60%, when passing the first drying cylinder. Dry contents of about 10% are mentioned in the scientific literature until about 1960. In this case, these were values from the forming section or laboratory sheet formers. Today, the lower limit of the “initial wetness range” ranges from 18% up to a maximum of 25%, as these levels are achieved in modern forming sections. Initial wetness depends on the fabric used, the forming section design, the use of additives, and the raw materials (Strauß 2008). The upper limit at dry contents of about 60% is based on the strength level of the paper. The paper is strong enough to pass the machine draws at this dry content without breaking.

The strength properties are highly influenced by the dry content of the paper. The wet web strength is no exception. As already indicated by Brecht (Brecht and Erfurt 1959a), with respect to the work of Lyne and Gallay (1954a), different forces are responsible for the strength development of a paper sheet at various dry contents. In

recent times, different authors (Wågberg and Annergren 1997; Hubbe 2006; Edvardsson and Uesaka 2009; Tejado and van de Ven 2010; Wågberg 2010) pointed out these dependencies. Single phenomena are able to superimpose their effects. Normally, at a certain dry content with defined solid composition, several forces with different impacts are involved in the strength development. Based on this fact, it is in each case necessary to consider the measured strength in relation to the dry content. According to the paper composition, concerning raw materials and additives, the dry content will be influenced – even if all parameters for sheet forming and pressing are constant. An increase of the WWS due to an increase of the dry content could be mistakenly attributed to the fibre and filler composition or to additives' effects.

In 1959, Brecht defined four stages of strength development, all of which greatly depend on the dry content of the paper web (Brecht and Erfurt 1959a; Brecht and Erfurt 1959b). One outcome of the analysis is that for some pulp mixtures at special boundary conditions, the second stage vanishes and only three stages are recognisable. Page developed an equation to calculate the WWS of paper on the basis of capillary forces according to Young-Laplace (Page 1993). Tejado and van de Ven considered this equation insufficient because surface tension and wetting forces are not included (Tejado and van de Ven 2010). Through further experimental work, the “Entanglement Friction Forces Theory” was developed (de Oliveira *et al.* 2008; Tejado and van de Ven 2010). This theory postulates that entanglement and matting between the fibres keeps the wet paper web together and that these forces are primarily responsible for the WWS. These forces are much stronger than the existing capillary forces. With further pressing, hydrogen bonds (H-bonds) are gradually formed and are reinforced by the collapse of the fibre lumen. Because of this collapse, the fibres change from round shapes to flatter ones, which results in a larger contact area between the fibres. This paper omits some aspects, such as the fibre-water gel structure (Wågberg and Annergren 1997), the interactions due to the surface charge of the fibres, and acid-base interactions (Barzyk *et al.* 1997).

Almost parallel to the work of Tejado and van de Ven (2010), Erhard *et al.* published a three-stage theory on strength development (Erhard *et al.* 2010). In the first stage up to a dry content of about 25%, capillary forces and mechanical entanglement of the fibrils are primarily responsible for the approach of the fibres and hence for the resulting strength (Kendall 2001). The morphology of the collapsed fibres enables an approach and initial contact points. The fibre characteristics orthogonal to the fibre longitudinal axis (*e.g.* coarseness) has an effect on fibre collapse and flexibility (Paavilainen 1993a; Paavilainen 1993b; Weise *et al.* 1996). In the second stage, up to 50% dry content, the van der Waals forces of attraction and repulsion begin to act according to the DLVO theory (Derjaguin and Landau 1941; Derjaguin 1954; Pelton 1993; Wågberg and Annergren 1997). In addition, a flexible, visco-elastic and soft fibre surface is needed for the formation of larger contact areas between the fibres (Pelton 1993; Nilsson *et al.* 2000). These properties promote the diffusion of polymer chains and polyelectrolytes from wood polysaccharides, especially from xylan (McKenzie 1984; Pelton 1993).

The third stage is the development of dry strength, which is not relevant for the field of WWS research.

Extensive research has already been carried out to increase the wet web strength of paper, considering that fibre characteristics play a major role in strengthening paper at low dryness levels. These studies can be divided into three different areas. The first class of studies investigates the properties resulting from wood type and pulp processing. The



second class of studies examines the composition of different pulp types, while the main topic of the third class of studies is pulp refining to improve the WWS.

Early work was carried out with ground wood and sulphite pulp mixtures (Brecht and Klemm 1952; Brecht and Langer 1953; Brecht and Erfurt 1961). It was determined that a pulp mixture gives, in all instances, higher WWS compared to the values of its single components. This was also confirmed in some newer publications with actual pulp qualities (Corson 1979; Seth *et al.* 1984; Luukko 1999; Schwarz and Bechtel 2003; Klein 2007).

An improvement of the WWS can be generated by refining pulp to a certain extent (da Silva *et al.* 1982; Szeiffova and Alince 2003; Klein 2007; Lindqvist *et al.* 2011).

In recent years, much effort has been expended in testing and developing additives based on conventional and renewable resources. For example, cationic aldehyde starch (Laleg and Pikulik 1991; Laleg and Pikulik 1993; Retulainen and Salminen 2009), guar gum (Weigl *et al.* 2004; Oksanen *et al.* 2011b; 2012b), CMC (Klein 2007), and chitosan (Laleg and Pikulik 1992; Borchers 2004) are able to affect the WWS positively when added to the approach flow or as a sprayed wet end application. Another research group developed vinylformamide copolymers to increase the WWS with good results (Esser *et al.* 2008; Gels *et al.* 2012). In addition, retention aids and surface-active chemicals have an impact on paper sheet dewatering and thus also on the WWS (Alince *et al.* 2006; Lindqvist *et al.* 2012). On the other hand, additives that influence the fibre swelling are also options for obtaining better WWS (Laine *et al.* 2000; Laine *et al.* 2002; Koljonen 2004; Horvath 2006).

This short review demonstrates that the task of influencing the WWS is multi-dimensional. In the cited articles, the relationship between parameters is mostly tested and evaluated in a two-dimensional manner. The influence of interactions is neglected. The knowledge on the interactions and the effects of the above-mentioned parameters and additives is still limited — especially the factors that depend on paper dryness. In this paper, a method based on design of experiments (DOE) is presented to answer the questions of multi-dimensional evaluation and of weighing the influencing parameters on WWS. To show the performance of the method, this paper focuses on the parameters' dryness, pH, and dewatering resistance, measured as Schopper Riegler (SR). Besides the dryness and the degree of refining especially the parameter pH was selected to study the different mechanism between dry and wet web strength. For dry strength it is already known that increasing pH leads to increased dry strength because of better flexibility of the fibres showed via the water retention value (Lindström 1980; Lindström and Kolman 1982). The question rises whether this could be also the case for wet paper web or is it possible to see a different mechanism of strength development in the paper at low dryness? This paper will give researchers, as well as practical paper workers, an awareness of multi-dimensional evaluation of wet web strength.

## EXPERIMENTAL

### Pulp Preparation

Unbleached softwood kraft pulp (Monopol V, Mondi Frantschach, Austria) was used. It was pulped with Munich tap water and refined with a Voith laboratory valley beater according to TAPPI T200 SP01 to 20 SR and 31 SR.

## pH Adjustment

The pH values were adjusted with 1 M hydrochloric acid (HCl) to pH 1 or pH 4.5, or with 1 M sodium hydroxide (NaOH) to pH 8.

## Sheet Preparation

Sheets were formed with the Retention and Drainage Analyzer (RDA) from Company Frank PTI (Lee *et al.* 2010; Ryu and Bong-Keun 2011). This special sheet forming device was chosen to enable proper and reliable sheet forming with only 1 L of stock solution. This is advantageous for working with adjusted pH values and avoiding a washing effect, which could occur if the sheets were prepared with conventional sheet formers.

## Dry Content Adjustment

To adjust the sample dryness to 20% and 35%, filter paper and a Rapid-Koethen couch roll were used. For preparing samples with 55% dry content, a laboratory roll press by Sumet-Messtechnik was used. To obtain reproducible and solid values, the samples were pressed within a defined sandwich on a support plate (Fig. 1).

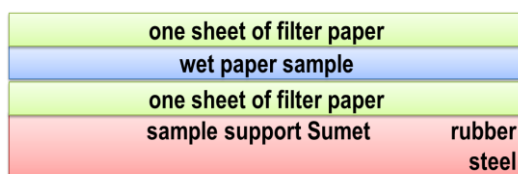


Fig. 1. Defined pressing sandwich and support plate

## Measurements

The wet web strength measurement was conducted on the basis of the German standard “Prüfung der initialen Nassfestigkeit” (DIN 54514 2008).

For the measurement, a vertical tensile testing machine from Zwick was used. Immediately before each measurement, the test strip was weighed to determine the real dryness of the paper for the evaluation. A special clamp with a grooved role was designed to ensure that the strip is not wedged in direct above or below the free clamping length. The clamping force was distributed via a 90° redirection on the grooved role, ensuring that no water was pressed in the span. The tensile strain measurement was performed with a speed of 1.5 mm/s until the strip ruptured (Schwarz and Bechtel 2003).

The results of the WWS measurements were used to calculate the value of  $F_{index}$  (see Eq.1):

$$F_{index} = \frac{\frac{F_{max}[N]}{\text{test strip width}[mm]} \times 10^3}{\text{basis weight of test strip}[\frac{g}{m^2}]} \text{ [Nm/g]} \quad (1)$$

## Process of Sheet Preparation and Measurement

At first, 360 g of oven-dry pulp was suspended in 23 L of tap water and beaten. Afterwards, the pulp was diluted and stored in batches in 15-L dispensers. There, the pH value was adjusted to the required level. Then, the sheets were formed. According to DIN 54514, the handsheets were stored for a minimum of 12 h in plastic bags at 7 °C. This provides moisture profile equalisation over the whole sheet structure. After moisture

content adjustment, the sheets were stored for at least 12 h at 7 °C. Afterwards, test strips were prepared and the dry content was adjusted precisely. Tensile measurements were then carried out.

### Design of Experiments

To obtain a valid procedure for the laboratory trials, a full factorial design of experiment was developed with the software Modde 9.1 from Umetrics. This software was also used to evaluate the generated data. Figure 2 shows the experiment trial area.

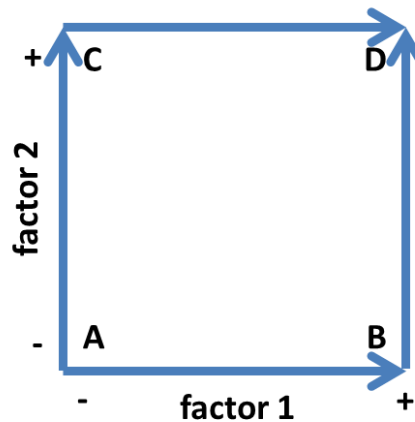


Fig. 2. Trial system

The following equation (Kleppmann 2011) was used to calculate the factor weighing of the two changed parameters.

$$effect_{factor\ 2} \left[ \frac{Nm}{g} \right] = \frac{C + D}{2} - \frac{A + B}{2} \quad (2)$$

It is understood that:

$\frac{C+D}{2}$  is the mean value of results at factor 2 level + (high).

$\frac{A+B}{2}$  is the mean value of results at factor 2 level – (low).

For the evaluation of a DOE, the following parameters are important (Eriksson *et al.* 2008):

Condition number: The condition number represents a measure of the sphericity of the design. All values below 3 are a measure of a good design for screening of robustness tests like those used in this work.

- Variation R<sup>2</sup>: Shows the variation of the measured values (goodness of fit).
- Variation Q<sup>2</sup>: Expresses the variation of the response predicted by the model according to cross validation (goodness of prediction).

The closer the values of R<sup>2</sup> and Q<sup>2</sup> are to 1, the better the fit of the measured values and the resulting model.

- Model validity: This value is a measure of the validity of the model. When the model validity is larger than 0.25, there is no lack of fit of the model, so the model is valid.
- Reproducibility: This number shows the variation of the responses. A value greater than 0.5 shows a small pure error and a good control of the experimental procedure.

### Approach

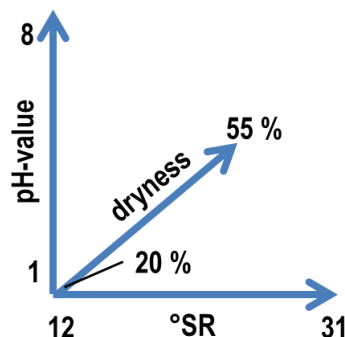
It is well known that the WWS is influenced by surface phenomena like capillary forces, acid-base interactions (Lindström 1980; Lindström and Kolman 1982), polarity surface energy (Lyne and Gally 1954a), and surface roughness of single fibres (Leporatti *et al.* 2005; Persson *et al.* 2013). In addition, the morphology of the fibres affects the WWS (Brecht and Klemm 1952; Lyne and Gally 1954b), as does fibre swelling (Brecht and Erfurt 1959a). Some authors state that the fibre morphology influences the strength much more than the surface phenomena do (van de Ven 2008; Tejado and van de Ven 2010). However, it is not clearly stated to which extent these forces influence the WWS at certain moisture contents.

To get an idea of how this mechanism operates, the degree of refining and the pH were varied. These parameters worked as sum parameters. The degree of refining is responsible for several fibre morphological changes, such as fibre length, fines, broken fibres, and fibril content. A change in the pH value affects the fibre surface charge, the degree of swelling, and the conductivity in water. It is obvious that there is an additional intersection if the pH-value and the beating degree are changed (Fig. 3).



**Fig. 3.** Intersection model of refining and pH value

With this background information, the design of experiments leads to the design region in Figure 4.



**Fig. 4.** Trial design region

The order of measurements and adjustments was as follows: At first the value of SR was determined immediately after the valley beater to indicate the extent of refining. The pH was then adjusted, shortly before sheet forming. Thirdly, the dryness was modified directly before measuring the paper strength.

## RESULTS AND DISCUSSION

The evaluation of the measured values resulted in the following key outcomes:

Condition number of the model:	1.27719
Number of experiments:	250
Explained variation $R^2$ :	0.98
Predicted variation $Q^2$ :	0.91
Model validity:	0.533
Reproducibility:	0.998

### WWS Affected by pH and SR Variation

As mentioned above, changing a single parameter affects at least two others. For further interpretation, the following interactions should be considered:

- increasing pH increases the degree of swelling and the negative zeta potential value of the fibre,
- increasing degree of beating increases the degree of swelling and the surface area of the fibrous material

With respect to existing knowledge, these results can be interpreted as follows: the results of the DOE evaluation show in Fig. 5 that pulp refining up to a certain degree has a positive effect on WWS, as had been established in earlier investigations (da Silva *et al.* 1982; Retulainen and Salminen 2009). There is no change in WWS due to the pH change at a low dryness level. This is different to what is known from dry paper.

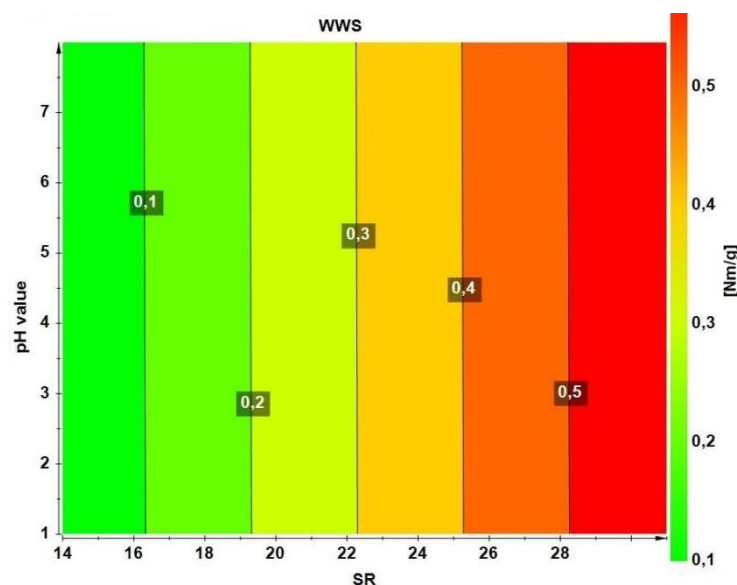
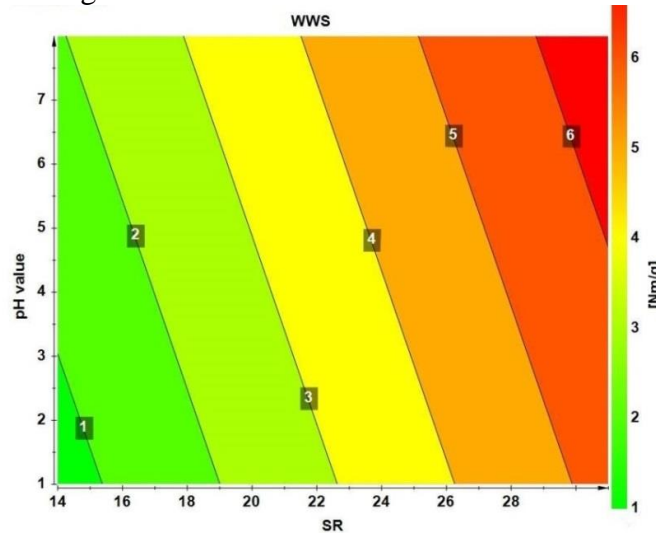


Fig. 5. Development of WWS [Nm/g] depending on pH/SR value at 20% sheet dryness

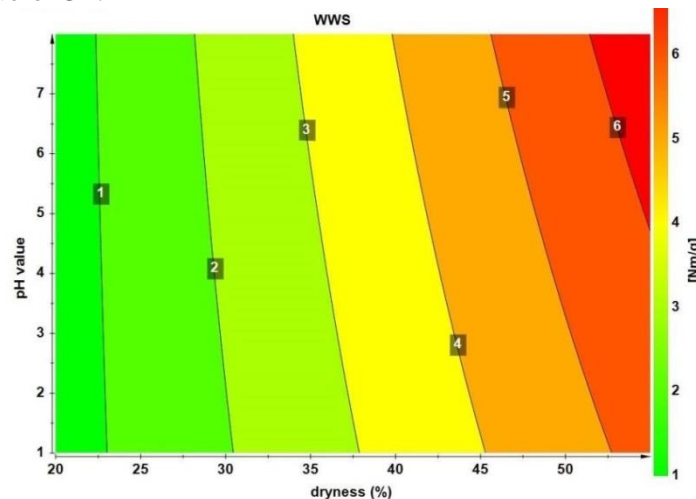
The strength of dry paper increases with increasing pH value (Lindström 1980) because of increasing fibre swelling. This leads to a better contact between fibres and enhanced hydrogen bonding between fibres. This effect cannot be seen with high water content in the sheet. At this dryness level, only one kind of frictional connection is acting (de Oliveira *et al.* 2008).

Figure 6 shows the responses of the WWS at a dryness level of 55%. These results are in agreement with the model mentioned by Lindström (Lindström 1980): higher pH values cause fibre swelling and softening, resulting in a higher rate of entanglement. That means on the one hand macromolecular and molecular entanglement of cellulose material (Casey 1960; Voyutskij 1963; Kibblewhite 1973; Clark 1978; McKenzie 1984; Neuman 1993; Pelton 1993; Persson *et al.* 2013), and on the other hand that the more flexible fibres will become more entangled with each other during sheet formation (Nanko and Ohsawa 1989; Nilsson *et al.* 2000). In combination with a lower amount of residual water, this results in an increased amount of hydrogen bonding between the fibres and higher WWS.



**Fig. 6.** Development of WWS [Nm/g] depending on pH/SR value at 55 % sheet dryness

Figure 7 shows the development of WWS depending on the pH value and dryness level at a SR value of 31.



**Fig. 7.** Development of WWS [Nm/g] depending on pH and dryness at 31 SR

Due to the multi-dimensional evaluation with DOE, it is possible to clearly see the dependency of an increasing pH with increasing dryness. Because the pH value affects the fibre swelling as well as the surface charge and the conductivity, these factors did not affect the WWS at low dryness levels of around 20%. This indicates that only the entanglement between the fibres affected the WWS, as Oliveira *et al.* and Tejado and van de Ven stated earlier (de Oliveira *et al.* 2008; Tejado and van de Ven 2009; Tejado and van de Ven 2010). The WWS at lower SR values showed similar results for increasing pH and dryness.

### Weighing of Interactions and Effects

As mentioned above, the weighing of interactions can be calculated throughout the DOE analysis. The results for low and high pH and SR at a dryness level of 55% are:

A <sub>(pH 1; SR 14)</sub> :	0.6 Nm/g
B <sub>(pH 1; SR 32)</sub> :	1.9 Nm/g
C <sub>(pH 8; SR 14)</sub> :	5.3 Nm/g
D <sub>(pH 8; SR 32)</sub> :	6.6 Nm/g

The results were put into Eq. 3 to calculate the effect of a SR change:

$$effect_{SR} \left[ \frac{Nm}{g} \right] = \frac{5.3 + 6.6}{2} - \frac{0.6 + 1.9}{2} = 4.6 \text{ Nm/g} \quad (3)$$

The complete results for this investigation of the WWS in Nm/g are summarised in Table 1.

**Table 1.** Summary of Calculated Effects on the WWS [Nm/g]

Dryness	SR	pH	Interaction SR*pH
20%	0.6	0	0.3
35%	2.3	0.6	1.1
55%	4.6	1.3	0.7

### Weighing of Interactions and Effects

The calculated values clearly show that the effect of the SR value was much greater than that of the pH value. There was no influence of the pH value at 20% sheet dryness. The interaction effects of SR and pH value were low.

Figure 8 shows the development of the WWS in relation to the interaction effects of pH and SR values at 55 % dryness. The impact of refining is apparent. The interactions between pH and SR can therefore be neglected.

Figure 9 shows the weighing of effects as absolute values of the WWS change. Refining had the most important impact. A pH adjustment from pH 1 to pH 8 at the dryness level of 20% had no effect, and at 35% and 55%, it led to an increase in the WWS.

A dryness level increase from 20% to 55% caused an approximately ten-fold increase in the WWS.

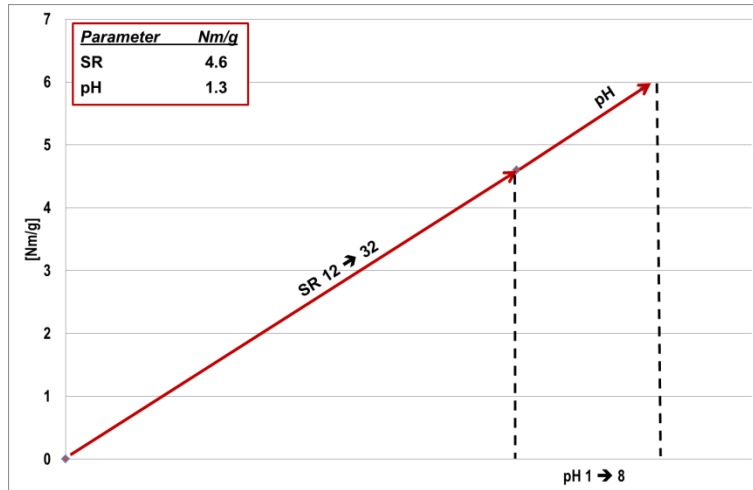


Fig. 8. Development of WWS at 55% dryness related to the interaction effects of pH and SR

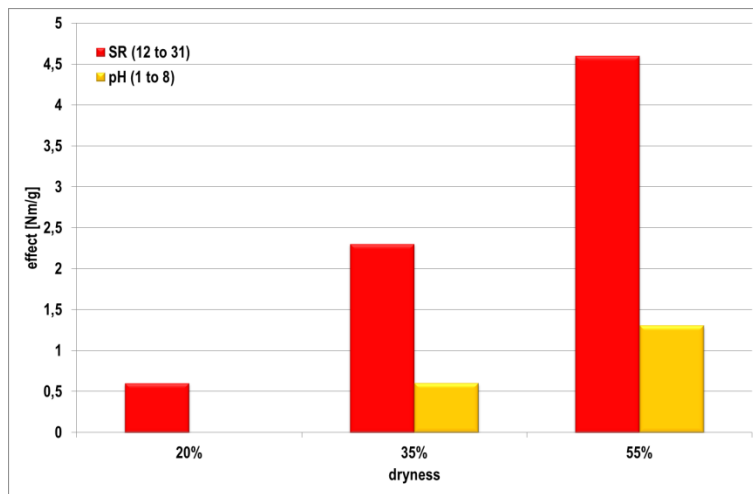


Fig. 9. Weighing of effects of WWS development at certain dryness levels

## CONCLUSIONS

- Using design of experiments (DOE) and its various possibilities to analyse the data is beneficial for evaluating the multi-dimensional reflection of the WWS phenomenon and shows among other things the weighing of the varied factors. This method enables researchers to find the dependencies of different parameters on WWS, including the interactions and the weighing of these factors. With this method, it is possible to ascertain clearly the extent to which a single parameter influences the WWS. In conclusion, it can be stated that DOE is a powerful method not only for product development but also for scientific work.
- The use of DOE showed, in this experimental design, that pH value, with all of its influence on the fibre chemistry, had no impact on the WWS at a dryness level of 20%, as postulated by Tejado and van de Ven (2010).



3. By increasing the dryness to around 25%, the influence of the pH value was beginning to behave as it is known from the literature for dry paper (Lindström 1980).
4. An increasing dryness level as well as an increasing SR value had a major positive impact. Therefore, it is important to consider that an increasing SR value increases the water retention value, leading to more difficulties attaining a certain dry content.
5. In future work, this method will be used in different investigations to obtain more holistic information on the mechanisms that hold the paper structure together at low dryness levels and to determine how to prepare the stock to obtain higher strength with less effort.

## ACKNOWLEDGMENTS

Special thanks go to Mrs. Beate Maur for her skillful help in sheet forming and tensile strength measuring. The financial support for this project ("Initiale Nassfestigkeit von Papier" AZ 1000\_11) was provided by the Bayerische Forschungsförderung, Munich.

## REFERENCES CITED

- Alinec, B., Vanerek, A., De Oliveira, M. H., and van de Ven, T. G. M. (2006). "The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21(5), 653-658.
- Barzyk, D., Page, D., and Ragauskas, A. (1997). "Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength," *Journal of Pulp and Paper Science* 23(2), J59-J61.
- Borchers, B. (2004). "Chitosan as innovative additive for the use in the wet end to get special quality in specialty- and hygiene papers," R&D Reports. Heidenau, Deutschland, Papiertechnische Stiftung: 71.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1959a). "Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition," *Tappi Journal* 42(12), 959-968.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1959b). "Neue Einblicke in die Zugfestigkeit von Papieren," *Das Papier* 13(23/24), 583-592.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1961). "Neuere Untersuchungen über den Einfluß des Formcharakters von Holzschliff auf die Festigkeit von Schliffblättern," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 89(23/24), 1136-1144.
- Brecht, W., and Klemm, K. H. (1952). "Das Strukturgemisch eines Holzschliffes als Schlüssel für die Kenntnis seiner technologischen Eigenschaften," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 80(11), 364-370.
- Brecht, W., and Langer, H. (1953). "Über die initiale Nassfestigkeit von Papierzellstoffen," *Das Papier* 7(23/24), 452-458.
- Casey, J. P. (1960). *Nature of fiber bonding. Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*. New York, Interscience Publishers Inc. 2, VII, 664-721.
- Clark, J. d. A. (1978). *Molecular Fibrillation and Partial Solubility. Pulp Technology and Treatment for Paper*. San Francisco, Miller Freeman Publications, INC., 7. Bonding of cellulose surface, 151-152.

- Corson, S. R. (1979). "Influence of fibre and fines fractions on thermomechanical pulp properties," Norwegian Institute of Technology. Trondheim, Norway, University of Trondheim. Dr. Thesis.
- da Silva, C., Marton, R. and Granzow, S. (1982). "Effect of beating on wet web properties," *Tappi Journal* 65(11), 99-103.
- de Oliveira, M. H., Maric, M. and van de Ven, T. G. M. (2008). "The role of fiber entanglement in the strength of wet papers," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 23(4), 426-431.
- Derjaguin, B. (1954). "A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes," *Discussions of the Faraday Society* 18, 85-98.
- Derjaguin, B. and Landau, L. (1941). "The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions," *Acta Phys-Chim USSR* 14(633), 331-354.
- DIN 54514 (2008). Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der initialen Nassfestigkeit (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: 12.
- Edvardsson, S. and Uesaka, T. (2009). "System stability of the open draw section and paper machine runnability. Advances in Pulp and Paper Research," 14th Fundamental Research Symposium. S. J. I'Anson. Oxford, Pira International. 1, Session 4 Running Webs, 557-576.
- Erhard, K., Arndt, T. and Miletzky, F. (2010). "Einsparung von Prozessenergie und Steuerung von Papiereigenschaften durch gezielte chemische Fasermodifizierung," *European Journal of Wood and Wood Products* 68(3), 271-280.
- Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C. and Wold, S. (2008). Design of Experiments: Principles and Applications. Umea, Sweden, MKS Umetrics AB.
- Esser, A., Rübenacker, M., Schall, N., Baumann, P., Krüger, E. and Kuhn, J. (2008). Strength for the Future – Moderne Verfestigungskonzepte und -mechanismen. 17. Internationales Münchner Papier Symposium. S. Kleemann. München, IMPS Management 17.
- Gels, W., Hömmen, H., Isermann, R., Blum, R. and Esser, A. (2012). "Einsatz eines Vinylformamid-Copolymers zur Steigerung von Festigkeiten und Produktivität," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 140(12), 925-929.
- Guldenberg, B., Schwarz, M. and Mayer, M. (2004). High-speed production of wood free paper grades - an ongoing challenge. PulPaper. Helsinki, Finland.
- Horvath, A. E. (2006). The effects of cellulosic fiber charges on polyelectrolyte adsorption and fiber-fiber interactions. Department of Fibre and Polymer Technology. Stockholm, Sweden, Royal Institute of Technology. Dr. Thesis: 68.
- Hubbe, M. A. (2006). "Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence And Presence of Dry-Strength Agents - A Review," *BioResources* 1(2), 281-318.
- Kendall, K. (2001). More Intricate Mechanisms: Raising and Lowering Adhesion. Molecular adhesion and its applications: The Sticky Universe. New York, Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, 8, 155-178.
- Kibblewhite, R. P. (1973). Effects of beating on wet web behaviour, New Zealand Forest Service.

- Klein, M. (2007). Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives. R&D Reports. Heidenau, Deutschland, Papiertechnische Stiftung: 29.
- Kleppmann, W. (2011). Taschenbuch Versuchsplanung, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- Koljonen, K. (2004). "Effect of surface properties of fibres on some paper properties of mechanical and chemical pulp," Department of Forest Products Technology. Espoo, Finland, Helsinki University of Technology. Dr. Thesis: 93.
- Laine, J., G., N., Lindström, T. and Risinger, G. (2002). "Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17(1), 50-56.
- Laine, J., Lindstrom, T., Nordmark, G. and Risinger, G. (2000). "Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15(5), 520-526.
- Laleg, M. and Pikulik, I. I. (1991). "Web Strength increase by a cationic aldehyde starch," Tappi Papermakers Conference, Tappi: 577-590.
- Laleg, M. and Pikulik, I. I. (1992). "Strengthening of mechanical pulp webs by chitosan," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 7(4), 174-180; 199.
- Laleg, M. and Pikulik, I. I. (1993). "Unconventional strength additives," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 8(1), 41-47.
- Lee, K.-P., Ryu, J. Y., Song, B.-K., Jeong, S.-H. and Park, J.-M. (2010). "An Instance of Selecting Retention Chemicals Based on Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) Sheets," *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 42(3), 7-13.
- Leporatti, S., Sczech, R., Riegler, H., Bruzzano, S., Storsberg, J., Loth, F., Jaeger, W., Laschewsky, A., Eichhorn, S. and Donath, E. (2005). "Interaction forces between cellulose microspheres and ultrathin cellulose films monitored by colloidal probe microscopy - effect of wet strength agents," *Journal of Colloid and Interface Science* 281, 101-111.
- Lindqvist, H., Salminen, K., Kataja-aho, J., Retulainen, E., Fardim, P. and Sundberg, A. (2011). Effect of Fines on Dewatering, Wet and Dry Web Properties. PaperCon 2011. Cincinnati, USA, Tappi: 887-894.
- Lindqvist, H., Salminen, K., Kataja-aho, J., Retulainen, E., Fardim, P. and Sundberg, A. (2012). "The effect of fibre properties, fines content and surfactant addition on dewatering, wet and dry web properties," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 27(1), 104-111.
- Lindström, T. (1980). "Effect of chemical factors on fiber swelling and paper strength," *Das Papier* 34(12), 561-568.
- Lindström, T. and Kolman, M. (1982). "Effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength," *Svensk Papperstidning* 85(15), R140-R145.
- Luukko, K. (1999). "Characterisation and properties of mechanical pulp fines. Laboratory of Paper Technology," Espoo Helsinki, Finland, University of Technology. Dr. Thesis.
- Lyne, L. M. and Gally, W. (1954a). "Fiber properties and fiber-water relationships in relation to the strength and rheology of the wet webs," *Tappi* 37(12), 581-596.

- Lyne, L. M. and Gally, W. (1954b). "Studies in the fundamentals of wet web strength," *Tappi* 37(12), 698-704.
- McKenzie, A. W. (1984). "The structure and properties of paper Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding," *Appita Journal* 37(7), 580-583.
- Miettinen, P. P. J., Kekko, P. and Kouko, J. (2009). "Relaxation of wet paper by simulations and laboratory-scale experiments," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 24(4), 381-387.
- Nanko, H. and Ohsawa, J. (1989). Mechanisms of fibre bond formation. Advances in Paper Science and Technology - 9th Fundamental Research Symposium: Fundamentals of Papermaking. C. F. Baker and V. W. Punton. Cambridge, Mechanical Engineering Publications Limited, London. 2, Session 5 Drying, 783-830.
- Neuman, R. (1993). "Surface force measurement in paper making systems," Products of Papermaking - 10th Fundamental Research Symposium. C. F. Baker. Leatherhead, Oxford, Pira International. 2, Session IV - Paper as an Absorbing or Barrier Material, 969-1021.
- Nilsson, B., Wågberg, L. and Gray, D. (2000). "Conformability of wet pulp fibres at small length scales," *Fibre Science and Communication Network Reports*. Sundsvall, Sweden, Mid Sweden University: 17.
- Paavilainen, L. (1993a). "Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp," *Paperi ja Puu* 75(5), 343-350.
- Paavilainen, L. (1993b). "Conformability, flexibility and collapsibility of sulphate pulp fibres," *Paperi ja Puu* 75(9-10), 689-691.
- Page, D. H. (1993). "A quantitative theory of the strength of wet webs," *Pulp and Paper Science* 19(4), J175-J176.
- Pelton, R. (1993). "A model of the external surface of wood pulp fibers," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 8(1), 113-119.
- Persson, B. N., Ganser, C., Schmied, F., Teichert, C., Schennach, R., Gilli, E. and Hirn, U. (2013). "Adhesion of cellulose fibers in paper," *Journal of Physics: Condensed Matter* 25(4), 1-11.
- Retulainen, E. and Salminen, K. (2009). Effects of Furnish-Related Factors on Tension and Relaxation of Wet Webs. Advances in Pulp and Paper Research - 14th Fundamental Research Symposium. S. J. I'Anson. Oxford, Pira International. 2, Session 6 Mechanical Properties, 1019-1038.
- Ryu, J. Y. and Bong-Keun, S. (2011). "Standardization of RDA Conditions for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Papers," *Journal of Standards and Standardization*(2), 95-104.
- Schwarz, M. and Bechtel, K. (2003). "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung - Initial structural strength in sheet formation," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 131(16), 950-957.
- Seth, R. S., Page, D. H., Barbe, M. C. and Jordan, B. D. (1984). "The mechanism of the strength and extensibility of wet webs," *Svensk Papperstidning* 87(6), R36-R43.
- Strauß, J. (2008). Die Papiermaschine - Aufbau und Wirkungsweise von Stoffauflauf und Siebpartie. Einführung in die Papiererzeugung (Modul 2) Konstantteil, Papiermaschine, Mess- und Regelungstechnik. F. Brüning and C. Mannert. München, Papiertechnische Stiftung.
- Szeiffova, G. and Alince, B. (2003). "Wet web strength development," *Pulp and Paper Science and Technology Wood Pulp Paper*, 225-228.

- Tejado, A. and van de Ven, T. G. M. (2009). "The strength of wet paper: Capillary forces or entanglement friction?" International Paper and Coating Chemistry Symposium Hamilton, Canada. 7th.
- Tejado, A. and van de Ven, T. G. M. (2010). "Why does paper get stronger as it dries?" *Materials Today* 13(9), 42-49.
- van de Ven, T. G. M. (2008). "Capillary Forces in Wet Paper," *Industrial Engineering Chemical Research* 47(19), 7250-7256.
- Voyutskij, S. S. (1963). Autohesion and adhesion of high polymers. New York, Wiley Interscience Publ.
- Wågberg, L. (2010). Key Note: Linking fundamental adhesion measurements to paper properties. W. Dietz, L. Bley and R. Grenz. Applied Interface Chemistry, München, PTS.
- Wågberg, L. and Annergren, G. (1997). Physicochemical characterization of papermaking fibres. Advances in Paper Science and Technology -11th Fundamental Research Symposium:. C. F. Baker. Cambridge. 1, Review Papers, 1-82.
- Weise, U., Maloney, T. and Paulapuro, H. (1996). "Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres," *Cellulose* 3(1), 189-202.

Article submitted: November 8, 2013; Peer review completed: December 22, 2013;  
Revised version received and accepted: January 30, 2014; Published: February 4, 2014.



## **Publikation 2**

Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J. and Olbrich, A. (2015):

“Demonstration of Strength Development in Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)”;

BioResources, 10(3), 4204-4225.





# Demonstration of Strength Development in Initial Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

Jürgen Belle,<sup>a,\*</sup> Stephan Kleemann,<sup>a</sup> Jürgen Odermatt,<sup>b</sup> and Andrea Olbrich<sup>b</sup>

Various models exist that explain strength development in the wet web. Furthermore the scanning electron microscope (SEM) has been used in the paper industry to characterise cellulosic fibres and paper. The documentation of the initial wet web properties needs very specific requirements for sample preparation. An SEM image shows the sample's surface, so the wet sample's water film would cover all fine fibre structures. For this reason the samples must be dried prior to analysis. Freeze drying is a common method that is described to prepare samples for characterisation of single fibres before and after mechanical treatment. In this investigation the structure of the initial wet web was physically fixed by rapid freezing, followed by freeze drying. Afterwards, the samples were analyzed by Field Emission SEM (FE-SEM). The generated images support the hypothesis that fibrils partially extend themselves from the fibre and interact with adjacent fibres.

*Keywords: Dryness; Fibre collapse; Form fit; Hornification; Initial wet web strength*

*Contact information: a: Munich University of Applied Sciences, Faculty 05, Paper and Packaging, Lothstr. 34, 80335 Munich, Germany; b: University Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft, Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg, Germany; \*Corresponding author: belle@hm.edu*

## INTRODUCTION

Initial wet web strength is one of the most important parameters to ensure effective paper machine runnability (Guldenberg *et al.* 2004; Sutman 2011; Ora and Maloney 2013). Generally, the designation “initial wet” spans a dryness level from approximately 10% during the sheet formation up to approximately 60% in the first dryer groups. Today, depending on the respective forming section construction and the utilised fibrous material, dryness levels of 18% up to a maximum of 25% at the end of the wire section are achieved (Strauß 2008). After the press section the dryness level is in the range of 40 to 55%; this also depends on press construction and the utilized fibre sources. Many different explanations and models, which describe initial wet web strength mechanisms, have been published.

Several papers mention capillary forces as the decisive factor for the initial wet web strength in the early dewatering stages of the paper web (Campbell 1933; Rance 1980; Page 1993; Persson *et al.* 2013). As the distance between two fibres becomes smaller and smaller while dewatering proceeds, the capillary forces between the fibres become greater – similar to the glass plate effect (Ek *et al.* 2009; Belle *et al.* 2014b). The fibre surface roughness significantly influences the capillary- and adhesion-forces during dewatering (Fuller and Tabor 1975; Page 1993; Kendall 2001; Alince *et al.* 2006; Feiler *et al.* 2007; van de Ven 2008; Huang *et al.* 2009); therefore, this fibre characteristic is important for the initial wet web strength development. Since recently it has become possible to measure a single

cellulose fibre's surface roughness, this can also be taken into account for the calculation of the above mentioned forces (Feiler *et al.* 2007; Heinemann *et al.* 2011). The capillary forces are explained using the two cylinder model (Wågberg and Annergren 1997; Ek *et al.* 2009). In this model the fibres are represented by two cylinders, which are orthogonally crossed with a water film in between. However, it can only be considered as a rough approximation, since fibres—especially in the wet state—are mobile, swollen, and deformable.

Electrostatic and van-der-Waals forces, as well as acid-base interactions, also have an effect on initial wet web strength (Brecht and Erfurt 1959; Kendall 2001; de Oliveira *et al.* 2008; Myllytie 2009; Lindqvist 2013; Belle *et al.* 2014a). Carboxylic- and sulphonic acid groups of fibres are very important for these models due to their impact on the surface charge of the fibre (Sjöström 1989).

Another model describes a partial dissolution of the cellulose fibre surface, so that the fibres partly penetrate each other during sheet forming (Casey 1960; McKenzie 1984; Pelton 2004; Pelton *et al.* 2000; Voyutskij 1963). This idea has been broadened, stating that the reducing end-groups of the cellulose chain start to dissolve and rise up from the rest of the fibre so that they are more easily available for linking (Clark 1978a). Through this effect, the fibres approach each other sufficiently closer during drying to form the required hydrogen bonds. This model emphasizes the high bonding ability of hemicelluloses, resulting from their large number of short molecules, which strongly interact during bonding. Wet sheet fibre bonding is explained *via* a gel-like fibre surface, which is responsible for fibre-fibre bonding during sheet dewatering and the corresponding fibre and fibril approach (Kibblewhite 1973). Research results from another group of scientist supports this theory (Wågberg and Annergren 1997).

Neuman published extensive work on cellulose surface force measurement (Neuman 1993), out of which one conclusion is the dangling tail model. This theory describes the swollen cellulose fibre surface in water as negatively charged cellulose tails, which tower above the fibre, are soft, and sensitive to applied stress. Neuman stated that this model could have a major implication for fibre-fibre bonding in respect to the inter-diffusion of cellulose chains between two fibre surfaces. In this model, another important connection between the fibres holding the paper web together is the frictional connection and/or form fit.

Alinec and coworkers described the initial wet web strength as adhesion among fibres (Alinec *et al.* 2006). This is defined as the friction force between fibres with tensile stress. Persson combines the partly dissolved surface model with his ideas of fibre's plastic flow during dewatering as a result of his trials (Persson *et al.* 2013).

According to the models above and the explained parameters, the interactions between two fibres are influenced mainly by the following characteristics:

- State of fibre swelling or hornification (Lindström 1980; Weise 1998; Laine *et al.* 2002; Linhart 2005),
- Fibre deformation, *e.g.* kinks, curls, and coarseness (Seth 1995; Odell 2001; Lindqvist 2013),
- Fibre flexibility and suppleness (Brecht and Langer 1953; Seth *et al.* 1984),
- Fibre surface tension (Lyne and Gallay 1954; Lyne and Gallay 1954a; Schwarz and Bechtel 2003; de Oliveira *et al.* 2008), and
- Fibre roughness (Alinec *et al.* 2006; van de Ven 2008; Huang *et al.* 2009).

All of these models and parameters can be summarized and addressed to different stages of strength development at certain dry contents. An early idea of these stages is explained by Brecht (1959), which was recently refined by Erhard as well as Tejado and van de Ven (both 2010) (Brecht and Erfurt 1959; Brecht and Erfurt 1959b; Erhard *et al.* 2010; Tejado and van de Ven 2010).

In the first stage, up to a dry content of about 25% +/- 5%, capillary forces are one part of the strength development with increasing dewatering (Kendall 2001). The morphology of the collapsed fibres enables their approach to each other and the generation of initial contact points. The fibre characteristic between the orthogonal and the longitudinal axis (*e.g.* coarseness) has a significant effect on the fibre collapse, also known as wet hornification (Paavilainen 1993a, b; Weise and Paulapuro 1996). A form fit and frictional connection is built up as a result of macroscopic and mechanical entanglement. At this stage, rigid and smooth fibres are most suitable to develop good capillary forces and an entanglement between fibres at higher distances (Belle *et al.* 2014b).

The second stage, between dry contents of ~25 % up to ~60%, is characterized by van-der-Waals forces of attraction and repulsion according to the DLVO theory (Derjaguin 1954; Derjaguin and Landau 1941; Pelton 1993; Wågberg and Annergren 1997; Israelachvili 2006). Contrary to the first stage, a flexible, visco-elastic and soft fibre surface is now needed for the formation of larger contact areas between the fibres (Nanko and Ohsawa 1989; Pelton 1993; Nilsson *et al.* 2000; Lindström *et al.* 2005). In this phase, the gelatinization between water and fibre is an important phenomenon for the formation of contact areas (Kibblewhite 1973; Voyutskij 1963; McKenzie 1984; Wågberg and Annergren 1997; Pelton *et al.* 2000; Pelton 2004). This property promotes the diffusion of polymer chains and polyelectrolytes from wood polysaccharides, especially from xylan (Casey 1960; Clark 1978b; McKenzie 1984; Pelton 1993), as well as a self-assembly between micro fibrils (Neuman 1993; Pönni *et al.* 2012). In this second stage, swellability of the fibres is an important parameter. A procedure for the determination of the swelling state is the measurement of the water retention value (Höpner *et al.* 1955; Zellcheming 1957; Thode *et al.* 1960). The swelling contributes to fibre flexibility, as a result receiving a considerably higher capacity to felt or interlock with each other due to higher suppleness (Brecht 1947; Lyne and Gallay 1954; Lyne and Gallay 1954a; Brecht and Erfurt 1959; Barzyk *et al.* 1997; Scallan 1983; Weise *et al.* 1998; Linhart 2005; Erhard *et al.* 2010).

There are, however, quite different models to be found in the literature explaining why paper holds together at low dryness levels, but until today, there was no possibility to show the behaviour of the fibre in the wet paper sheet. This work demonstrates the development of fibre entanglement during two different dewatering steps and one drying step using rapid freezing and freeze drying for sample preparation to conserve the structure of the pulp fibres in the wet and dry web.

## EXPERIMENTAL: MATERIAL AND METHODS

### Pulp Preparation

The procedure of pulp preparation is shown in Fig. 1. Never-dried northern bleached softwood kraft pulp (NBSK-ECF) from Zellstoff Stendal GmbH, Germany, was used. This pulp was diluted with deionized water, disintegrated and washed with deionized water until the filtrate conductivity was below 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

For Water Retention Value measurement (WRV), one part of the pulp was further dried at 20 °C and another part at 105 °C, according to Brecht and Erfurt (1959).

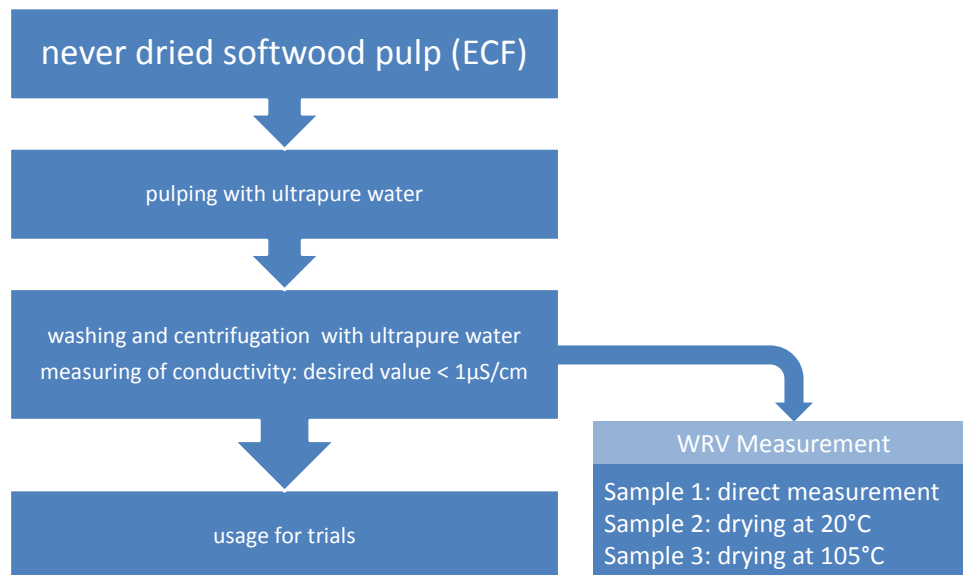


Fig 1. Procedure of pulp preparation

### Measurement of Water Retention Value (WRV)

The Water Retention Value was measured according to DIN ISO 23714.

### Sheet Preparation

Sheets were formed using a Retention and Drainage Analyzer (RDA) from Frank PTI (Lee *et al.* 2010; Ryu and Bong-Keun 2011). This special sheet forming device was chosen to enable proper and reliable sheet forming with only 1 liter of stock solution with a consistency of 0.3 %. The wire type used was according to DIN EN ISO 5269-2004. The vacuum settings are summarized in Table 1. This setup enables production-like sheet forming and avoids any washing effects, which usually occur with conventional sheet formers. The dryness after sheet forming was about 17 %.

Table 1. Vacuum Settings of Sheet Forming Device

Parameter	Value
Main Vacuum	250 mm Hg
Sub Vacuum	250 mm Hg
Suction time	5 s
Vacuum time	10 s

### Dry Content Adjustment

To adjust the different sample dryness, filter paper and a Rapid-Koethen couch roll were used to get a dryness of about 20%.

For preparing samples with 45% dry content, a laboratory roll press by Sumet-Messtechnik, Denklingen, Germany, with a load of 500 N was used. To obtain reproducible

solids content, the samples were pressed within a defined sandwich on a support plate (Fig. 1).

The completely oven dried sheets were prepared with a Rapid-Koethen drying unit from Labor Geräte Service, Mühlheim, Germany in accordance to DIN EN ISO 5269-2004.

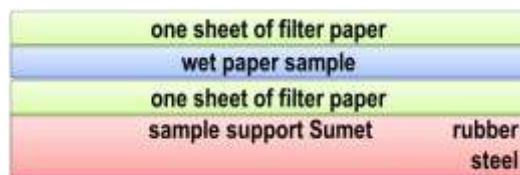


Fig. 2. Defined pressing sandwich and support plate

### Measurement of the Initial Wet Web Strength (IWWS)

The initial wet web strength measurement was conducted on the basis of the German standard “Prüfung der initialen Nassfestigkeit” (DIN 54514 2008).

For the measurement, a vertical tensile testing machine from Zwick was used. Immediately before each measurement, the test strip was weighed to determine the actual dryness of the paper for the evaluation. A special clamp with a grooved roll was designed to ensure that the strip is not wedged in directly above or below the free clamping length. The clamping force was distributed via a 90° redirection on the grooved roll, ensuring that no water was pressed in the span. The tensile strain measurement was performed with a speed of 1.5 mm/s until the strip ruptured (Schwarz and Bechtel 2003).

The results of the IWWS measurements were used to calculate the value of  $F_{index}$  (Eq. 1):

$$F_{index} = \frac{\frac{F_{max}[N]}{\text{test strip width [mm]} \times 10^3}}{\text{basis weight of test strip} [\frac{g}{m^2}]} \left[ \frac{Nm}{g} \right] \quad (1)$$

### Design of Experiments

To obtain a valid procedure for the laboratory trials, a full factorial design of experiment was developed with the software model 10.1 from Umetrics (Belle *et al.* 2014a; Eriksson *et al.* 2008).

### Sample Preparation for Electron Microscopy Measurements

Some scientists have mentioned in their work that even the critical point drying method (CPD) can lead to artifacts by drying (De Silveira *et al.* 1995; Daniel and Duchesne 1998; Duchesne and Daniel 1999). To minimize the artefacts by preparation, the samples were physically fixed by rapid freezing in a propane/pentane mixture of 3:1 at -80 °C to -100 °C (in accordance to (Fritz *et al.* 2007)). This mixture remains fluid at this temperature; also, the lack of the Leidenfrost effect (Curzon 1978) facilitates excellent cooling rates. The samples were retained in the fluid for at least 30 s and manually broken in a frozen state to get breaking edges for later observations. After temporary storage in liquid nitrogen, the samples were freeze-dried overnight.

Surface samples were mounted on stubs with carbon conductive tabs and edge samples were fixed with carbon conductive glue (Plano GmbH, Wetzlar, Germany). After coating with gold (Biorad SC510 SEM Coating Systems) the samples were examined in a

FEI field emission scanning electron microscope Quanta FEG 250 from FEI Munich, Germany.

## RESULTS

The results are divided in three parts: Firstly, the paper surface is shown to illustrate differences during paper processing including dry paper surfaces produced with unrefined pulp. Secondly, pictures of the samples' edges are shown to elaborate some more details of the paper structure in the transverse direction. Finally, the fibre entanglement formation is shown in several pictures.

Overall more than 400 images were evaluated for this investigation.

### Water Retention Value

Figure 3 shows the development of the water retention value depending on the hornification and dewatering resistance of the pulp used. The pulp used for producing the paper sheets for the SEM images was unrefined pulp at a refining level as measured by water resistance of SR 12. It can clearly be seen that at this SR, the hornification was rather low. The values of the unrefined pulp reflected only the fibre collapse. The effect of hornification during drying was larger with refined fibres. At SR 30 refining level, this pulp contained fibres and fibrils and confirmed the findings of earlier research (Szwarcstajn and Przybysz 1977).

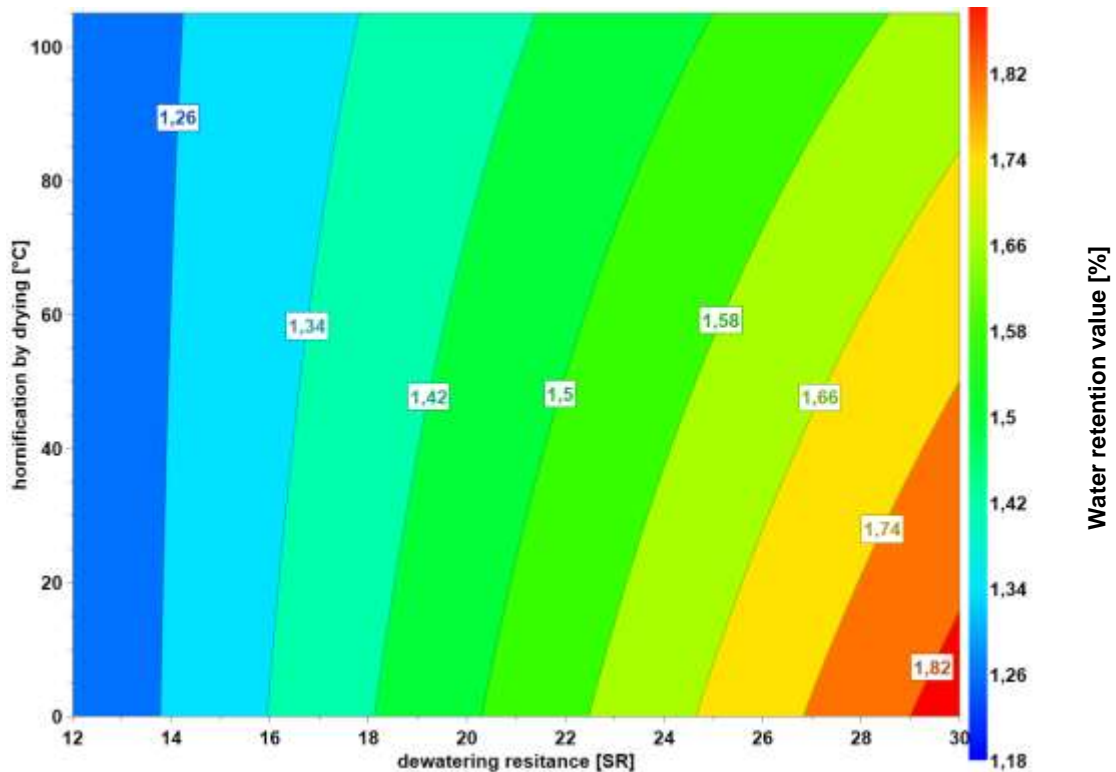
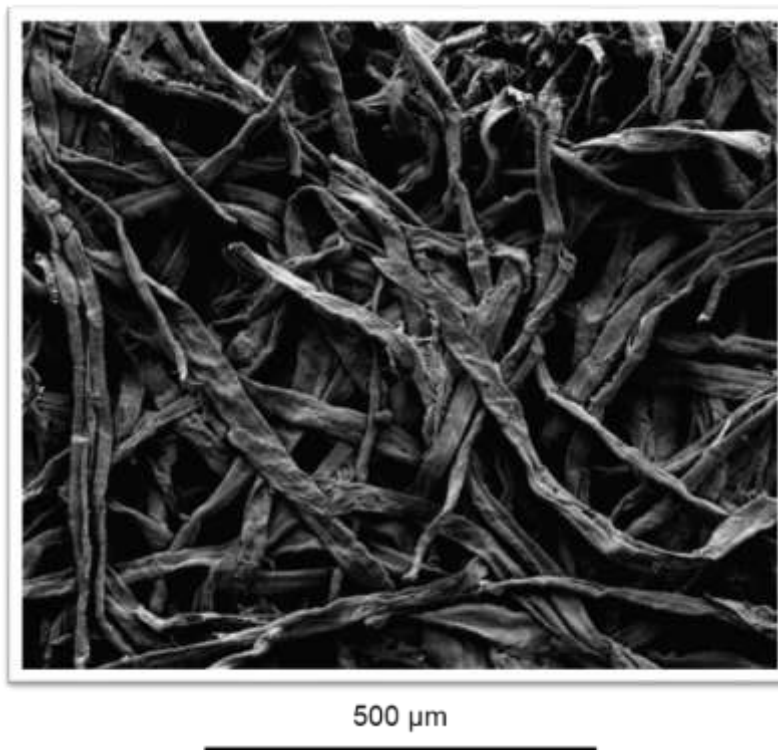


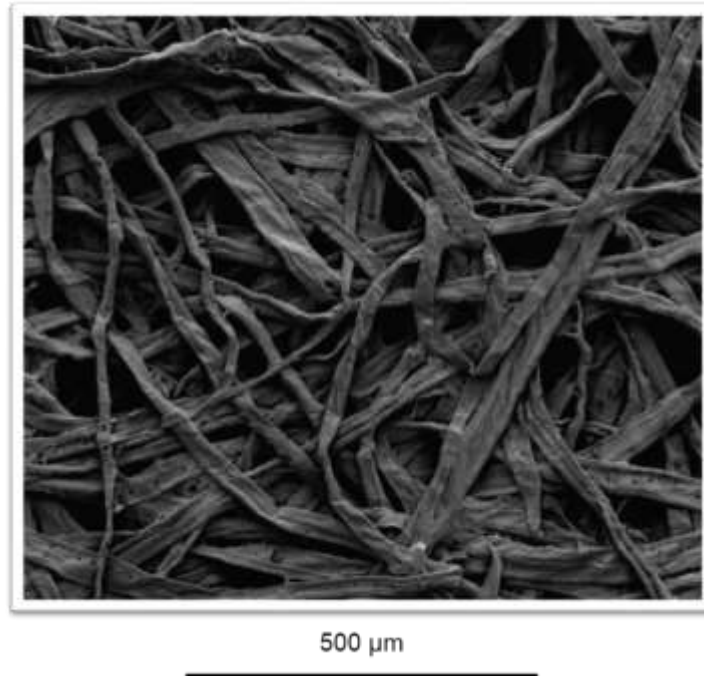
Fig. 3. Development of water retention value vs. dewatering resistance and hornification by drying

### Paper Surface

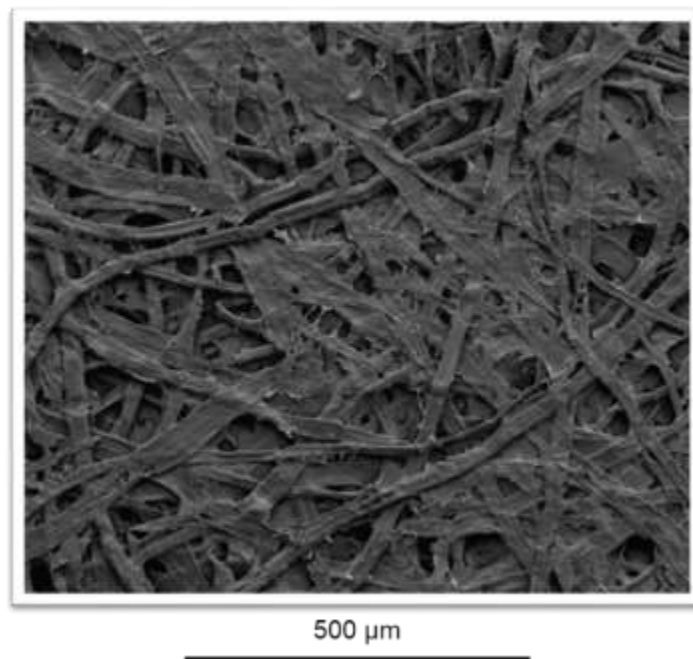
Figures 4 to 6 show the paper surface at different dryness levels at the same magnification. In Fig. 4, a paper surface freeze-dried at a solids content of 20% is shown. An open structure with spaces between the fibres is visible. Due to the huge amount of water in the sheet, the fibres had a slightly oval shape and a swollen outline (better visible in transverse fracture, Figs. 7-9). Figure 5 shows the paper freeze-dried at a dryness of 45%. The sheet structure was already more dense and the fibres flatter. This can be explained as a manifestation of wet hornification (Weise 1998; Paulapuro 2001; Fernandes Diniz *et al.* 2004). Figure 6 shows the paper surface after heat drying. The once oven-dried fibres had become completely flattened and collapsed (Scallan 1974), making the sheet as dense as possible for the unrefined pulp. Some areas were covered with film-like cellulose structures (Mou *et al.* 2013).



**Fig. 4.** Paper surface freeze-dried at 20% dryness



**Fig. 5.** Paper surface freeze-dried at 45% dryness



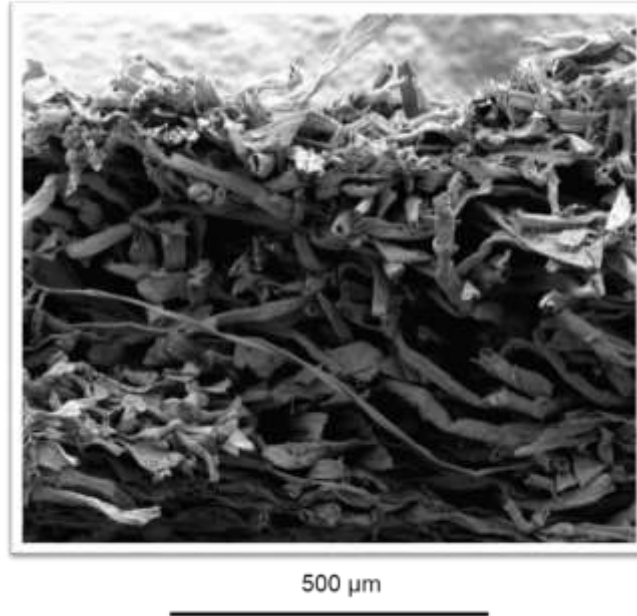
**Fig. 6.** Paper surfaces heat dried to 95% dryness

### Paper in Z-direction

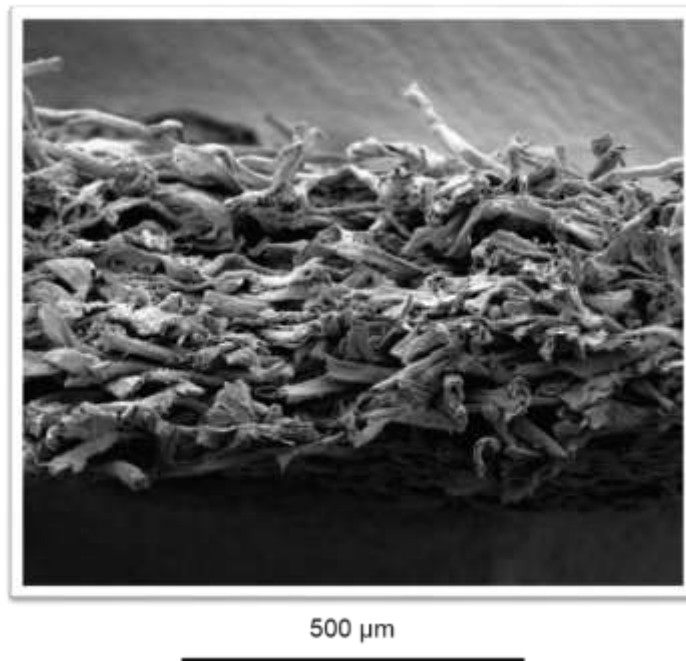
Figures 7 to 9 show the papers' z-direction at different dryness levels at a constant level of magnification. The paper thickness reduction due to sheet dewatering can easily be seen. Considering the 20% dryness as 100% thickness, the sample at 45% dryness has only 70% thickness. At 95% dryness, only around 40% thickness is left due to the drying



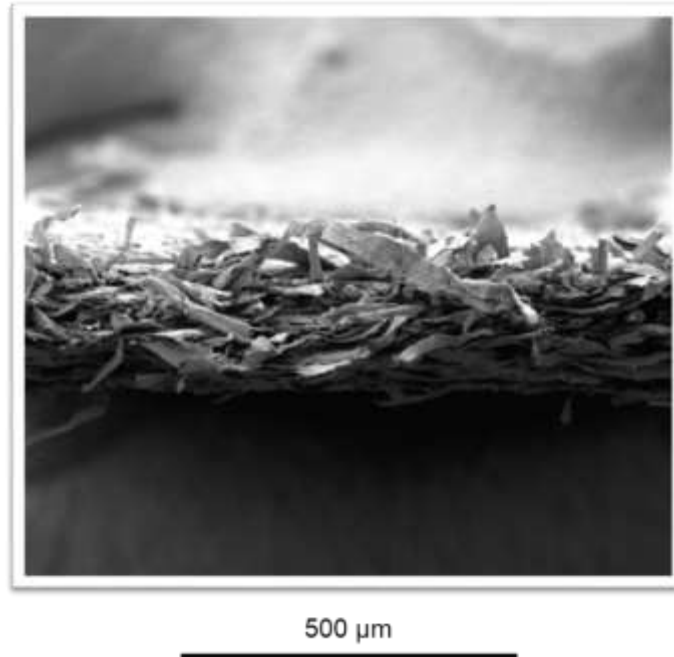
step. The consequences of the drying process are more fibre contact points. The initial wet web strength index of these papers show an increase from 0.30 Nm/g at 20% solids content to 0.88 Nm/g at 45% solids content (Fig. 10) and finally to 60.4 Nm/g at 95% solids content.



**Fig. 7.** Z-direction of paper freeze-dried at 20% dryness

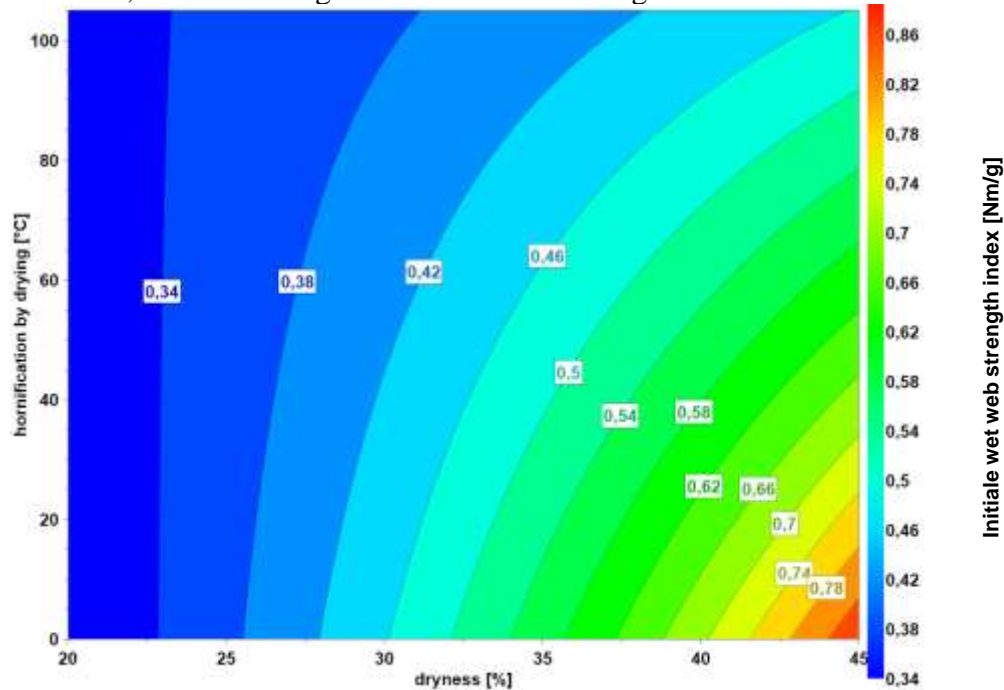


**Fig. 8.** Z-direction of paper freeze-dried at 45% dryness



**Fig. 9.** Z-direction of paper heat dried to 95% dryness

In the context of the images, Fig. 10 shows the initial wet web strength development depending on dryness and hornification. The figure reveals that the hornification of the pulp at a dryness of 20% had no impact on the strength index. The more the paper sheet was dewatered, the more a negative effect on the strength index can be seen.



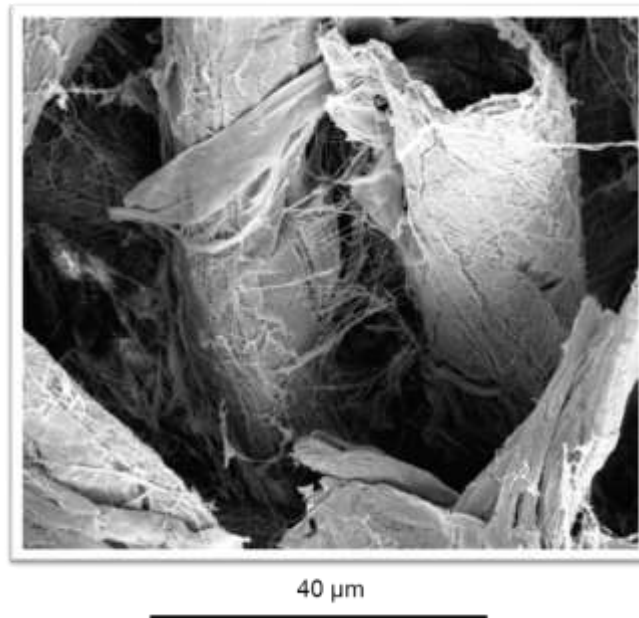
**Fig. 10.** Development of initial wet web strength index

## Strength Development

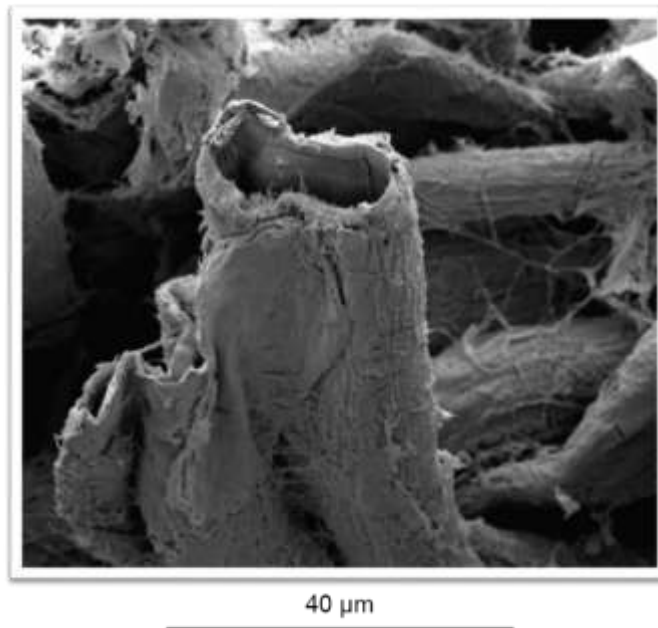
As mentioned above, strength development can be explained by different phenomena. In this work, fibre collapse and hornification were analyzed, as well as the water-gel structure with the approach of fibrils.

### *Fibre collapse, wet and dry hornification*

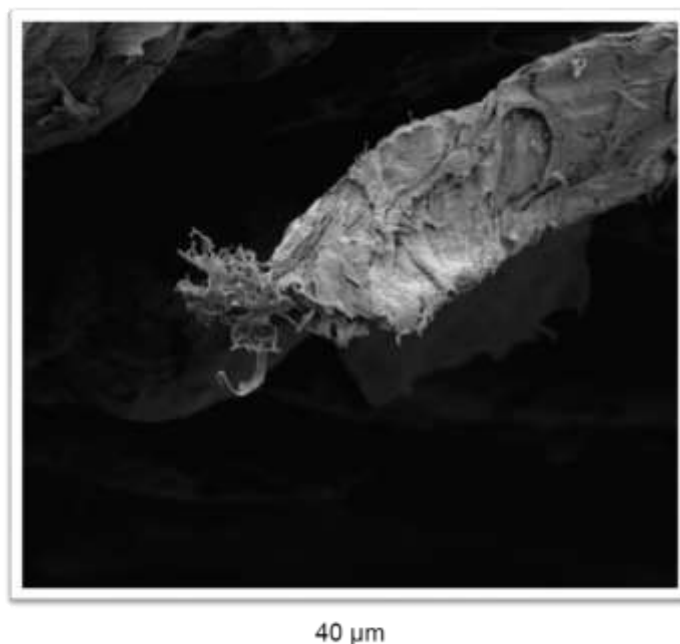
Figures 11 to 13 show the fibre collapse during dewatering and drying.



**Fig. 11.** Process of fibre collapse due to wet and dry hornification for paper freeze-dried at 20% dryness



**Fig. 12.** Process of fibre collapse due to wet and dry hornification for paper freeze-dried at 45% dryness



**Fig. 13.** Process of fibre collapse due to wet and dry hornification for paper heat dried to 95% dryness

In Fig. 11, a broken fibre with an open lumen can be seen at the top of the image. Some outward-extending fibrils between two fibres are also visible in the middle of the picture. In Fig. 12, freeze-dried at 45% dryness, the fibre is already flattened to some extent. On the right side of this fibre, in the background, some outward extension of fibrils can be observed. In Fig. 13, the sample heat dried to a solids content of 95%, the fibre lumen is completely collapsed and the fibre is flattened with no outwardly extending fibrils (Reeves 1991; Wågberg 2009).

#### *Fibre surface and fibrils*

In Fig. 14 on the left, the fibre surface freeze-dried at a dryness level of 20% is shown. Although it is an unrefined pulp sample, some fibrils on the surface can be observed. At a dryness level of 20% the fibres show a slightly round shape, indicating their swollen state.

The horizontal fibre shows a partially peeled-off S1 wall that is already joined with the vertical fibre. In this joint area there are some other small fibrils visible. It is imaginable that here a gel-like structure is formed by water and fibrils (Wågberg and Annergren 1997). The angular surface structure of the S1 layer cannot yet be observed on these fibres at this degree of magnification (Young 1986).

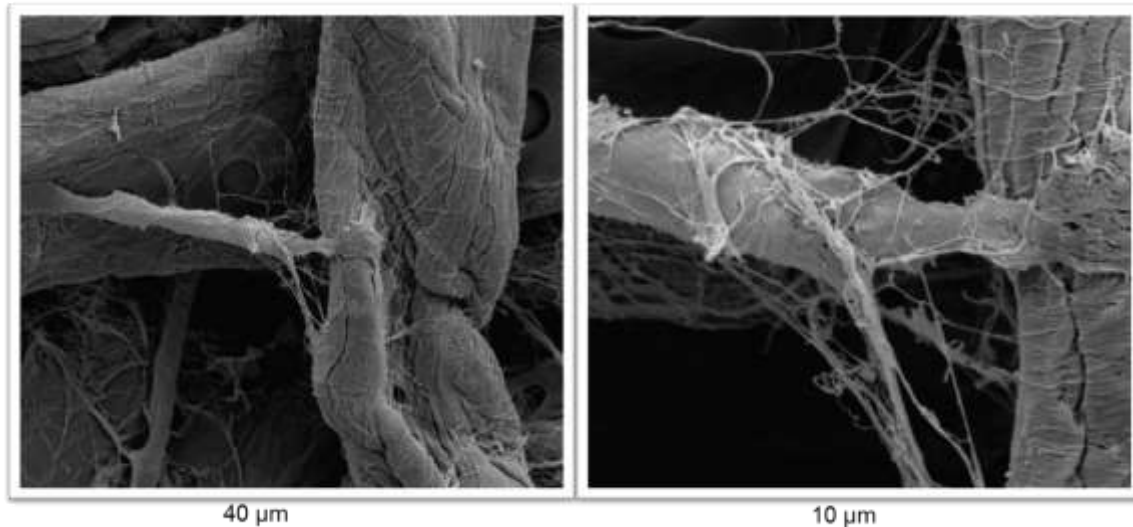
The image on the right side has been taken with higher magnification. It can be seen that many fibrils are looming out of the S1 layer to the next fibre. It looks like dangling tails, which are approaching the surrounding fibres by clamping together and adhering to each other (Neuman 1993; Yan and Li 2013).

Figures 15 to 17 show different fibre intersections. In Fig. 15 (freeze-dried at 20% dryness), a part of an S1 layer connects two fibres. Interacting macro fibrils are visible in this S1 layer. In Fig. 16 (the sample freeze-dried at a dryness of 45%), some fibrils are joined in a self-assembly manner at the intersection area of two fibres. Figure 17 shows a

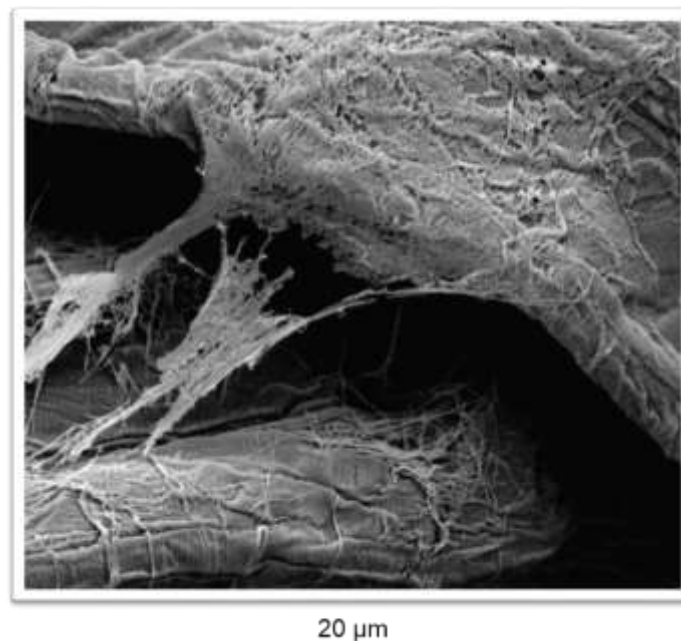
bonding area between two fibres in the paper heat-dried to a dryness of 95%. The bonding area looks like a kind of canvas.

Due to its uniform structure, this fibre bonding area could have been formed by dewatering and drying of cellulose gel (Laivins and Scallan 1993; Maloney *et al.* 1998). At this canvas-like structure, no macro fibrils are visible any more. This kind of bonding was observed in nearly all images of dried papers as already shown by various scientists (Nanko and Ohsawa 1989; Klein 2011; Mou *et al.* 2013).

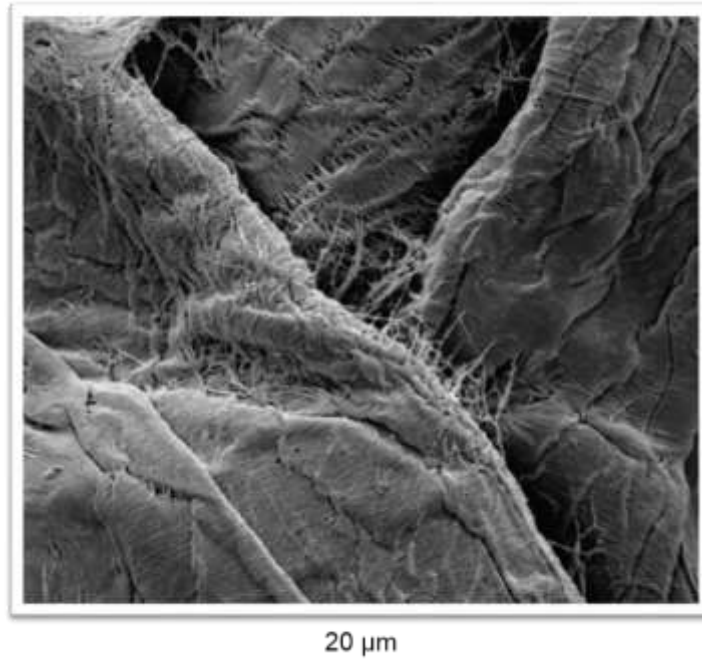
In Fig.17, a rupture in the mentioned bonding area can be seen. The cause for this defect could be explained by the shrinkage of the fibre structure during drying.



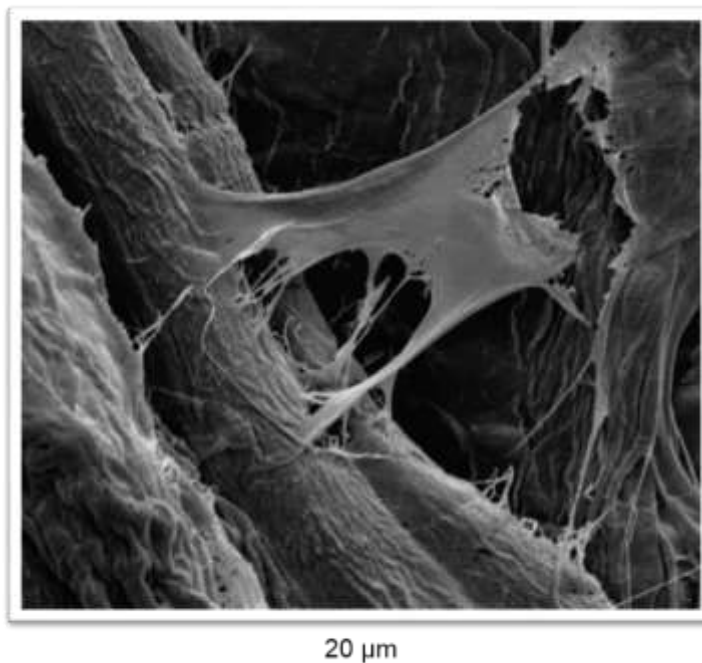
**Fig. 14.** Fibrils between fibres forming inter fibre bonds (unrefined pulp) freeze-dried at 20% dryness



**Fig. 15.** Development of fibre-fibre bonding in paper freeze-dried at 20% dryness



**Fig. 16.** Development of fibre-fibre bonding in paper freeze-dried at 45% dryness



**Fig. 17.** Development of fibre-fibre bonding in paper heat dried to 95% dryness

## DISCUSSION

At low dryness levels up to ~25%, one might expect that there is a lot of space between fibres because of the huge amount of water in the paper sheet. But due to fibre swelling, meaning inclusion of water in the fibre wall and in the lumen, as well as gel formation in striking distance of the fibres, they do approach each other already in several spots (Scallan 1983; Scallan and Tigerström 1992; Wågberg and Annergren 1997).

To build up sufficient fibre-fibre contact points, the moment of fibre collapse is important (Erhard *et al.* 2010). At this point the fibres get flattened and the initial approach of the fibres to each other is starting. As shown in Figs. 11 to 13, the fibre collapse starts somewhere between 20% and 45% solids content for the type of fibres used in the present work.

For fibre-fibre interactions, a small space between the fibres is necessary. The required distances for the formation of hydrogen-bridge-bonds, as described in the literature, are between 0.2 nm and 0.35 nm (Desiraju and Steiner 1999; Pelton *et al.* 2000; Gardner *et al.* 2008; Linhart 2005). This hydrogen-bridge-bond distance is much smaller than the surface roughness of the fibre, which is between 10 nm and 10,000 nm (Page 1993; Hubbe 2006; Pelton 2004; Heinemann *et al.* 2011). The fibre roughness might be one of the limiting factors for these interactions (Hubbe 2006). McKenzie stated that it is very unlikely for hydrogen-bridge-bonds to be formed directly after pressing, since the water layer at the fibre surface acts as a spacer in addition to the high fibre surface roughness (McKenzie 1984).

The pictures presented in this paper show, however, that even with a certain roughness and at low dryness levels, there exists a huge variety of contact possibilities between fibres. These contact points are maybe not directly on the fibre surfaces, but on fibrils and the partially peeled-off S1-layer. The water layer at the fibre surface does not seem to act as a spacer between the fibres. Moreover, water and fibrils at the fibre surface are forming a gel-like structure that enables the fibrils to extend outwards from the fibre like a dangling tail (Neuman 1993). These tails entangle with other tails like a hook and loop fastening system.

It is also probable that van-der-Waals forces occur between fibres if they approach each other close enough, meaning closer than 1 nm (Wågberg and Annergren 1997; Eriksson 2006; Hubbe 2006). In theory, van-der-Waals forces are unlikely to occur in initial wet paper, mainly due to the adsorbed water in the web, which increases the distance between the fibres. But the pictures, especially those in Fig. 15 to 17, show that the distance between the fibres is bridged by fibrils and other small fibre components, so that even van-der-Waals forces and hydrogen-bridge-bonds might act after pressing. These forces start to act even slightly above 25% dryness (Belle *et al.* 2014a,b).

In addition, the water retention values in Fig. 3 and the strength index in Fig. 10 show the negative effect of the hornification of the fibers even at dryness above 25%. Hornification means less flexible fibres and fibrils (Szwarcstajn and Przybysz 1977; Weise 1998) and a poorly formed fibre-water gel (Scallan and Tigerström 1992; Wågberg and Annergren 1997) that enables the fibrils to stretch out of the fibre surface to bridge the gaps between the fibres. This means a contradiction for paper machine runnability: In principle higher dryness is the best for paper strength. To achieve a higher solids content during paper production, a lower water retention value is needed. A lower water retention value is, however, counterproductive for water-fibre gel formation and flexible fibres and fibrils that bridge the distances between the fibres.

## CONCLUSIONS

Many researchers have developed and published models on the topic of paper strength development (Brecht and Erfurt 1961; Casey 1960; Clark 1978a; Hirn *et al.* 2013; Kibblewhite 1973; McKenzie 1984; Neuman 1993; Pelton 1993; Linhart 2005; Alince *et al.* 2006; van de Ven 2008; Kulachenko *et al.* 2009; Tejado and van de Ven 2010; Persson *et al.* 2013). Most of these models deal with the idea of the partial solubility of micro fibrils and cellulose chains on the fibres' surfaces.

1. The details shown in the presented pictures demonstrate the process of strength development during dewatering. With this sample preparation method, it is possible to implement FE-SEM imaging in order to illustrate the behavior of the fibre surface's fibrils and fine structures during their approach in water whilst pressing and drying.
2. The presented pictures, especially in Figs. 11, 12, 14, 15, and 16, demonstrate a high nonuniformity of the fibre surfaces even with unrefined pulp. Particularly the peeled-off S1 wall and fibrils on the fibre surface are shown in Figs. 14, 15, and 16. On this basis, it is questionable if the fibre surface roughness measurements can be used for calculating the initial wet web strength as mentioned in some papers (Page 1993; Alince *et al.* 2006).
3. The space between the fibres at 20% dryness is about 10 to 20  $\mu\text{m}$  (*e.g.* Fig. 11 and 15) and at dryness of 45% it is only about 3 to 10  $\mu\text{m}$  (*e.g.* Fig. 16). The fibrils are capable of bridging these distances if they are able to stretch out from the fibre surface in a well formed fibre-water gel (Scallan and Tigerström 1992; Wågberg and Annergren 1997).
4. It can be stated that the pictures show macro fibrils extending outwards from the fibre and forming contacts to the next fibres or fibrils *via* self-assembly. At these initial contact points, the van-der-Waals forces could act, and this seems to be the cause of strength in the wet paper web. Due to the extending fibrils, the required conditions for hydrogen-bridge-bond formation could be given.
5. The method used for sample preparation of initial wet paper webs in this work will be useful for future work in order to get deeper insights into paper strength development during manufacturing.

## ACKNOWLEDGMENTS

The financial support for this project ("Initiale Nassfestigkeit von Papier" AZ 1000\_11) was provided by the Bayerische Forschungstiftung, Munich.

## REFERENCES CITED

Alince, B., Vanerek, A., De Oliveira, M. H., and van de Ven, T. G. M. (2006). "The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 21(5), 653-658. DOI: 10.3183/NPPRJ-2006-21-05-p653-658



- Barzyk, D., Page, D., and Ragauskas, A. (1997). "Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength," *Journal of Pulp and Paper Science* 23(2), J59-J61.
- Belle, J., Kleemann, S., and Odermatt, J. (2014a). "Weighing of different impact factors on wet web strength by full-factorial design of experiments," *BioResources* 9(2), 1830-1844. DOI: 10.15376/biores.9.2.1830-1844
- Belle, J., Kleemann, S., and Odermatt, J. (2014b). "Giving deeper insights into the mechanisms of initial wet web strength development by an advanced explanatory model," International Symposium on Applied Interface Chemistry, N. Polikarpov, M. Biesalski, A. Blanco, L. Bley, E. Bobu, P. Fardim, and P. Samyn (eds.), Papiertechnische Stiftung, München.
- Brecht, W. (1947). "Die Messung der Nassfestigkeit von Papieren," *Das Papier* 1(7/8), 126-132.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1959). "Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition," *TAPPI*, 42(12), 959-968.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1959b). "Neue Einblicke in die Zugfestigkeit von Papieren," *Das Papier* 13(23/24), 583-592.
- Brecht, W., and Erfurt, H. (1961). "Neuere Untersuchungen über den Einfluß des Formcharakters von Holzschliff auf die Festigkeit von Schliffblättern," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 89(23/24), 1136-1144.
- Brecht, W., and Langer, H. (1953). "Über die initiale Nassfestigkeit von Papierzellstoffen," *Das Papier* 7(23/24), 452-458.
- Campbell, W. D. (1933). "The cellulose-water relationship in papermaking," D. o. t. Interior, (ed.), Forest Service Bulletin, Canada.
- Casey, J. P. (1960). "Nature of fiber bonding," *Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology*, Interscience Publishers Inc., New York, 664-721.
- Clark, J. d. A. (1978a). "Molecular fibrillation and partial solubility," *Pulp Technology and Treatment for Paper*, Miller Freeman Publications, INC., San Francisco, 151-152.
- Clark, J. d. A. (1978b). *Pulp Technology and Treatment for Paper*, Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco.
- Curzon, F. L. (1978). "The Leidenfrost phenomenon," *American Journal of Physics* 46(8), 825-828. DOI: 10.1119/1.11197
- Daniel, G., and Duchesne, I. (1998). "Revealing the surface ultrastructure of spruce pulp fibres using field emission-SEM," 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Part 1 (of 3), CPPA, Vancouver, Can, B81-B84.
- de Oliveira, M. H., Maric, M., and van de Ven, T. G. M. (2008). "The role of fiber entanglement in the strength of wet papers," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 23(4), 426-431. DOI: 10.3183/NPPRJ-2008-23-04-p426-431
- De Silveira, G., Forsberg, P., and Conners, T. (1995). "Scanning electron microscopy: A tool for the analysis of wood pulp fibers and paper," in: *Surface Analysis of Paper*, T. Conners, S. Banerjee, and B. Raton (eds.), CRC Press, 41-71.
- Derjaguin, B. (1954). "A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes," *Discussions of the Faraday Society* 18, 85-98. DOI: 10.1039/df9541800085
- Derjaguin, B., and Landau, L. (1941). "The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions," *Acta Phys-Chim USSR* 14(633), 331-354.

- Desiraju, G. R., and Steiner, T. (1999). *The Weak Hydrogen Bond - In Structural Chemistry and Biology*, International Union of Crystallography, New York.
- DIN 54514. (2008). "Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der initialen Nassfestigkeit (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung," DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 12.
- Duchesne, I., and Daniel, G. (1999). "The ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods - A review," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 14(2), 129-139. DOI: 10.3183/NPPRJ-1999-14-02-p129-139
- Ek, M., Gellerstedt, G., and Henriksson, G. (2009). *Paper Chemistry and Technology*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin. DOI: 10.1515/9783110213447
- Erhard, K., Arndt, T., and Miletzky, F. (2010). "Energy savings and control of paper properties by chemical modifications of pulp fibres," *European Journal of Wood and Wood Products* 68(3), 271-280. DOI: 10.1007/s00107-010-0462-6
- Eriksson, L., Johansson, E., Kettaneh-Wold, N., Wikström, C., and Wold, S. (2008). *Design of Experiments: Principles and Applications*, MKS Umetrics AB, Umea, Sweden.
- Eriksson, M. (2006). "The influence of molecular adhesion on paper strength," PhD Thesis, KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Feiler, A. A., Stiernstedt, J., Theander, K., Jenkins, P., and Rutland, M. W. (2007). "Effect of capillary condensation on friction force and adhesion," *Langmuir* 23(2), 517-522. DOI: 10.1021/la060456f
- Fernandes Diniz, J., Gil, M., and Castro, J. (2004). "Hornification—its origin and interpretation in wood pulps," *Wood Science and Technology* 37(6), 489-494. DOI: 10.1007/s00226-003-0216-2
- Fritz, E., Amory, D., Dufey, J., Blamey, F., Edmeades, D., Wheeler, D., Robinson, N., Asher, C., and Blamey, P. (2007). "Measurement of cation exchange capacity (CEC) of plant cell walls by X-ray microanalysis (EDX) in the transmission electron microscope," *Microscopy and Microanalysis* 13(4), 233-244. DOI: 10.1017/S1431927607070420
- Fuller, K. N. G., and Tabor, D. F. R. S. (1975). "The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids," *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 345(1642), 327-342. DOI: 10.1098/rspa.1975.0138
- Gardner, D. J., Oporto, G. S., Mills, R., and Samir, M. A. S. A. (2008). "Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose," *Journal of Adhesion Science and Technology* 5(6), 545-567. DOI: 10.1163/156856108X295509
- Guldenberg, B., Schwarz, M., and Mayer, M. (2004). "High-speed production of wood free paper grades - An ongoing challenge," PulPaper, Helsinki, Finland.
- Heinemann, S., Wang, S., Peltonen, J., and Kleen, M. (2011). "Characterization of fiber wall surface structure of chemically modified TMP fibers from Norway spruce," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 26(1), 21-30. DOI: 10.3183/NPPRJ-2011-26-01-p021-030
- Hirn, U., Schennach, R., Ganser, C., Magnusson, M. S., Teichert, C., and Östlund, S. (2013). "The area in molecular contact in fiber-fiber bonds," *Advances in Paper Science and Technology - 15<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium*, S. J. I. Anson (ed.), FRC, Cambridge, 201-223 and 1053-1059.

- Höpner, T., Jayme, G., and Ulrich, J. C. (1955). "Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen," *Das Papier* 9(19-20), 476-482.
- Huang, F., Li, K., and Kulachenko, A. (2009). "Measurement of interfiber friction force for pulp fibers by atomic force microscopy," *Journal of Materials Science* 44(14), 3770-3776. DOI: 10.1007/s10853-009-3506-8
- Hubbe, M. A. (2006). "Bonding Between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - A review." *BioResources* 1(2), 281-318.
- Israelachvili, J. N. (2006). *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, Amsterdam.
- Kendall, K. (2001). *Molecular Adhesion and its Applications: The Sticky Universe*, Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Kibblewhite, R. P. (1973). "Effects of beating on wet web behaviour," New Zealand Forest Service.
- Klein, M. (2011). "Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse - Anwendungsmöglichkeiten zur Papierbeurteilung," *Qualitätskontrolle und -sicherung durch mikroskopische Prüfung von Fasern, Füllstoffen und Papier*, M. Klein and M. Fiedler (eds.), Papiertechnische Stiftung, Heidenau.
- Kulachenko, A., Lindström, S., and Uesaka, T. (2009). "Strength of wet fiber networks - Strength scaling." *Papermaking Research Symposium*, Kuopio, Finland, 10.
- Laine, J., G., N., Lindström, T., and Risinger, G. (2002). "Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17(1), 50-56. DOI: 10.3183/NPPRJ-2002-17-01-p050-056
- Laivins, G. V., and Scallan, A. M. (1993). "The mechanism of hornification of wood pulps," in: *Products of Papermaking - Xth Fundamental Research Symposium*, C. F. Baker, ed., Pira, Oxford, 1235-1260.
- Lee, K.-P., Ryu, J. Y., Song, B.-K., Jeong, S.-H., and Park, J.-M. (2010). "An Instance of selecting retention chemicals based on simultaneous analysis of retention, drainage and formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) sheets," *Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry* 42(3), 7-13.
- Lindqvist, H. (2013). "Improvement of wet and dry web properties in papermaking by controlling water and fiber quality," Abo Akademi University, Abo.
- Lindström, T. (1980). "Effect of chemical factors on fiber swelling and paper strength," *Das Papier* 34(12), 561-568.
- Lindström, T., Wågberg, L., and Larsson, T. (2005). "On the nature of joint strength in paper—A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing," *Advances in Paper Science and Technology - 13<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK, 457-562.
- Linhart, F. (2005). "Some Thoughts on the mode of action of paper strength agents," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 133(11/12), 662-672.
- Lyne, L. M., and Galloway, W. (1954). "Studies in the fundamentals of wet web strength," *TAPPI* 37(12), 698-704.
- Lyne, L. M., and Galloway, W. (1954a). "Fiber properties and fiber-water relationships in relation to the strength and rheology of the wet webs," *TAPPI* 37(12), 581-596.
- Maloney, T., Paulapuro, H., and Stenius, P. (1998). "Hydration and swelling of pulp fibers measured with differential scanning calorimetry," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 13(1), 31-36. DOI: 10.3183/NPPRJ-1998-13-01-p031-036

- McKenzie, A. W. (1984). "The structure and properties of paper Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding," *Appita Journal* 37(7), 580-583.
- Mou, H., Iamazaki, E., Zhan, H., Orblin, E., and Fardim, P. (2013). "Advanced studies on the topochemistry of softwood fibres in low-consistency refining as analyzed by FE-SEM, XPS, and ToF-SIMS," *BioResources* 8(2), 2325-2336. DOI: 10.15376/biores.8.2.2325-2336
- Myllytie, P. (2009). "Interactions of polymers with fibrillar structure of cellulose fibres: A new approach to bonding and strength in paper," PhDThesis, University of Technology, Helsinki, Espoo, Finland.
- Nanko, H., and Ohsawa, J. (1989). "Mechanisms of fibre bond formation," *Advances in Paper Science and Technology - 9th Fundamental Research Symposium: Fundamentals of Papermaking*, C. F. Baker and V. W. Punton (eds.), Mechanical Engineering Publications Limited, London, Cambridge, 783-830.
- Neuman, R. (1993). "Surface force measurement in paper making systems," *Products of Papermaking - 10th Fundamental Research Symposium*, C. F. Baker (ed.), Pira International, Leatherhead, Oxford, 969-1021.
- Nilsson, B., Wågberg, L., and Gray, D. (2000). "Conformability of wet pulp fibres at small length scales," Mid Sweden University, Sundsvall, Sweden.
- Odell, M. (2001). "The complete fibre orientation control and effects on diverse paper properties," Papermakers Conference, Cincinnati USA.
- Ora, M., and Maloney, T. (2013). "The effect of moisture and structure on wet web strength and its variation - A pilot scale approach using dry and rewetted mill made papers," *Advances in Paper Science and Technology - 15th Fundamental Research Symposium*, S. J. I. Anson (ed.), FRC, Cambridge, 71-100.
- Paavilainen, L. (1993a). "Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp," *Paperi ja Puu* 75(5), 343-350.
- Paavilainen, L. (1993b). "Conformability, flexibility and collapsibility of sulphate pulp fibres," *Paperi ja Puu* 75(9-10), 689-691.
- Page, D. H. (1993). "A quantitative theory of the strength of wet webs," *Pulp and Paper Science* 19(4), J175-J176.
- Paulapuro, H. (2001). "Wet pressing - Present understanding and future challenges," *Fundamental Research Symposium*, C. F. Baker (ed.), FRC, Oxford, UK, 639-678.
- Pelton, R. (1993). "A model of the external surface of wood pulp fibers," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 8(1), 113-119. DOI: 10.3183/NPPRJ-1993-08-01-p113-119
- Pelton, R. (2004). "On the design of polymers for increased paper dry strength: A review," *Appita Journal* 57(3), 181-190.
- Pelton, R., Zhang, J., Wågberg, L., and Rundlöf, M. (2000). "The role of surface polymer compability in the formation of fiber/fiber bonds in paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15(5), 400-406. DOI: 10.3183/NPPRJ-2000-15-05-p400-406
- Persson, B. N., Ganser, C., Schmied, F., Teichert, C., Schennach, R., Gilli, E., and Hirn, U. (2013). "Adhesion of cellulose fibers in paper," *Journal of Physics: Condensed Matter* 25(4), 1-11. DOI: 10.1088/0953-8984/25/4/045002
- Pönni, R., Vuorinen, T., and Kontturi, E. (2012). "Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments," *BioResources* 7(4), 6077-6108. DOI: 10.15376/biores.7.4.6077-6108

- Rance, H. F. (1980). "The Raw materials and processing of papermaking," *Handbook of Paper Science*, H. F. Rance (ed.), Elsevier Science Ltd., Amsterdam-Oxford-New York, 209-291.
- Reeves, R. H. (1991). "Fibrous raw materials for papermaking," in: *Paper Machine Operations*, B. A. Thorp (ed.), TAPPI Press, Atlanta, 26-53.
- Ryu, J. Y., and Bong-Keun, S. (2011). "Standardization of RDA conditions for the simultaneous analysis of retention, drainage and uniformity of papers," *Journal of Standards and Standardization*(2), 95-104.
- Scallan, A. (1974). "The structure of the cell wall of wood--A consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding," *Wood Science* 6(3), 266-271.
- Scallan, A. (1983). "The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review," *Tappi Journal* 66(11), 73-75.
- Scallan, A., and Tigerström, A. (1992). "Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres," *Journal of Pulp and Paper Science* 18(5), J188-J193.
- Schwarz, M., and Bechtel, K. (2003). "Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung - Initial structural strength in sheet formation," *Wochenblatt für Papierfabrikation* 131(16), 950-957.
- Seth, R. (1995). "The effect of fiber length and coarseness on the tensile strength of wet webs: A statistical geometry explanation," *Tappi Journal* 78(3), 99-102.
- Seth, R. S., Page, D. H., Barbe, M. C., and Jordan, B. D. (1984). "The mechanism of the strength and extensibility of wet webs," *Svensk Papperstidning* 87(6), R36-R43.
- Sjöström, E. (1989). "The origin of charge on cellulosic fibres," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 4(2), 90-93. DOI: 10.3183/NPPRJ-1989-04-02-p090-093
- Strauß, J. (2008). "Die Papiermaschine - Aufbau und Wirkungsweise von Stoffauflauf und Siebpartie," *Einführung in die Papiererzeugung (Modul 2) Konstantteil, Papiermaschine, Mess- und Regelungstechnik*, F. Brüning and C. Mannert (eds.), Papiertechnische Stiftung, München.
- Sutman, F. J. (2011). "Improving wet web strength and runnability," PaperCon 2011, TAPPI, Northern Kentucky Convention Center.
- Szwarcstajn, E., and Przybysz, K. (1977). "The role of pulp fractions and processing variables in recycling," in: *Fibre-Water interactions in Paper-Making - VIth Fundamental Research Symposium*, C. F. Baker (ed.), Pira International, Oxford, 857-872.
- Tejado, A., and van de Ven, T. G. M. (2010). "Why does paper get stronger as it dries?" *Materials Today* 13(9), 42-49. DOI: 10.1016/S1369-7021(10)70164-4
- Thode, E., Bergomi, J., and Unson, R. (1960). "The application of a centrifugal water-retention test to pulp evaluation," *TAPPI* 43(5), 505-512.
- van de Ven, T. G. M. (2008). "Capillary forces in wet paper," *Industrial Engineering Chemical Research* 47(19), 7250-7256. DOI: 10.1021/ie800423r
- Voyutskij, S. S. (1963). *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley Interscience Publ., New York.
- Wågberg, L. (2009). "Interactions between fibres and water and the influence of water on the pore structure of wood fibres," in: *Paper Chemistry and Technology*, M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson (eds.), Walter de Gruyter GmbH and Co. KG, 39-64.
- Wågberg, L., and Annergren, G. (1997). "Physicochemical characterization of papermaking fibres," in: *Advances in Paper Science and Technology - 11th Fundamental Research Symposium*, C. F. Baker, ed., Cambridge, 1-82.

- Weise, U. (1998). "Hornification: mechanisms and terminology," *Paperi ja Puu* 80(2), 110-115.
- Weise, U., Hiltunen, E., and Paulapuro, H. (1998). "Verhornung von Zellstoff und Maßnahmen zu ihrer Reversion," *Das Papier* 52(10A), V14-V19.
- Weise, U., and Paulapuro, H. (1996). "Der Zusammenhang zwischen Faserschrumpfung und Verhornung," *Das Papier* 50(6), 328-333.
- Yan, D., and Li, K. (2013). "Real contact area between fibers surfaces," in: *Advances in Paper Science and Technology - 15<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium*, S. J. I. Anson (ed.), FRC, Cambridge, 143-174.
- Young, R. A. (1986). "Structure, swelling and bonding of cellulose fibers," in: *Cellulose - Structure, Modification and Hydrolysis*, R. A. Young and R. M. Rowell (eds.), Wiley, New York, USA, 91-128.
- Zellcheming. (1957). "Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen," *Faserstoffanalysen, FA Halbstoff- und Papierprüfung (TEST)*, Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure Zellcheming, 1-3.

Article submitted: February 15, 2015; Peer review completed: April 6, 2015; Revisions received and accepted: May 20, 2015; Published: May 26, 2015.

DOI: 10.15376/biores.10.3.4204-4225

### **Publikation 3**

Belle, J., Kleemann, S., Odermatt, J. and Olbrich, A. (2016):

“A new method showing the impact of pulp refining on fibre-fibre interactions in wet webs”

Nordic Pulp and Paper Research Journal; 31(2): p. 205-212.





# A new method showing the impact of pulp refining on fiber-fiber interactions in wet webs

Jürgen Belle, Stephan Kleemann, Jürgen Odermatt, and Andrea Olbrich

**KEYWORDS:** Initial wet web strength, Refining, dryness, Design of experiments, Scanning electron microscopy

**SUMMARY:** There is still an on-going discussion about current theories regarding fiber-fiber bonds at dryness below 60%. The goal of this paper is to show the impact of refining on the initial wet web strength (IWWS) and to reveal the role of macro fibrils in wet webs for strength development.

The study was carried out with laboratory hand sheets, made of commercial bleached softwood pulp, which was refined in a laboratory valley beater. In addition to measuring the IWWS, the paper specimens were prepared by cryo fixation and subsequently freeze dried. This sample preparation enables the imaging of fiber alterations by means of high-resolution Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). As expected, the effect of the dryness level as well as the degree of refining are positive and quite big on IWWS. The images reveal the behavior of macro fibrils in the fiber-water phase. These interactions between the fibrous material prompts the electrostatic forces as well as the frictional connection and entanglements. Acting in a self-assembly manner, strong cohesive joints are formed within the fiber structure. The IWWS values, in conjunction with the images, reveal the processes involved in the approach of fibers and macro fibrils even when acquired at high moisture levels.

**ADDRESSES OF THE AUTHORS:** Belle, Jürgen (juergen.belle@hm.edu), and Kleemann, Stephan (stephan.kleemann@hm.edu) Munich University of Applied Sciences, Germany, Odermatt, Jürgen (juergen.odermatt@uni-hamburg.de) University of Hamburg, Germany, Olbrich, Andrea (andrea.olbrich@ti.bund.de) von Thünen Institut, Hamburg, Germany

**Corresponding author:** Belle, Jürgen

The most important factor to ensure effective paper machine runnability is initial wet web strength (IWWS) (Müller 2010; Ora 2012). Several studies, among others already carried out, show the impact of refining on IWWS (Brecht, Erfurt 1959; Kibblewhite, Brookes 1975; da Silva, et al. 1982; Seth, et al. 1984; Gurnagul, Seth 1997; Lindqvist, et al. 2011; Lindqvist, et al. 2012). Refining modifies the fiber morphology in different ways, depending on the unit used and the applied refiner filling. These modifications are more or less non-specific, because already one pass, for example, changes fiber length, number and size of fibrils and the fines as well as the coarseness. Refining results in increased fiber flexibility, fibrillation and modified hornification of one or several times dried fibers (Seth, et al. 1984; Weise 1998). In the end, the dewatering will be affected and the IWWS will be increased (da Silva, et al. 1982; Klein

2007; Lindqvist, et al. 2011). Especially fibrils and fines are important for increasing IWWS (Corson, Lobben 1980; Seth 2003; Retulainen, Salminen 2009; Lindqvist 2013). These are supposed to increase the initial wet web strength by better conformability during sheet forming that leads to improved frictional connection. Recent studies about the usage of this fibrous material came to the conclusion that the "...addition of heavily refined kraft pulp with a high amount of fines to wood containing paper grades could increase the residual tension of wet web significantly..." (Salminen 2010). Lindqvist (2013) worked with two different ways to refine the pulp. With the so called "gentle" refining she generated fines without decreasing the fiber length. This resulted in more flexible fibers and increased wet tensile and residual tension (Lindqvist 2013). The movement of the fibrils and fines during sheet forming is determined by the amount of water in the proximity of the fibers, so also depending on sheet forming speed. Thus, fiber flexibility, swelling degree, and elastic modulus are important factors for sheet forming. Considering that the elastic modulus of fibers in transverse direction is in the range of 2 to 15 MPa, there is much space for improvement (Scallan, Tigerström 1992; Nilsson, et al. 2001; Myllytie 2009).

However, there are various suggestions about the processes in the wet paper web and how the consolidation of the fibrous material on the wire and during pressing proceeds. But there are only a few studies that look at the fibers in detail while they are still wet (Washburn, Buchanan 1964; Pye, et al. 1965; Belle, et al. 2015). The present study combines the IWWS measurement of unrefined and refined pulp at 20 to 45% dryness and Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) images of these samples to reveal the impact of pulp refining on fiber-fiber interactions in wet webs.

## Materials and Methods

### Pulp Preparation

The procedure of pulp preparation is shown in *Fig 1*. Never-dried northern bleached softwood kraft pulp (NBSK-ECF) from Zellstoff Stendal GmbH, Germany, was used. This pulp was diluted with deionized water, disintegrated and washed with deionized water until the filtrate conductivity was below 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Sample 1 is the unrefined pulp. Sample 2 and 3 were refined with a Voith laboratory valley beater according to TAPPI T200 SP01 to 20 SR and 30 SR.

### Sheet Preparation

Sheets were formed using a Retention and Drainage Analyzer (RDA) from Frank PTI (Lee, et al. 2010; Ryu, Bong-Keun 2011). This special sheet forming device was chosen to enable proper and reliable sheet forming with only 1 liter of stock solution with a consistency of 0.3 %.

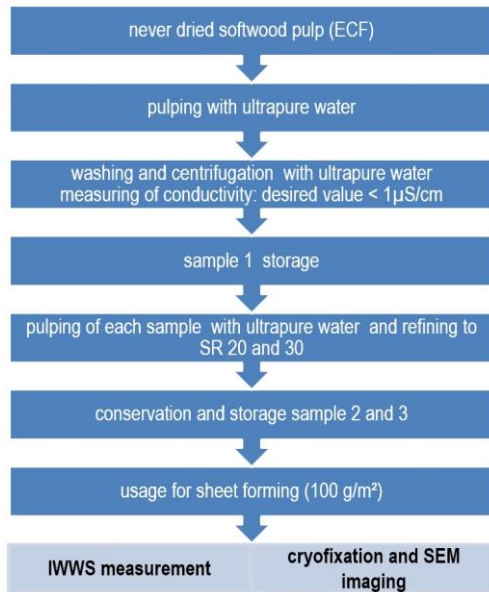


Fig 1 -Procedure of sample preparation

The wire type used was according to DIN EN ISO 5269-2004. The vacuum settings are summarized in *Table 1*. This setup enables production-like sheet forming and avoids any washing effects, which usually occur with conventional sheet formers. The dryness after sheet forming was about 17%.

### Dry Content Adjustment

To adjust the different sample dryness levels, filter paper and a Rapid-Koethen couch roll were used to achieve levels of about 20%.

For preparing samples with 45% dryness, a laboratory roll press by Sumet-Messtechnik, Denklingen, Germany, with a load of 500 N was used. To obtain reproducible solids content, the samples were pressed within a defined sandwich on a support plate (*Fig 2*).

### Measurement of the Initial Wet Web Strength (IWW)

The initial wet web strength measurement was conducted on the basis of the German standard “Prüfung der initialen Nassfestigkeit” (DIN 54514 2008).

A vertical tensile testing machine from Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Germany was used. Immediately before each measurement, the test strip was weighed to determine the dryness of the paper. A special clamp with a grooved roll was designed to ensure that the strip was not wedged in directly above or below the free clamping length. The clamping force was distributed via a 90° redirection on the grooved roll, ensuring that no water was pressed in the span. The tensile strain measurement was performed with a speed of 1.5 mm/s until the strip ruptured (Schwarz, Bechtel 2003).

Table 1 - Vacuum Settings of Sheet Forming Device

Parameter	Value
Main Vacuum	250 mm Hg
Sub Vacuum	250 mm Hg
Suction Time	5 s
Vacuum Time	10 s

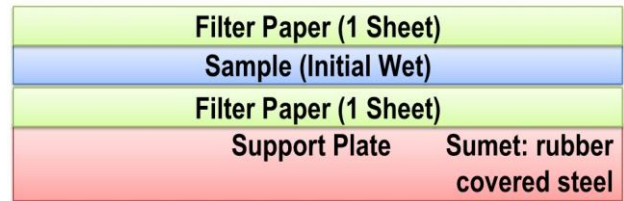


Fig 2 - Defined pressing sandwich and support plate

The results of the IWWS measurements were used to calculate the value of  $F_{index}$  (*Eq 1*):

$$F_{index} = \frac{F_{max[N]} \times 10^3}{\text{test strip width [mm]} \times \left[ \frac{g}{m^2} \right]} \left[ \frac{Nm}{g} \right] \quad [1]$$

### Design of Experiments (DOE)

To obtain a valid procedure for the laboratory trials, a full factorial design of experiment was developed with the software Modde 10.1 from Umetrics (Eriksson, et al. 2008; Belle, et al. 2014).

For the evaluation of a DOE, the parameters in *Table 2* are important (Eriksson, Johansson et al. 2008).

### Sample Preparation for Electron Microscopy Measurements

Scientists have mentioned in their work that even the critical point drying method (CPD) can lead to artifacts by drying (De Silveira, Forsberg et al. 1995; Daniel, Duchesne 1998; Duchesne, Daniel 1999). To minimize the artifacts by preparation according to Fritz, et al., the samples were physically fixed by rapid freezing in a propane/pentane mixture of 3:1 at -80°C to -100°C (Fritz, et al. 2007). This mixture remains fluid at this temperature; also, the lack of the Leidenfrost effect (Curzon 1978) facilitates excellent cooling rates.

Table 2 - Important parameters for DOE evaluation

parameter	description	value
Condition number	Represents a measure of the dimensional accuracy of the design	< 3: good design for screening and robustness tests
Variation $R^2$	Shows the variation of the measured values (goodness of fit).	The closer the values of $R^2$ and $Q^2$ are to 1, the better the fit of the measured values and the resulting model.
Variation $Q^2$ :	Expresses the variation of the response predicted by the model according to cross validation (accuracy of prediction).	
Model validity:	This value is a measure of the validity of the model	> 0.25, there is no lack of fit of the model, the model is valid.
Reproducibility:	This number shows the variation of the responses	> 0.5 shows a small pure error and a good control of the experimental procedure

The samples were retained in the fluid for at least 30 s. After temporary storage in liquid nitrogen, the samples were freeze-dried overnight.

Surface samples were mounted on stubs with carbon conductive tabs. After coating with gold (Biorad SC510 SEM Coating Systems) the samples were examined in a FEI field emission scanning electron microscope Quanta FEG 250 from FEI Munich, Germany.

## Results

The results are divided into three parts: Firstly, the result of initial wet web strength is shown in a DOE mapping in *Table 3* and *Fig 3* to *6*. Secondly, details from SEM images of unrefined paper web at dryness of 20% are shown in *Figs 7-12*. Finally, images of the fiber-fiber approach are shown in *Figs 14* and *15*. Overall more than 110 images were evaluated in this investigation.

### DOE Mapping

The evaluation of the initial wet web strength (IWWS) values is shown in *Figs 3-6*. *Table 3* shows the descriptive statistics of the established multiple linear regression model (MLR). All numbers meet the conditions for good design of experiment, model and experimental procedure.

In *Fig 3* the design space with all experiments is shown in running order. The main experiments were established in the cornerstones and the center point of the design space. *Fig 4* summarizes the main values of the investigation. The x-axis shows the different SR values used and the different colors show the varied dryness. For both parameters a nearly linear increase of IWWS can be observed.

*Fig 5* shows the result-mapping of the IWWS in the design space. The x-axis indicates the dryness versus dewatering resistance in y-axis. The results of IWWS are shown in Nm/g in different colors. Increasing dryness and dewatering resistance are leading to increasing IWWS. Both parameters together also show positive synergistic effects on IWWS. These results are in line with the previous results of other scientists (Corson, Lobben 1980; Seth, et al. 1984; Lindqvist, et al. 2011).

The summary of effects can be seen in *Fig 6* as a vector graphic. The starting point is 0.27 Nm/g at SR 12 and dryness of 20%. It shows that the effect of increasing SR on IWWS is 1.89 Nm/g and the increasing dryness shows a gain of 2.26 Nm/g.

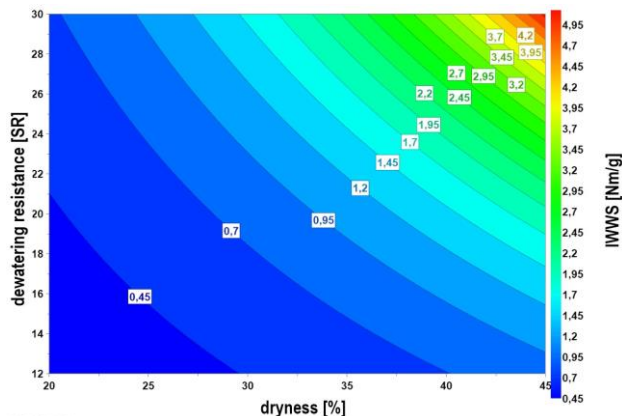


Fig 5 - IWWS depending on dewatering resistance and dryness

Table 3 - Evaluation of the test series

Parameter	Value
Condition number of the model:	2.28
Number of experiments	86
Explained variation R <sup>2</sup> :	0.98
Predicted variation Q <sup>2</sup> :	0.98
Model validity:	0.94
Reproducibility:	0.98

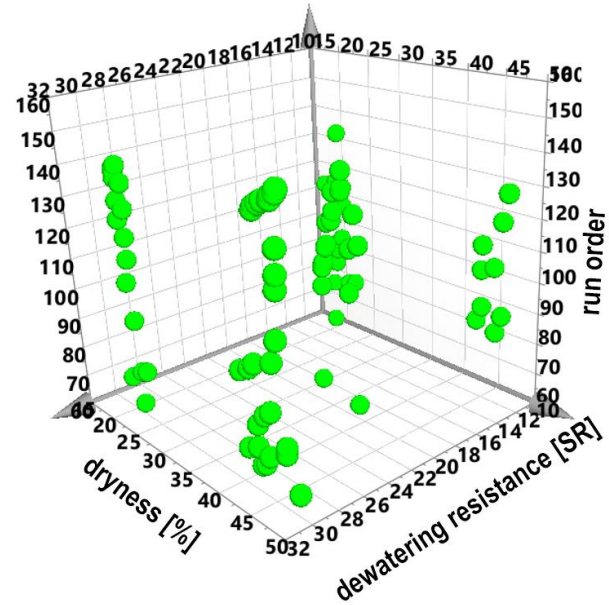


Fig 3 - Run order of experiments within the design space

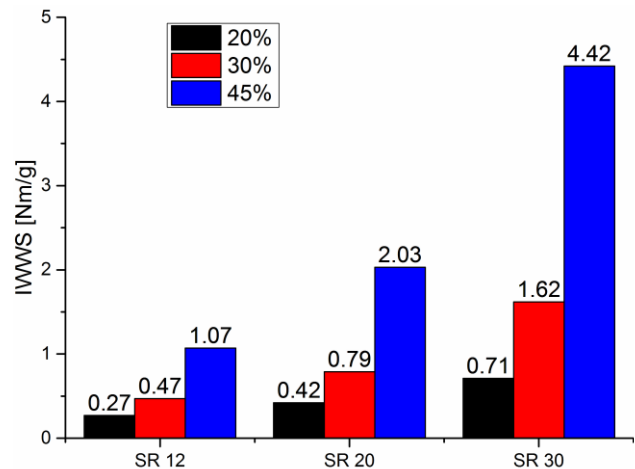


Fig 4 - Summary about IWWS measurements

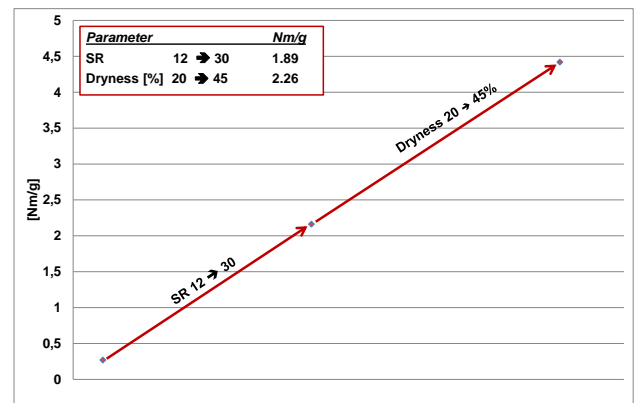


Fig 6 - Effects of the parameters SR and Dryness on IWWS

## SEM Images

The SEM images are shown at a dryness of 20%. The first Figure is an overview of the measured area. The second and third figure show details of the first image at a greater magnification. At first, the unrefined pulp is shown and then the refined pulp.

### Unrefined pulp

*Fig 7* shows the sheet surface at 20% dryness. As indicated in *Fig 5* this sample has the lowest IWWS within this test series: 0.27 Nm/g. The open structure of the paper web is visible. There is relatively a great deal of space between the single fibers and some holes in the web are noticeable. The intermediate space between the fibers in the wet web is still filled with water. The fibers themselves show a round shape that indicates the swollen and uncollapsed state. Only entanglement seems to be the cause for cohesion in the wet web. At first view, the unrefined pulp shows only a minor number of fibrils. The marked area in the middle shows a fiber crossing that is inspected in the following images in more detail.

*Fig 8* reveals a fiber crossing. Once more, the round shape of the swollen fiber is visible. The surface of the upper fiber shows a slightly peeled off primary wall. Also the lower fiber shows some small fibrils on the surface, but overall the fiber seems unimpaired.

The very detail of the fiber crossing is shown in *Fig 9*. The peeled-off primary wall is easily identifiable. The space between the fibers is bridged by some fibrils. Because of the water retention at 20% dryness the fibrils are able to move freely and connect to the next fiber. The dangling tails that Neuman supposed in fiber proximity are about 60 to 80 nm thick (Neuman 1993). This region is, due to insufficient magnification, not visible in the image.

### Refined pulp

The paper web surface of the refined pulp at dryness 20% is shown in *Fig 10*. As shown in *Fig 5* the IWWS of this sample is 0.71 Nm/g and in this way more than 2.5 times higher than the unrefined sample. The surface shows still an open structure even with considerably more fibrils. But the space between the fibers is mostly filled with fibrils and fibril bundles. The web looks much denser than the unrefined one. Most of the water seems to be bound somewhere in the fibers and fibrils. The structure itself is much more felted and matted than with unrefined pulp. There is a tremendous increase in entanglement between fibers by the fibrils. The marked area shows two parallel fibers with fibrils in between that will be looked at in the following images.

The two parallel fibers are visible in the top right and at lower left in *Fig 11*. Based on the amount and thickness of fibrils it is assumed that the secondary layer of the fibers are partly sheared off by the mechanical energy of refining. These fibril bundles are bridging the gap between these two fibers. Due to their size they are able to bridge even larger distances. These fibril clusters cover the one fiber, bridge the gap and cover the next fiber, too. The increased conformability is obvious. This results in much more entanglement of the wet web.

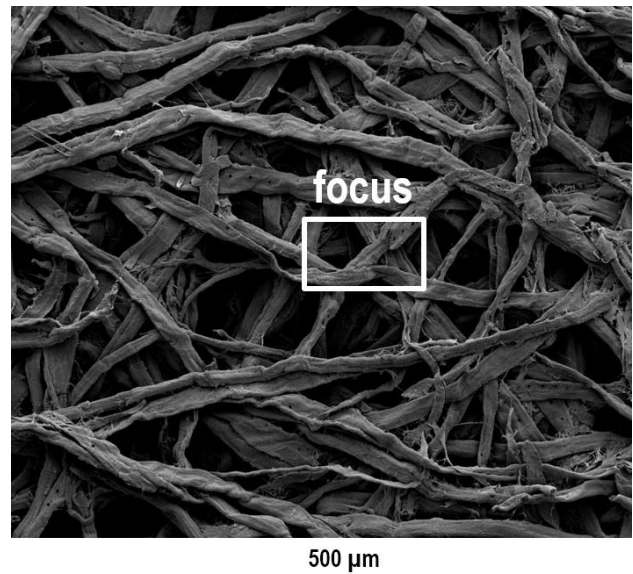


Fig 7 -Paper surface freeze-dried at 20% dryness and SR 12

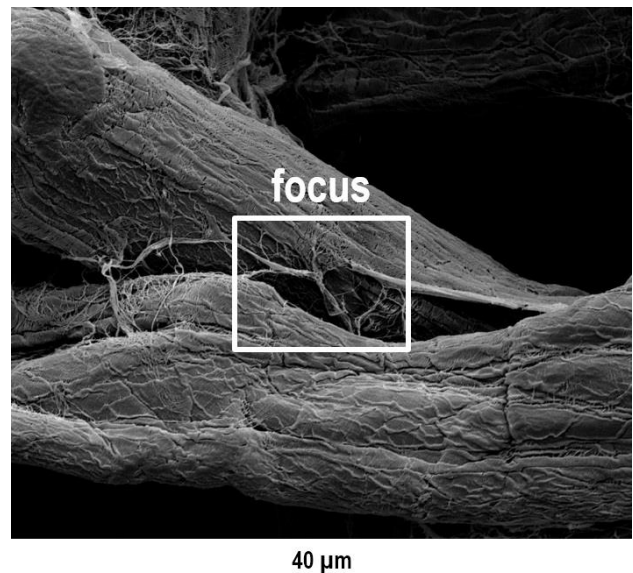


Fig 8 - Fiber crossing at 20% dryness and SR 12

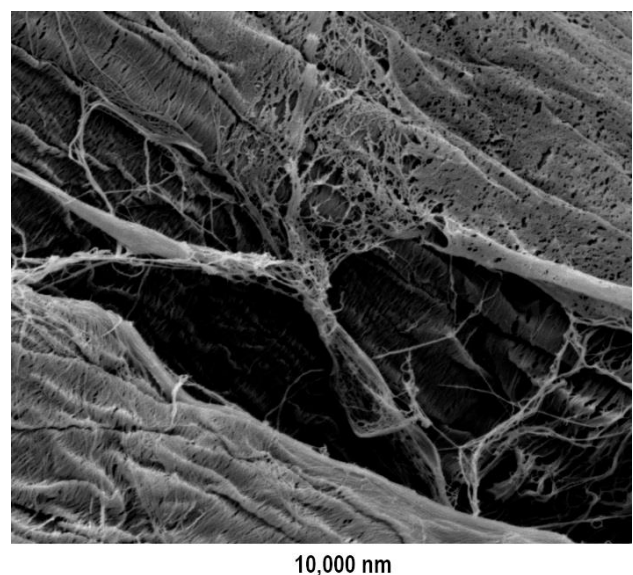


Fig 9 - Detail of the fiber crossing at 20% dryness and SR 12



Fig 12 shows only the fibrils in the space between the two fibers. Besides some single macro fibrils, fibril clusters are visible. In some way there is still a structure left. Especially in the right third of the image there is an area of fibrils supposed to be a part of planar secondary wall. Thanks to this image the greater water retention value of refined pulp can be easily imagined.

## Discussion

The measured values show a positive and quite big increase of the IWWS by beating and drying, as known from literature (Corson, Lobben 1980; Seth, et al. 1984; Lindqvist, et al. 2011). Fig 13 shows the increase of IWWS in percent for different dryness levels at SR 20 and 30 from realized experiments. The unrefined pulp is equal to 100%. Even at SR 20 there is a strong increase of IWWS between 156 and 190% at dryness levels of 20 and 45%. If the pulp is refined up to SR 30 at 45% dryness one can achieve an increase of IWWS of more than fourfold of the start value at SR 12. The reason for this strength development is apparent in Figs 14-15. Based on these images it is obvious that the main strength development of the wet paper has its origin in the macroscopic entanglement and frictional connection between fibers in unrefined pulps (de Oliveira, et al. 2009; Tejado, van de Ven 2010). But a certain amount of strength development can be reduced through microscopic entanglement between fibrils that bridge the gap between the fibers. If pulp is refined, the amount of microscopic entanglement strongly increases.

The adopted sample preparation from Fritz, et al. (2007) via rapid freezing and subsequent freeze-drying permits a method for preserving the sensitive wet web structure for SEM imaging. The images reveal the conformation of the fiber network at 20% dryness. They clearly indicate the difference in conformability between unrefined and refined fibers in wet webs, as other authors supposed (Lindström, et al. 2005; Eriksson 2006; Salminen 2010). While unrefined pulps generate a very open structure, refined pulps result in a much more closed sheet structure with many contact points between fibers and fibrils. These contact points are supposed to be the initial junctures for van der Waals forces and subsequent for H-bonds in dry papers (Casey 1960; Nissan, Bolam 1962; Page, Sargent 1962; Davison 1980; Lindström, et al. 2005; Eriksson 2006). In consequence of insufficient magnification the area of fiber water gel on the fiber surface is not visible.

Fig 14 shows in the top and bottom left two fiber surfaces. Some fibrils are partly detached from the fiber. Parts of them protrude into the surrounding water. In the immediate vicinity of the fiber surface, at 60 to 80 nm, Neuman supposed the molecular dangling tails (Neuman 1993). These dangling tails are not visible in the shown images.

The fiber-fiber approach is represented in Fig 15. Capillary forces pull and further dewatering push the fibers together (Lyne, Gallay 1954). Even if the wet fiber network with refined fibers is looking relatively dense, a direct contact between two fibers is not apparent. Instead of this, the fibrils are bridging the remaining distance between two fibers at fiber crossings or even between

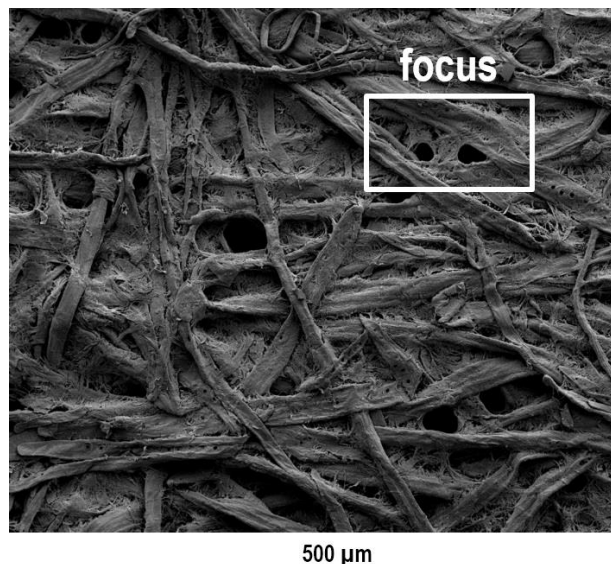


Fig 10 - Paper surface freeze-dried at 20% dryness and SR 30

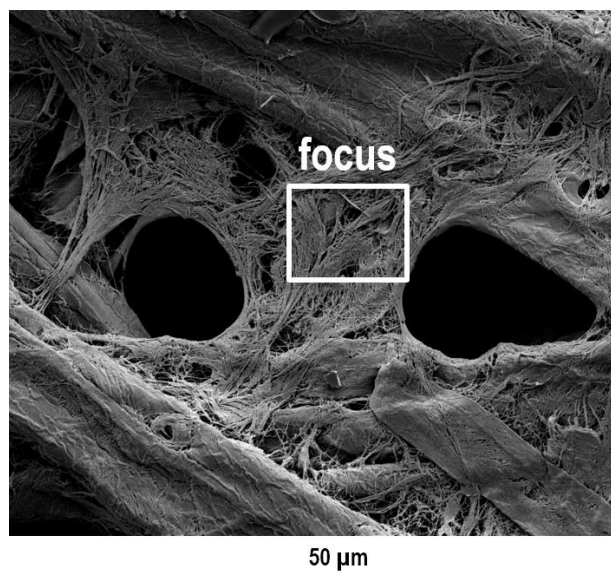


Fig 11 - Fiber-fiber interactions by fibril bundles at 20% dryness and SR 30

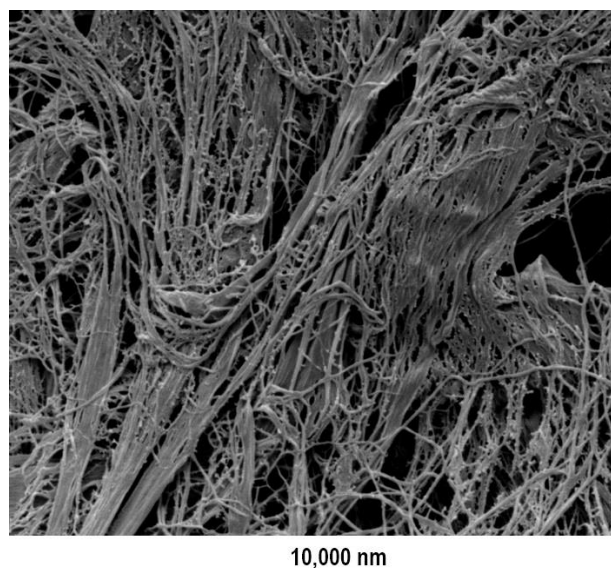


Fig 12 - Details of the fibril bundles that are bridging fibers

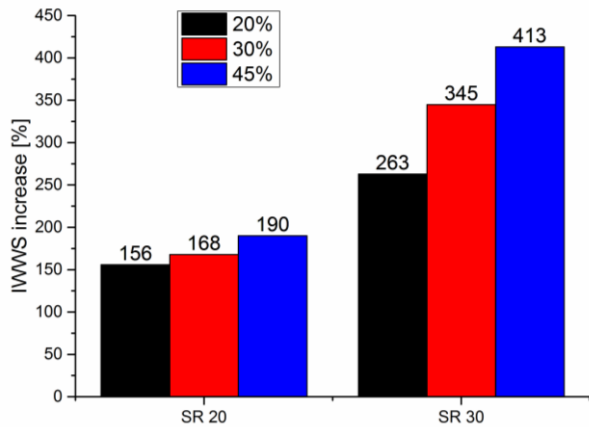


Fig 13 - Increase of IWWS in percent; unrefined pulp with SR 12 equal to 100%

parallel aligned fibers (Nanko, Ohsawa 1989). In close vicinity of the fiber – at fiber water gel – the fibrils might act via van der Waals force and connect hereby the fiber and fibril network, as Neuman supposed with his dangling tails theory (Casey 1960; Neuman 1993; Lindström, et al. 2005; Eriksson 2006).

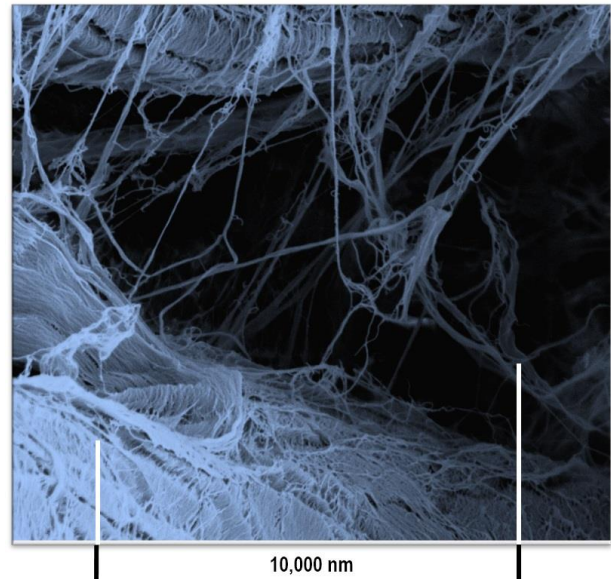
## Conclusions

This investigation combined the initial wet web strength (IWWS) measurement of unrefined and refined pulp at 20 to 45% dryness with FE-SEM images of these samples. The study confirms that the sample preparation for wet webs via rapid freezing and freeze drying is valid for SEM imaging. Via this procedure the sensitive structure of wet webs, including fibrils and fines structures, could be conserved. This enabled real images of wet paper structures at 20% dryness showing the impact of refining on fiber-fiber interactions. The measured IWWS values in conjunction with the images reveal the processes involved in the conformation of fibers and fibrils even at high moisture levels. It could be featured that the refined fibers and hence more fibrils in the wet web lead to an outstanding increase of microscopic entanglement between fibers and fibrils. The IWWS measurements from these unrefined to refined samples of SR 30 at 20% dryness show a more than 2.5 times higher strength value. The reason for this strength increase is the sharp rise of frictional connection and electrostatic interactions within the wet paper web. The approach of fibers and fibrils as well as the formation of contact points could be shown, even in wet conditions. The presented SEM images show the sheet forming process in real images and confirms that fiber flexibility and thus elastic modulus as well as fibril amount are the determinants for network conformation and responsible for IWWS.

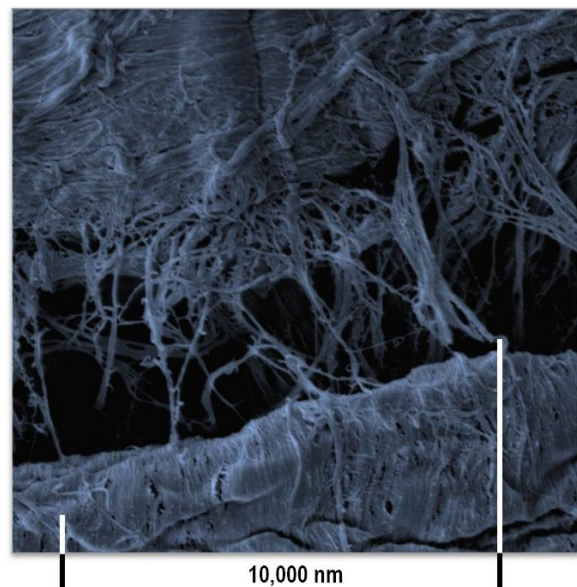
The generated knowledge provides advanced tools for better understanding of the phenomena around IWWS development.

## Acknowledgements

Parts of this paper were presented at the International Paper Physics Conference, Tokyo 29<sup>th</sup> Oct to 1<sup>st</sup> Nov. 2015. The financial support for this project was provided by the Bayerische Forschungsförderung, Munich. Germany.



Fiber Surface Fibrills in Water  
 Fig 14 - Fiber surface and fibrils in water, dryness 20% and SR 12



Fiber Surface Fibrills in Water  
 Fig 15 - Approach of fibers; dryness 45% and SR 30

## Literature

- Belle, J., S. Kleemann and J. Odermatt (2014): Weighing of Different Impact Factors on Wet Web Strength by Full-Factorial Design of Experiments, *BioResources*, 9(2), 1830-1844.
- Belle, J., S. Kleemann, J. Odermatt and A. Olbrich (2015): Demonstration of strength development in wet paper web using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM), *BioResources*, 10(3), 4204-4225.
- Brecht, W. and H. Erfurt (1959): Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition, *Tappi*, 42(12), 959-968.

- Casey, J. P.** (1960): Nature of fiber bonding. Pulp and Paper - Chemistry and Chemical Technology Interscience Publishers Inc., New York. pp. 664-721.
- Corson, S. R. and T. H. Lobben** (1980): Wet web properties are increased by fines fraction, Pulp Paper Canada, 81(11), 90-95.
- Curzon, F. L.** (1978): The Leidenfrost phenomenon, Am. J. Phys., 46(8), 825-828.
- da Silva, C., R. Marton and S. Granzow** (1982): Effect of beating on wet web properties, Tappi J, 65(11), 99-103.
- Daniel, G. and I. Duchesne** (1998): Revealing the surface ultrastructure of spruce pulp fibres using field emission-SEM Anon (ed.), 7th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry. Part 1 (of 3), Vancouver, Can, pp. B81-B84.
- Davison, R. W.** (1980): Theory of dry strength development. In Reynolds, W. F. (ed.), Dry strength additives Tappi Press, Atlanta. pp. 26-31.
- de Oliveira, M. H., A. Tejado and T. G. M. van de Ven** (2009): Effects of fillers on the wet web strength of paper, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 24(2), 141-147.
- De Silveira, G., P. Forsberg and T. Conners** (1995): Scanning electron microscopy: A tool for the analysis of wood pulp fibers and paper. In Conners, T., Banerjee, S. and Raton, B. (eds.), Surface analysis of paper CRC Press. pp. 41-71.
- DIN 54514** (2008): Bestimmung der initialen Nassfestigkeit (Initial Wet Web Strength) durch zugförmige Belastung. Prüfung von Papier und Pappe Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH. p. 12.
- Duchesne, I. and G. Daniel** (1999): The ultrastructure of wood fibre surfaces as shown by a variety of microscopical methods - A review, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 14(2), 129-139.
- Eriksson, L., E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wikström and S. Wold** (2008): Design of Experiments: Principles and Applications, MKS Umetrics AB, Umea, Sweden.
- Eriksson, M.** (2006): The influence of molecular adhesion on paper strength. Department of Fibre and Polymer Technology KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Fritz, E., D. Amory, J. Dufey, F. Blamey, D. Edmeades, D. Wheeler, N. Robinson, C. Asher and P. Blamey** (2007): Measurement of cation exchange capacity (CEC) of plant cell walls by X-ray microanalysis (EDX) in the transmission electron microscope, Microsc. Microanal., 13(4), 233-244.
- Gurnagul, N. and R. Seth** (1997): Wet-web strength of hardwood kraft pulps: Wet-web tensile strength decreases with increasing fibre wall thickness, Pulp Paper Canada, 98(9), 44-48.
- Kibblewhite, R. and D. Brookes** (1975): Factors which influence wet web strength of commercial pulps, Appita, 28(4), 227-231.
- Klein, M.** (2007): Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives. R&D Reports Papiertechnische Stiftung, Heidenau, Germany. p. 29.
- Lee, K.-P., J. Y. Ryu, B.-K. Song, S.-H. Jeong and J.-M. Park** (2010): An Instance of Selecting Retention Chemicals Based on Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Formation of RDA (Retention and Drainage Analyzer) Sheets, Journal of Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 42(3), 7-13.
- Lindqvist, H.** (2013): Improvement of wet and dry web properties in papermaking by controlling water and fiber quality. Chemical Engineering Laboratory of Wood and Paper Chemistry Abo Akademi University, Abo. p. 85.
- Lindqvist, H., K. Salminen, J. Kataja-aho, E. Retulainen, P. Fardim and A. Sundberg** (2011): Effect of fines on dewatering, wet and dry web properties, PaperCon 2011, Cincinnati, USA, pp. 887-894.
- Lindqvist, H., K. Salminen, J. Kataja-aho, E. Retulainen, P. Fardim and A. Sundberg** (2012): The effect of fibre properties, fines content and surfactant addition on dewatering, wet and dry web properties, Nord Pulp Paper Res J, 27(1), 104-111.
- Lindström, T., L. Wågberg and T. Larsson** (2005): On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing, Advances in Paper Science and Technology - 13th Fundamental Research Symposium, Cambridge, UK, September 2005, pp. 457-562.
- Lyne, L. M. and W. Gallay** (1954): Studies in the fundamentals of wet web strength, TAPPI, 37(12), 698-704.
- Müller, M.** (2010): Propapier PM2 GmbH - ein Gigant von Weltklasse, Wochenblatt für Papier Fabrikation, (4/2010), 8.
- Mylytie, P.** (2009): Interactions of polymers with fibrillar structure of cellulose fibres: A new approach to bonding and strength in paper. Department of Forest Products Technology University of Technology, Helsinki, Espoo, Finland. p. 98.
- Nanko, H. and J. Ohsawa** (1989): Mechanisms of fibre bond formation. In Baker, C. F. and Punton, V. W. (eds.), Advances in Paper Science and Technology - 9th Fundamental Research Symposium: Fundamentals of Papermaking Mechanical Engineering Publications Limited, London, Cambridge. pp. 783-830.
- Neuman, R.** (1993): Surface force measurement in paper making systems. In Baker, C. F. (ed.), Products of Papermaking - 10th Fundamental Research Symposium Pira International, Leatherhead, Oxford. pp. 969-1021.
- Nilsson, B., L. Wågberg and D. Gray** (2001): Conformability of wet pulp fibres at small length scales C.F.Baker (ed.), 12th Fundamental Research Symposium, Oxford, UK, September 2001, pp. 211-224.
- Nissan, A. and F. Bolam** (1962): General principles of adhesion with particular reference to the hydrogen bond, Trans. Sympo. Fundamentals of papermaking fibres, Oxford, pp. 119-134.
- Ora, M.** (2012): The effect of web structure on wet web runnability. PhD Thesis, Dep Forest Products Technol, Aalto University. p. 202.
- Page, D. and J. W. Sargent** (1962): The fine structure of fibre bonding. In Bolam, F. (ed.), The Formation and Structure of Paper British Paper and Board Makers' Association. pp. 195-203.
- Pye, I., O. Washburn and J. Buchanan** (1965): Structural changes in paper on pressing and drying. In Bolam, F. (ed.), Consolidation of the Paper Web - 3rd Fundamental Research Symposium Techn. Sect. British Paper and Board Makers Assoc, Leatherhead, Cambridge. pp. 353-369.

**Retulainen, E. and K. Salminen** (2009): Effects of furnish-related factors on tension and relaxation of wet webs. In l'Anson, S. J. (ed.), *Advances in Pulp and Paper Research - 14<sup>th</sup> Fundamental Research Symposium Pira International*, Oxford. pp. 1019-1038.

**Ryu, J. Y. and S. Bong-Keun** (2011): Standardization of RDA Conditions for the Simultaneous Analysis of Retention, Drainage and Uniformity of Papers, *Journal of Standards and Standardization*, (2), 95-104.

**Salminen, K.** (2010): The effects of some furnish and paper structure related factors on wet web tensile and relaxation characteristics. Department of Chemical Technology University of Technology, Lappeenranta, Finland. p. 143.

**Scallan, A. and A. Tigerström** (1992): Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres, *J Pulp Paper Sci*, 18(5), J188-J193.

**Schwarz, M. and K. Bechtel** (2003): Initiale Gefügefestigkeit bei der Blattbildung - Initial structural strength in sheet formation, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 131(16), 950-957.

**Seth, R. S.** (2003): The measurement and significance of fines, *Pulp Paper Canada*, 104(2), 41-44.

**Seth, R. S., D. H. Page, M. C. Barbe and B. D. Jordan** (1984): The mechanism of the strength and extensibility of wet webs, *Svensk Papperstidn*, 87(6), R36-R43.

**Tejado, A. and T. G. M. van de Ven** (2010): Why does paper get stronger as it dries?, *Materials Today*, 13(9), 42-49.

**Washburn, O. and J. Buchanan** (1964): Changes in web structure on pressing and drying, *Pulp Paper Mag Canada*, 65(9), T400-T408.

**Weise, U.** (1998): Hornification: mechanisms and terminology, *Paperi Puu*, 80(2), 110-115.

**Manuscript received January 18, 2016**

**Accepted for publication April 9, 2016**



## **Publikation 4**

BELLE, J. AND ODERMATT, J. (2016)

“Cellulose fiber-fiber bonds in wet webs – A literature review”

Cellulose 23(4): 2249-2272.; DOI: 10.1007/s10570-016-0961-7



# *Initial wet web strength of paper*

**Jürgen Belle & Jürgen Odermatt**

## **Cellulose**

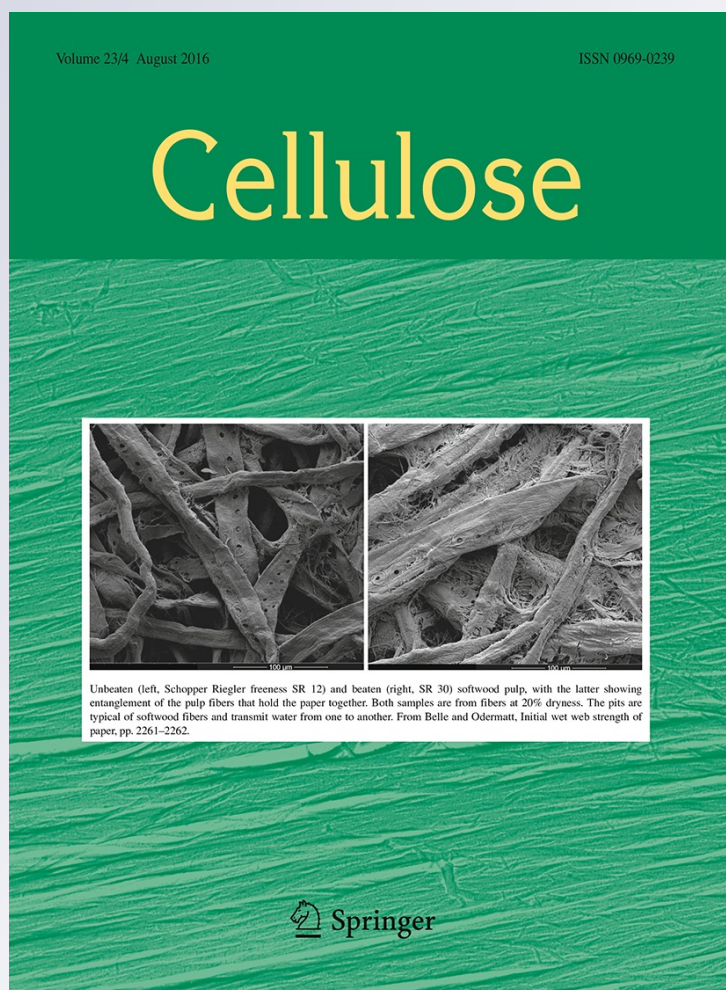
ISSN 0969-0239

Volume 23

Number 4

Cellulose (2016) 23:2249-2272

DOI 10.1007/s10570-016-0961-7



**Your article is published under the Creative Commons Attribution license which allows users to read, copy, distribute and make derivative works, as long as the author of the original work is cited. You may self-archive this article on your own website, an institutional repository or funder's repository and make it publicly available immediately.**

# Initial wet web strength of paper

Jürgen Belle · Jürgen Odermatt

Received: 13 August 2015 / Accepted: 10 May 2016 / Published online: 17 May 2016  
© The Author(s) 2016. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** Despite much research into and development within the complex area of the initial wet web strength of paper, no complete model has yet been developed to describe this property. This type of paper strength is the most important property to ensure an effective paper machine run. Furthermore, the process of strength development in the sheet forming and pressing portion of the process is the basis of the final paper strength. Recent investigations have focused on the surface interactions of fibers on the molecular level. There have also been several innovative findings about fiber swelling and the impact of swelling on the mechanical characteristics of fibers in wet conditions. Overall, progress obtained using new methodologies enables a deeper understanding of the mechanism of strength development. This review discusses these important areas by examining the literature and the authors' own work to obtain a better understanding of the strength development in wet paper webs. This paper highlights that the fiber morphology and the dryness of the wet web have the greatest impact on the strength of the wet web. As fiber sources and

machinery are fixed, the fiber water gel is one of the easiest factors to adjust via the process water quality and the use of chemical additives.

**Keywords** Capillary force · Dryness · Fiber water gel · Frictional connection · Measurement technique · Van der Waals force

## Introduction

There is a clear trend in the paper industry towards lower grammages and higher machine speeds to increase productivity while conserving resources and energy. Especially in packaging papers, there is a trend to decrease base weight from 110 to 130 g/m<sup>2</sup> down to 70 to 90 g/m<sup>2</sup> with machine speed up to 1900 m/min (Guldenberg and Schwarz 2004; Müller 2010). Most papers are manufactured on machinery with an open draw downstream of the forming and/or pressing section (Berger and Schramm 2011; Erhard and Kretschmer 2007; Schwarz and Bechtel 2003). Thus, the initial wet web strength (IWWS) is the utmost important factor for setting the paper in the first open draw, where the paper web is transferred without external support in the paper machine. As a result, the IWWS is the central parameter that controls the number of breaks at this point of the production process (Clark 1978c; Edvardsson and Uesaka 2009; Guldenberg and Schwarz 2004; Lindqvist et al. 2012;

---

J. Belle (✉)  
Department of Paper Technology, Munich University  
of Applied Sciences, 80335 Munich, Germany  
e-mail: belle@hm.edu

J. Odermatt  
Fakultät MIN Fachbereich Biologie Zentrum  
Holzwirtschaft, University Hamburg, Hamburg, Germany

Miettinen et al. 2009; Salminen 2010), thus determining productivity.

Against this background, it is critical for both scientists and practitioners to understand the effects of forces and conditions that can be influenced, leading to increased IWWS. This understanding is a prerequisite to be able to draw the correct conclusions regarding the development of new processes and additives.

### Definition

The IWWS identifies the tensile energy absorption of a wet paper web during the production process. Generally, the designation “initial wet” spans a dryness level from approximately 10 % during web formation up to approx. 60 % in the first dryer. Until approximately 1960, research papers noted dryness levels of approximately 10 %. These values were measured downstream in the forming section or by laboratory web forming equipment. Today, depending on the construction of the forming section and the fibrous material, dryness levels of 18 % up to a maximum of 25 % are achieved.

In this context, it is important to consider the different interactions among interfaces during sheet formation (Fig. 1). Solids are dispersed in water at the headbox and on the wire in stage 1. At the end of the wire and in the pressing section, the water contains both, solids and air, with the air presenting another surface interaction to be considered in stage 2. Stage 3 starts in the press section. From here on, solids and water are in air. Due to these different interfaces and the interactions among solids, water and air, the relationships among these components have a critical impact on paper strength.

In accordance with ISO 3781, the wet strength of a specific paper type indicates the strength of a manufactured paper after remoistening, not to be confused with IWWS. In addition to the IWWS, the dry strength of paper has been extensively studied. As a rule, the term “dry strength” indicates the strength of paper after manufacturing with a dryness level of >85 %. The wet and dry strength of paper follow different rules and principles compared to the IWWS.

This literature review considers the IWWS of paper at dryness levels from approx. 10 to 60 %. This review explains the different behaviors of fibers and additives on paper strength properties, with a focus on the IWWS.

### Calculation of IWWS

Page developed a specific function for IWWS based on his equation for the tensile strength of a dry sheet by including the effects of fiber length and coarseness (Page 1969, 1993). Shallhorn enhanced this equation by considering the effect of pressing load (Shallhorn 2002). This incorporates the fiber length and coarseness as fiber morphology parameters, as well as the surface tension of the solvent water. Shallhorn showed that this function is limited to the large-fiber fraction of softwood kraft pulps. When using this Eq. 1, it is important to bear in mind that fines and short fibers are not considered. But those fiber fractions have a great impact on the IWWS and are widely used in papermaking.

In addition, surfactants and web temperature clearly have a significant impact on the surface tension of the water and thus on the IWWS of the paper web.

Calculation of IWWS (Page 1993; Shallhorn 2002).

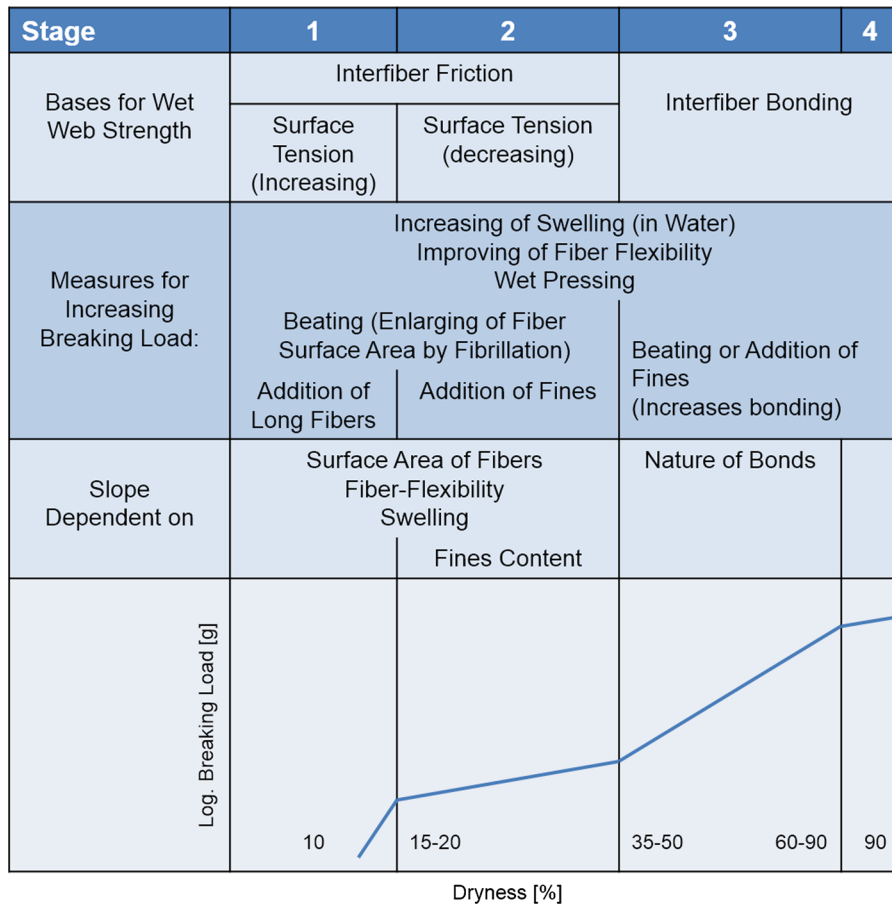
$$T_{IWWS} = \frac{0.37 * \pi \eta \gamma LW (RBA_{dry})}{(Ct)} \quad (1)$$

$T_{IWWS}$ : initial wet web tensile strength;  $\eta$ : friction coefficient between two wet fibers;  $\gamma$ : surface tension of water; L: fiber length; W: fiber width at moisture contents between 20 and 60 %;  $RBA_{(dry)}$ : Relatively Bonded Area (proportion of the fiber surface contained within a water meniscus); C: fiber coarseness; t: minor axis of the elliptical cross-section of the fiber.

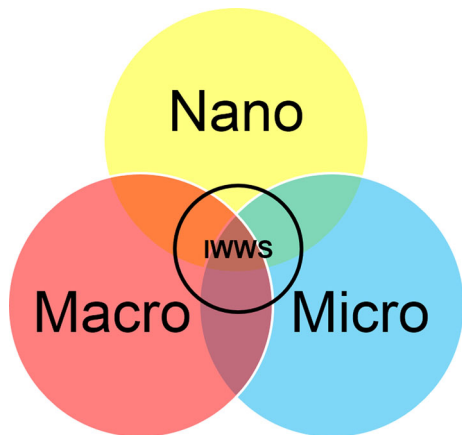
### Explanatory levels

To explain the IWWS, results from the reviewed literature is divided by scale and considered systematically at the molecular level (nanometer range), the fiber morphology (micrometer range) and the paper level (macro range). Figure 2 emphasizes the fact that these levels of explanation overlap. This figure shows that although the individual levels are studied separately, it is important to consider that they occur concomitantly, interacting with and influencing each other. These interactions are addressed in papers referenced in the individual chapters and in the section “Integral explanatory models”.

As described in the previous paragraph, the strength properties of paper strongly depend on the dryness



**Fig. 1** Factors influencing the breaking load of paper according to Brecht and Erfurt (1959a, b)



**Fig. 2** Explanatory levels

level, and the IWWS is not an exception. Even in early papers from the last century, several authors noted that certain conditions are responsible for the strength

within a sheet of paper at different dryness levels, such as flexible and smooth fibers that enable contact points between fibers (Brecht and Erfurt 1959a, b; Lyne and Gallay 1954a, b). After many years, various authors have begun working on these correlations again, addressing the factors affecting these forces such as capillary forces, van der Waals forces, and entanglement that leads to frictional connections (Hubbe 2006; Tejado and van de Ven 2010; Wågberg 2010; Wågberg and Annergren 1997).

It is well known that the dependence of strength on the dryness level is not linear, but over a certain range exponential. In addition, different forces of different magnitudes such as capillary and frictional forces do overlap at specific dryness levels, resulting in a force responsible for the paper strength in the first open draw.

Given this background, it is necessary to evaluate the measured strength values in relation to their



respective dryness levels. The web dryness is influenced by the type of raw material, its composition, and additive usage during sheet formation, even though all mechanical settings for sheet formation and press operation are kept constant. For this reason, the evaluation of IWWS should be done at constant sheet dryness. The effect of changing sheet dryness should be evaluated separately.

#### Nanometer level (molecular scale)

The nanometer level describes the bonding forces such as electrostatic forces e.g. van der Waals forces. At this level, the approximation of the contacts and bonding forces between fibers and fibrils is the decisive factor. The following paragraphs present the forces and conditions affecting this bonding type according to their mechanistic priority.

If the distances between the solid particles are sufficiently small, electrostatic and van der Waals forces can develop (Israelachvili 2006b; Pelton 1993; Wågberg et al. 1987). Second, the theory of molecular fibrillation and partial solubility has been described (Campbell 1930, 1933; Casey 1960; Clark 1978a). To achieve the most accurate possible fiber and fibril approach, a high degree of fiber flexibility is required, which is significantly influenced by internal hydrogen bonds (Hubbe 2006; McKenzie 1984). External hydrogen bonds between fibers will only form during drying (Forgacs et al. 1957; Lobben 1976; Robertson 1959; Williams 1983). For this reason, external hydrogen bonds are not studied in detail in this paper.

#### *Fiber water gel on the fiber surface*

In 1963, Voyutskii proposed the formation of a hydrogel on macromolecules in “Autohesion and Adhesion of High Polymers” (Voyutskij 1963b). In additional papers, the bonds in wet sheets were explained based on a gel-like surface of the fiber (de Oliveira et al. 2008; Lindqvist et al. 2013; McKenzie 1984; Myllytie 2009).

In principle, the swelling of a gel can be determined by the energies summarized in Eq. 2 (Flory 1953; Katchalsky 1954; Yin et al. 1992):

$\Delta G_{\text{elast}}$ , elastic free energy of the gel;  $\Delta G_{\text{mix}}$  free energy of mixing of the gel components and the swelling medium;  $\Delta G_{\text{electr}}$ , electrostatic free energy

In equilibrium the total free energy is 0 and so the following equation is valid:

Total free energy in a gel:  $\Delta G$

$$\Delta G = G_{\text{elast}} + G_{\text{mix}} + G_{\text{electr}} = 0 \quad (2)$$

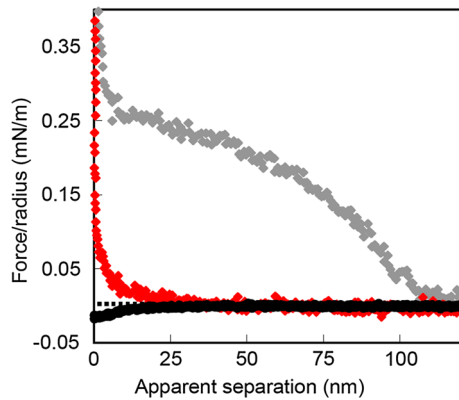
$\Delta G_{\text{elast}}$  counteracts the osmotic forces described by  $\Delta G_{\text{mix}}$  and  $\Delta G_{\text{electr}}$ . In the case of papermaking fibers it is determined by the constituents of the fiber wall and the arrangement of the different fiber wall layers.  $\Delta G_{\text{mix}}$  is defined by the molecules in the network of the gel, molecular cellulose fibrils, and the solvent water. These mobile molecules form a mix with the polymer and the solvent.  $\Delta G_{\text{electr}}$  is specified by the charges within the gel that gives rise to the osmotic pressure. The status  $\Delta G = 0$  might be valid before sheet forming and is therefore strongly depending of process water quality and used additives. Dewatering and the corresponding approach of the fibers and fibrils is responsible for interfering the fiber water gel and for the intermediate fiber–fiber bonds (Kibblewhite 1973; Wågberg and Annergren 1997).

#### *Van der Waals forces*

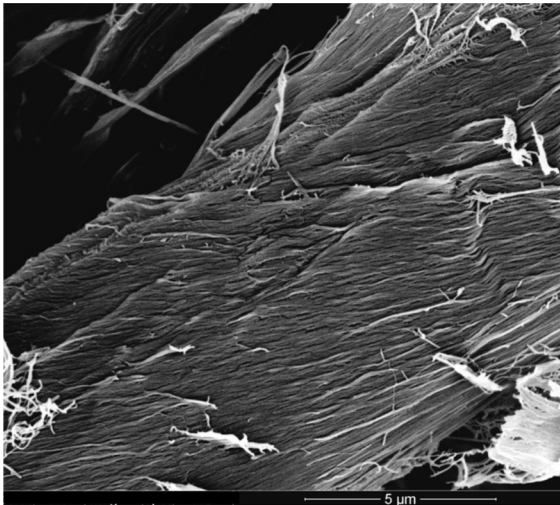
If fibers are in sufficient close proximity, van der Waals forces will occur between fibers and fibrils (Eriksson 2006; Hubbe 2006; McKenzie 1984; Pelton 2004; Wågberg and Annergren 1997; Williams 1983). Figure 3 describes different forces on the surface of cellulose I, II and amorphous cellulose that may act also between the fiber and fibril surfaces.

However, this may not be applicable for initially wet paper due to the high water content and the greater distances between the single fibers (Linhart 2005). For interactions to occur, the distances between the fibers and/or fibrils must be very small. The distances described in the literature are between 0.15 and 0.35 nm (Gardner et al. 2008; Linhart 2005). Remarkably, these distances are considerably smaller than the fiber roughness, which ranges between 10 and 10,000 nm (Heinemann et al. 2011). Figure 4 shows an example of an uneven fiber surface of a common never dried softwood fiber.



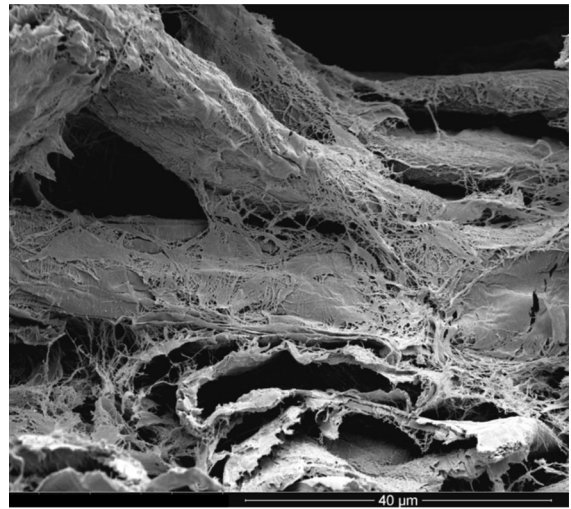


**Fig. 3** “Comparison of the interaction force-distance curves between a cellulose sphere and the cellulose I, II and amorphous cellulose surfaces at pH 3.5 and in 0.1 mM aqueous NaCl solution. The interaction with the cellulose I sample (*red*) is characterized by an electrostatic repulsion, while van der Waals forces and steric interactions predominate with the cellulose II sample (*black*) and amorphous cellulose sample (*grey*), respectively” [Reprinted with permission of Eriksson (2006)]



**Fig. 4** Uneven fiber surface of a never dried unrefined Nordic bleached softwood kraft (NBSK) fiber in a paper sheet at 20 % dryness

However, if instead of considering the fiber as a smooth, well-formed unit, its actual shape is considered with numerous micro and macro fibrils, especially if it is refined, the formation of van der Waals forces is quite conceivable. In the middle of the image in Fig. 5, two beaten fibers arranged in parallel are bound via fibril bundles from the S1 layer. These



**Fig. 5** Fiber-fiber interactions of refined NBSK (SR 30) fibers in a paper sheet at 45 % dryness

fibrils bridge the gap due to interactions between fibers and fibrils.

#### *Electrostatic forces*

A share of the strength developed at low dryness levels may be attributed to acid/base interactions (Gardner et al. 2008; Lindström 1980; Wågberg and Annergren 1997; Williams 1983). As a general rule, carboxyl groups and/or sulfonic acid groups are fixed at lignocellulosic fibers (Sjöström 1989). Therefore, the influence of metallic ions in aqueous solutions must be taken into account. The micro and macro fibrils of the fibers react similarly to polyelectrolytes (Caseri 2009). In water with low conductivity, dispersed fines and fibrils stretch into the surrounding water. High conductivity levels force the fibrils to retract from the surrounding suspension onto the attachment points on the fibers. Both parameters, pH and salt content, have a direct influence on the electrostatic potential and swelling behavior of the fibers. Because of that, these parameters have an indirect effect on the strength formation in both, wet and dry paper (Grignon and Scallan 1980; Nelson and Kalkipsakis 1964a, b; Scallan 1983; Scallan and Grignon 1979). These phenomena can be explained with DLVO theory, named after Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (Derjaguin 1954; Derjaguin and Landau 1941; Israelachvili 2006b; Pelton 1993; Verwey and Overbeek

1948). The type and amount of salt added to the solvent water has a negative impact on IWWS, similar to the findings of Grignon for dry paper (Belle et al. 2014a; Grignon and Scallan 1980).

### Fiber surface

The hypothesis of “dissolved fiber surfaces” was developed in the middle of the twentieth century. This hypothesis assumes that the surfaces of the cellulose fibers partially solute in water and diffuse into each other during sheet formation (Campbell 1930; Casey 1960; Clark 1978a). This approach was later expanded with the explanation that the reduced end groups of the cellulose form a kind of molecular fibrillations that are solvated or partially soluted in water. As a result, the molecular fibrillation rise up, leading to improved availability for bond formation (Clark 1978a). The assumption is that the wetted fiber is surrounded by water and the fibers and fibrils approaching each other during dewatering to such an extent that at first van der Waals bonds and with further drying hydrogen bonds can form. In this regard, Clarks’ theory emphasizes the high bonding capacity of hemicelluloses. For materials with a high percentage of hemicelluloses, there is a relatively high proportion of short molecules, which are more active in bond formation than large molecules when present in an easily accessible, upright state (Clark 1978b). McKenzie developed an additional model based on the adhesion between two plasticized surfaces in respect to Voyutskij’s theory about autohesion and adhesion for high polymers (McKenzie 1984; Voyutskij 1963a). It is assumed that in the intermediate area of two fibers in a plastic state, the micro and macro fibrils are close enough to form molecular alignments (Pelton et al. 2000). Neuman surface force measurements are consistent to these hypothesis and lead to the schematic representation of

“dangling tails” on the fiber surface in Fig. 6 that have a length about 60–80 nm (Neuman 1993).

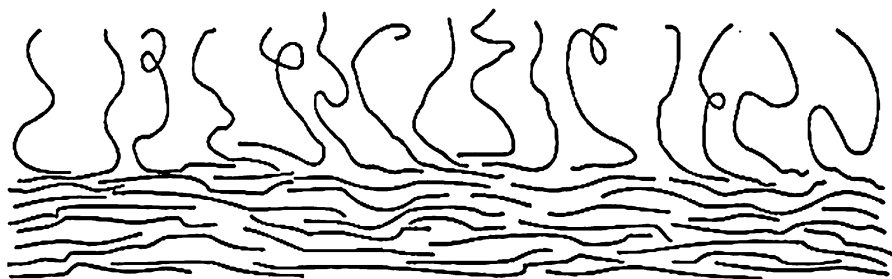
### Internal hydrogen bonds

Internal hydrogen bonds (H-bonds) play a key role with regard to the intermolecular forces within the cellulose. On the one hand the intermolecular H-bonds bind the cellulose chains together and contributes to the lateral strength of the fiber, on the other hand the intramolecular H-bonds contributes to the axial stiffness of the cellulose molecules. These bonds are weakened by the adsorption of water and results in swelling of the fibers (Linhart 2005). The correlation between the Young’s modulus of the fibers and their internal hydrogen bonds is described in detail in the literature (Nissan and Batten 1990; Zauscher et al. 1996, 1997). However, these papers mainly focus on correlations to dry paper. Furthermore, the strong influence of water on the fiber–fiber bonds in paper (Hubbe 2006; McKenzie 1984) has led to a thermodynamic examination of fiber–fiber bond formation (Wågberg 2010).

### Measurement techniques

Various technologies have been used to characterize surfaces and measure surface forces at the nanometer level, such as atomic force microscopy (AFM) (Gustafsson et al. 2003; Huang et al. 2009; Koljonen et al. 2003; Leporatti et al. 2005; Paananen 2007; Stenius and Koljonen 2008) and scanning electron microscopy (SEM) (Belle et al. 2015a, 2016; Heineemann et al. 2011; Pye et al. 1965; Tejado and van de Ven 2010; Washburn and Buchanan 1964). These results must be evaluated taking into account the fact that the AFM is in contact with the scanned surface. As a result, AFM can disturb the sensitive fiber surface. In contrast, the SEM has limited resolution when imaging wet samples due to the vacuum required for

**Fig. 6** Outline of Neuman’s dangling tail model (Neuman 1993); (Reprinted with permission of The Pulp and Paper Fundamental Research Society)



operation. Sample preparation by freeze-drying and freeze fracturing can remedy this problem for certain resolutions (Belle et al. 2015a, 2016; Pye et al. 1965; Washburn and Buchanan 1964). Thomson used the fluorescence resonance energy transfer method to examine cellulose surfaces (Thomson 2007), which in future may be an additional option for the determination of phenomena occurring on the fiber surface.

These methods enable the visualization of even the smallest changes on fiber surfaces. Whether and to what extent the nanometer scale fiber surfaces have a direct and verifiable influence on the IWWS will only become evident when the two other size ranges are considered, the micrometer and macro scale because of the strong interactions among all three levels.

#### Micrometer level (fiber morphology)

At the micrometer level, processes between fibers, fillers and additives are studied more closely. First, the interaction between fibers and water is explained by capillary forces and the processes of swelling, gel formation in the proximity of fibers, and hornification. Subsequently, the influence of the fiber characteristics on the IWWS is discussed, including the surface roughness and the complex fiber morphology comprising fiber fractures, fibrils and fines particles. This discussion includes both, the beating and blending of fibrous materials and the measurement techniques used to assess the fiber characteristics.

#### Capillary forces

Besides drainage pressure and suction in the wire section the capillary forces are acting for the fiber and fibril approach, and as a result are a major factor affecting the IWWS in the early stages of paper dewatering (Campbell 1933; Israelachvili 2006a; Kendall 2001b; Page 1993; Persson et al. 2013; Rance 1980; Schubert 1982; van de Ven 2008; Williams 1983). The capillarity describes the properties of liquids in narrow spaces. Equation 3 shows the formula for the capillarity:

Capillarity

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (3)$$

$h$ : height of a liquid column;  $\gamma$ : surface tension liquid-fiber surface;  $\theta$ : contact angle of water with fiber surface;  $\rho$ : density of liquid;  $g$ : gravity;  $r$ : radius of capillary

The formula shows that as “ $r$ ” decreases, the capillarity increases. In practice, this relationship can be simplified as displayed in Eq. 4, highlighting the fact that capillary forces are mainly controlled by the thickness of the water film (Lyne and Gallay 1954a, b).

Simplified calculation of capillary forces

$$F_C \sim \frac{1}{D} \quad (4)$$

$F_C$ : capillary force;  $D$ : water film thickness between two fibers

The applicability of this theory can be observed during sheet forming. As during the dewatering process the gross of the sheet volume is removed in terms of water, the distances between the fibers decrease, resulting in lower water film thickness, and thus in increasing capillary forces. The resulting capillary force increases. The idealistic model representation of fibers as two cylinders that approach each other during the dewatering process states that the greater the amount of water removed, the closer the fibers come to each other, increasing capillary forces and holding the fibers together (Wågberg and Annergren 1997). Lyne and Gallay showed this in trials with glass fibers (Lyne and Gallay 1954b). However, this model assumes rigid, smooth bodies, and therefore is only a rough approximation of the true phenomenon (Wågberg 2010). This is because fibers have a certain morphology, are flexible, present in various deformed or swollen states, and are very coarse, especially in wet conditions (Belle et al. 2015a; Feiler et al. 2007; Heinemann et al. 2011).

Calculations based on the capillary theory showed lower values than one order of magnitude compared to measured values (Miettinen et al. 2007; Tejado and van de Ven 2010). This shows that besides the capillary force other forces interact and contribute to the IWWS. It is proposed that especially the conformability of the fibers in the network leads to frictional connection that contributes significantly to the IWWS.

### Fiber swelling

The “fiber saturation point” (FSP) has been used to characterize the water adsorption and swelling properties (Christensen and Giertz 1965; Scallan and Tigerström 1992; Scallan 1977; Stone and Scallan 1967; Tejado and van de Ven 2010; van de Ven 2008). An additional method of determining the swelling state is to measure the water retention value (Höpner et al. 1955; Thode et al. 1960; Zellcheming 1957). Scallan and Tigerström used the van't Hoff equation to calculate the bulk modulus of the fiber wall shown in Eq. 5 supposing “that the hydrogen form of the charged groups of the fibers can be taken as a reference state” (Wågberg and Annergren 1997).

Bulk modulus “K” of the fiber wall (Scallan and Tigerström 1992)

$$K = \frac{RT \left( \frac{n}{V} \right)}{\frac{(V-V_0)}{(V_C+V_0)}} \quad (5)$$

In this equation the  $RT \left( \frac{n}{V} \right)$  is the osmotic pressure in the fiber wall.

R: gas constant; T: absolute temperature; n: mole of charged groups per kg oven dried pulp; V: Volume of water in the swollen fiber wall;  $V_0$ : Volume of water in the fiber wall when the charged groups are in their hydrogen form;  $V_C$ : specific volume of the material in the fiber wall assuming the density to be  $1.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

The swelling contributes to the fibers' flexibility, resulting in considerably better entanglement (Barzyk et al. 1997; Brecht 1947; Brecht and Erfurt 1959b; Erhard et al. 2010; Linhart 2005; Lyne and Gally 1954a, b; Scallan 1983; Weise et al. 1998). The degree of beating enhances or lessens this effect (Brecht and Erfurt 1959b; Kibblewhite 1973; Lindqvist et al. 2011; Salminen 2010). All authors cited above conclude that proper swelling increases the dry strength of the paper. This means that conditions such as beating, alkaline pH and low conductivity contribute to a strong dry paper. There has been done only few research in case of IWWS.

### Hornification

Drying and pressing introduces an irreversible change in lignocellulosic fibers resulting in a loss of swelling ability of fibers that is also named hornification (Fernandes Diniz et al. 2004; Pönni et al. 2012;

Reeves 1991; Weise 1998; Young 1986). The process of hornification has been divided by Weise (1998) into two different phenomena, called wet and dry hornification. The wet hornification process is defined in a range of 40–70 % dryness and describes the removal of free water from fiber lumen and fiber surface without or with pressing of the wet web. This causes cell wall collapse and pore closure. Thanks to morphological restrains of the fiber cell wall this process stops at a certain point. This kind of hornification is mostly reversible if the fibers are rewetted. Further drying of the wet web results in dry hornification (Bawden and Kibblewhite 1997; De Ruvo and Htun 1981; Laivins and Scallan 1993; Weise 1998), the type of hornification this paper refers to. Depending on the drying temperature this hornification is only partly reversible by mechanical energy or chemical use. The reaction of hydroxyl and carboxyl groups to H-bonds and/or lactone bridge formation in closed pores and collapsed fibers is still under discussion (Fernandes Diniz et al. 2004; Lindström 1986; Lindström and Carlsson 1982; Wang 2006).

The degree of hornification can be measured as the reduction in the water retention value (WRV) (Jayme 1944, 1958). Jayme suggested to calculate the degree of hornification in Eq. 6:

Degree of hornification according to Jayme (1944)

$$\text{Hornification} = \frac{WRV_0 - WRV_1}{WRV_0} \times 100 [\%] \quad (6)$$

$WRV_0$ : initial WRV;  $WRV_1$ : WRV of hornified sample

Hornification as a result of drying leads to better dewatering, decreased fiber flexibility and stiffer fibers as well as to a decrease in the dry strength of paper (Lindström and Carlsson 1982; Röder and Sixta 2004; Weise 1998).

Experiments comparing never-dried with dried unbleached, unbeaten spruce sulfite pulp show that hornification leads to a decrease in strength at any dryness level (Brecht and Erfurt 1959b). Own studies with commercial bleached softwood sulfite pulp demonstrate that hornification has a significant negative impact on the strength values at dryness levels greater than 25 % (Belle et al. 2014a). Below 25 % dryness there is a slightly positive effect. The differences in the results can be explained by the higher accuracy of the DIN 54514 method (see also “Macro level—Measurement techniques”).



In experiments about the effect of freezing on pulp properties, Kibblewhite determined that the IWWS decreases as the drying rate increases (Kibblewhite 1980). Similar to other research work, this study argues that the increased fiber rigidity/hornification leads to a reduction in bonding intensity. Adapting the sample preparation process enables the investigation of fiber surface effects and the hornification, characterized by comparing the fiber collapse of conventionally dried samples with freeze-dried samples by means of SEM imaging (Belle et al. 2015a). This study shows that in comparison to conventional drying, freeze-drying leads to significantly reduced fiber, fibril and surface hornification.

Dependent on dryness, hornification affects the IWWS in several ways. Below 25 % dryness, hornified fibers are stiffer with a lower young-modulus (Scallan and Tigerström 1992), higher friction coefficients and flatter shapes. This leads to denser sheets with better conditions for capillary forces and frictional connection. From 25 % dryness onwards a non-hornified fiber is needed for better IWWS. Higher young-modulus and a flexible fiber results in better conformability and more initial contact points as well as a better entanglement.

#### Surface roughness of the fibers

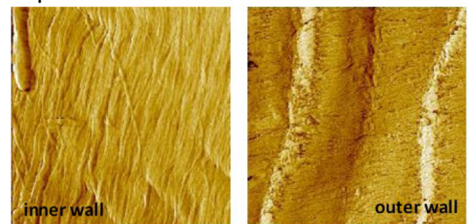
The surface roughness of the fibers is given by the type of wood and is modulated to a significant degree by the pulping process (Fengel and Wegener 1989). Additionally, the fiber surface roughness is specifically influenced by pulp beating and the associated generation of fiber fragments and suspended fibrils. The surface roughness of the individual fibers and the associated fiber–fiber adhesion play an important role in regard to the strength in the wet paper web because they affect the capillary forces during dewatering (Alince et al. 2006; Hubbe 2006; Thomson 2007). Fiber pore sizes also play an important role (Erhard et al. 2010; Scallan and Tigerström 1992; Scallan 1977). However, only a few values for fiber surface structure and roughness were available. Additional values can now be generated by the AFM method published in 2011 describing the scanning of fiber surfaces, including the calculation of the surface roughness and fibril angle of fibers shown in Fig. 7 (Heinemann et al. 2011).

#### A REF samples



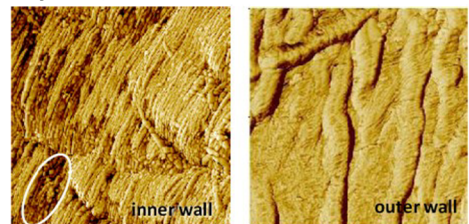
Fibril angle, °	20	87
$S_q$ , nm	14.2	45.3
$S_{ku}$	4.49	2.28
$S_{sk}$	0.26	0.10

#### B OX samples



Fibril angle, °	12	69
$S_q$ , nm	21.6	54.4
$S_{ku}$	3.96	2.69
$S_{sk}$	-0.41	-0.07

#### C AC samples



Fibril angle, °	25	76
$S_q$ , nm	23.6	26.7
$S_{ku}$	4.38	2.91
$S_{sk}$	-0.78	0.13

**Fig. 7** “AFM phase images and corresponding fibril angle and surface roughness parameters for each individual image representing the inner (S2) and outer (ML/P) fiber wall layers... The images are  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ”. [Reprinted with permission of Heinemann et al. (2011)]

$S_q$ : RSM (root-mean-squared) roughness;  $S_{ku}$ : kurtosis;  $S_{sk}$ : skewness; REF: Reference; OX: chemical treatment of the sample with buffered oxalic acid

dihydrate; AC: chemical treatment of the sample with hydrochloric acid

SEM studies by the author show a very large irregularity of the fiber surface of industrially manufactured pulp, caused by fragments of the S1 and S2 fiber wall (Belle et al. 2015a).

### *Fiber morphology*

The fiber morphology is related to the fiber structure. These are primarily given by the wood and pulping type, as well as by beating. In addition to the fiber length, additional fiber characteristics can be calculated by means of image analysis procedures. Generally, when describing fibrous suspensions, the following terminology is used: fiber length, fiber width, kink, curl, coarseness, fibrils, fines and broken fibers (Page et al. 1985; Saren et al. 2013; Weihs and Wätzig 2007).

Studies of unbleached pine sulfate pulp have shown that an increase in fiber length contributes to the IWWS (Seth 1995). This paper further demonstrates that an increase in fiber coarseness will decrease the IWWS. Another investigation on various recovered paper fibers about the influence of beating show that the strength index can be increased from 2.5 to 3.3 Nm/g at a dryness level of 50 % (Klein 2007). After the fiber analysis, Klein attributes the increase in strength to the larger specific surface of the fiber material after the beating process. Thus, a certain extent of beating can increase the IWWS due to the higher portion of fines and the creation of additional surface area on the fibers.

The curl determines the maximum elongation of the paper up to breakage, and can therefore be a direct indicator of the stability of the paper web in the first open draw (Brecht and Erfurt 1959a; Rance 1954). The more pronounced the curl is, the more the fibers can be elongated under tensile load before the fiber structure breaks (Seth et al. 1984; Tejado and van de Ven 2010).

### *Beating*

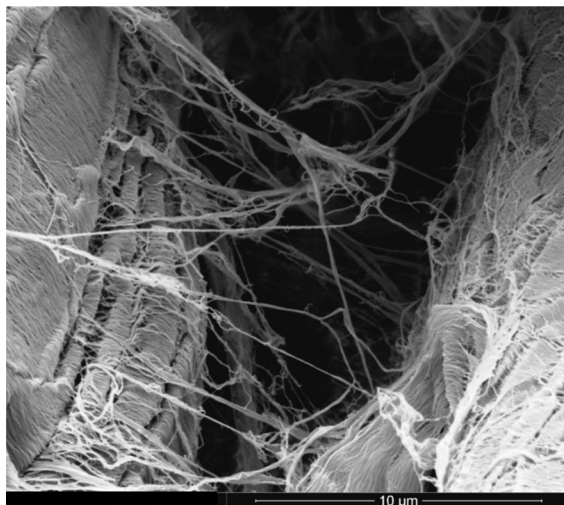
Many publications have studied the development of paper strength by beating, but only a small number of these studies have focused on the influence of beating on the IWWS (Belle et al. 2016; Bhardwaj et al. 2000; Brecht and Erfurt 1959a; da Silva et al. 1982; Gurnagul and Seth 1997; Kibblewhite and Brookes 1975; Koskenhely et al. 2011; Lindqvist et al. 2011;

Robertson 1959). In general, the beating of fibers is a non-specific process during which both the fiber morphology and the particle size distribution are modified in many respects (Banavath et al. 2011; Laitinen et al. 2014). Beating is partly able to reverse hornification and results in better fiber swelling, even with virgin fibers, with all the positive effects on IWWS. The mechanical energy put into the process affects the internal and external fibrillation and enables more contact points for van der Waals bonds in the wet state and more H-bonds in dry state. The change in fiber morphology can be measured as fiber length, coarseness, fines and some other values. For calculation the IWWS as shown by Page (1993) and Shallhorn (2002) only fiber length and coarseness are significant values.

In summary, beating has a strong influence on the fibrous material blend and the fiber morphology, which in turn have a decisive impact on the IWWS.

### *Fibrils and fines*

Fines are in general defined as particle that passes the 100 or 200 mesh wire of e.g. a Bauer McNett fiber classifier and consist of cellulose, hemicelluloses, lignin and extractives (Retulainen et al. 1999). As a rule 0.2 mm is the size that is considered as fines in optical fiber analyzers. Several scientist, amongst others, worked on the topic of using or generating fibrils and fines to enhance the IWWS of paper (Brecht and Erfurt 1959b; Corson and Lobben 1980; Lindqvist 2013; Myllytie et al. 2009; Pye et al. 1965; Retulainen and Salminen 2009; Salminen 2010; Washburn and Buchanan 1964). Fibrils and fibrillar fines are supposed to increase the IWWS by better conformability that leads to improved frictional connection. Salminen (2010) reported that wet web tensile is dependent on quality and amount of fines. An “addition of heavily refined kraft pulp with a high amount of fines to wood containing paper grades could increase the residual tension of wet web significantly...” (Salminen 2010). Lindqvist worked with a harsh and a gently refining strategies (Lindqvist 2013). Pulp that was gently refined generated fines without decreasing the fiber length. The resulting fibers were more flexible and lead to increased wet tensile strength and residual tension. It is concluded that the internal and external fibrillation are critical for the residual tension. The movement of the fibrils and fines during sheet forming



**Fig. 8** Fibrils between two unrefined fibers at 20 % dryness

is determined by the amount of water in the proximity of the fiber and by the elastic modulus that is in the range of 2–15 MPa for fibers (Myllytie 2009; Nilsson et al. 2001; Scallan and Tigerström 1992). The SEM image performed by the authors in Fig. 8 shows the space between two fibers that is bridged by fibrils (Belle et al. 2015a). The conductivity of the solvent water was below 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , with the result that the fibrils of the fibers were able to move freely in the surrounding water, making contact and bonding with the next fibrils.

To facilitate the scientific study of the influence of individual fibrous material components on strength development, a selective approach of using enzymes to reduce the presence of micro and macro fibrils could be useful (Teeri 1997).

#### *Fibrous material blends*

The blending of fibrous material components is another possible approach to increase the IWWS. Several authors have shown that a fiber component blend of long fiber, short fiber, flour and mucilaginous substances from groundwood pulp production mainly leads to a higher IWWS compared to the values of the individual components (Back and Andersson 1993; Brecht and Erfurt 1961; Brecht and Klemm 1952). Towards the end of the 1950s, trials have shown (Brecht and Erfurt 1959a) that blending different softwood pulp fractions has an impact on IWWS.

These trials show, that the addition of up to 70 % of a beaten pulp fraction results in higher IWWS values. Similar experiments show that a specific blend of refined softwood and ground wood pulp results in a higher IWWS compared with the individual components (Schwarz and Bechtel 2003). This results show that different fiber components have complementary properties that are needed for a good IWWS. The studies reviewed here demonstrate that in each individual case, an optimal fibrous material blend can be found based on chemical and physical principles.

#### *Measurement techniques*

The sheet strength comprises the strength values of the individual components of the sheet as well as the strength of the interactions between those components. A variety of methods are available to measure the strengths of individual fibers and of the interactions between fibers. One method involves sample preparation with drops of resin to fix the fibers (Groom et al. 2002; Yu et al. 2010) followed by measurement with special equipment. However, this method is very time consuming. A variety of other approaches have been developed to investigate fiber properties, including the “Zero Span Method” (Burgert et al. 2003; Derbyshire et al. 1996; Futo 1969; Malhaire et al. 2009; Michon et al. 1994; Saketi and Kallio 2011; Saketi et al. 2013). Until now, these measurements have mainly been used in wood research. Meanwhile, the latest measurement techniques enable fibers to be pulled from the fiber network to determine the strength with which it is anchored to the sheet structure (Saketi and Kallio 2011). Another possibility to get a deeper look inside the paper structure is the X-ray synchrotron radiation tomography (Latil et al. 2010; Marulier et al. 2012, 2015; Wernersson et al. 2014). This technique enables researcher to get a 3D-image from the fiber network that might help in the future to get more valid information about fiber contact points and their bonding mechanism.

#### Macro level (sheet level)

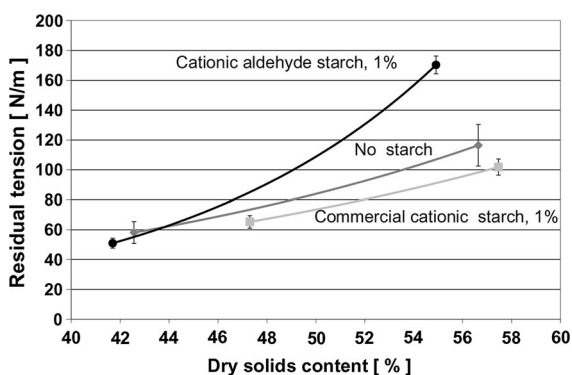
The macro level analysis below addresses a number of aspects. First, an overview of the optimization options including chemical additives and adjustments in the forming and press section of a paper machine will be

presented. This is followed by an overview of computer simulations to predict IWWS. This section concludes with a summary of the measurement techniques to determine the strength of wet paper webs.

### Chemical additives

Many paper additives derived from renewable and conventional resources have been developed and tested in recent years. The most popular additive for strength enhancement is starch. The cationic starch mainly used for dry strength improvement is not able to increase IWWS of paper, it works quite contrary. This results in a decreased residual tension of about 10 to 15 % at 50 % dryness (Hamzeh et al. 2013; Laleg et al. 1991; Retulainen and Salminen 2009; Salminen 2010). Figure 9 shows this strength loss described in a paper from Retulainen and Salminen 2009. The decrease is explained by steric and electrosteric repulsion that reduces the friction force between the fibers.

As Fig. 9 also shows, with cationic aldehyde starch there is a strength improvement possible at dryness above 45 %. Laleg and Pikulik came some years before to a similar result (Laleg and Pikulik 1991, 1993a). In contrast to the cationic starch, the cationic aldehyde starch is proposed to form a kind of cross linking in the fiber network “with hemiacetal bonds formed between the aldehyde groups of starch and the hydroxyl groups of cellulose” (Pikulik 1997).



**Fig. 9** The effect of two different starches on residual tension of wet web at 2 % strain (Retulainen and Salminen 2009); (Reprinted with permission of The Pulp and Paper Fundamental Research Society)

CMC is also an additive that is used for strength improvement. Even for wet web it improves the strength in a range of 20–25 % at 50 % dryness (Klein 2007; Myllytie 2009). This might be explained with the more uniform paper by reduced flocculation tendency that results in stronger wet webs (Linhart et al. 1987; Nazhad et al. 2000).

Even a very expensive resource like chitosan is an object of research to improve IWWS. Different researchers got strength improvements > 30 % at dryness between 30 and 55 % (Hamzeh et al. 2013; Klein 2007; Laleg and Pikulik 1992, 1993b; Myllytie 2009; Pikulik 1997; Salminen 2010). The structural similarity with the 1,4-glycosidic bonds are responsible for the adsorption capacity of Chitosan onto Cellulose (Klein 2007). Especially for mechanical pulp the strength improvement is attributed to crosslinking “the fibrous network via imino bonds formed between the primary amino groups of the polymer and the aldehyde groups present in mechanical pulp” (Pikulik 1997).

Guar gum has also been used to improve the IWWS (Myllytie 2009; Weigl et al. 2004). Weigl et al. (2004) were able to improve the strength of about 20 % at a dryness of 30 % with 0,5 % dosage of cationic guar to a pulp for LWC paper production. The effect of guar is attributed to the hydrophilic character, the cationically and uniform charge of the polymer.

Galactoglucomannan (GGM) as a by-product of softwood pulping was recently tested by Lindqvist in 2013. She was able to increase the strength with 3,5 % GGM of about 10 % at 45 % dryness. She used bleached kraft pulp for the laboratory sheets. The GGM is supposed to disperse the fibrils on the fiber that they are more outstretched. In this way, they are able to interact with other fibrils and develop the contact points for web strength (Lindqvist 2013; Lindqvist et al. 2013).

Besides these renewable additives, there exist several conventional chemicals that are used in paper making. One kind of these are surface active chemicals. They are mainly used for stabilizing the paper making process but they influence also the paper strength. For an optimal dosage it has been found that the dewatering of the sheet was improved and the dryness and thereby the IWWS at same process conditions increased (Lindqvist 2013; Retulainen and Salminen 2009). By using oleic acid and defoamer a slight decrease of IWWS was observed (Retulainen



and Salminen 2009). These chemicals might interfere the fiber water gel and this results in less contact points between the fibrils.

Another research group developed vinylformamide copolymers to increase the IWWS (Esser et al. 2008; Gels et al. 2012). The presented results are from paper machines and it is proposed that less breaks in the first open draw are a reference for better IWWS.

Various cationic polyacrylamides are used to improve dry strength of paper. Despite good results in dry paper, a decrease in IWWS is observed (Alinec et al. 2006). The explanation for these phenomena is the steric and electrostatic repulsion of fully polyacrylamide coated fibers. This results in increased distances between fibers with less friction force in the wet web. If the dosage is “below full coverage, fiber flocculation occurs resulting in weak spots in the wet sheet” (Alinec et al. 2006).

A selective addition of different additives is a good option for improving IWWS. Salminen added a cationic polyacrylamide (C-PAM) to the short fiber fraction and a cationic starch to the long fiber before mixing them. He observed good results in dewatering and IWWS. The positive effects are explained by the prevented flocculation of the long fibers due to adding the C-PAM to the short fibers including better retention of fines and better sheet formation. In addition it is supposed that “selective addition of chemicals generated pulp with both cationic and anionic surfaces, thus leading to a greater quantity of molecular level interactions” (Salminen 2010). Several other authors got also good results with selective addition of anionic and cationic polyacrylamides (Sutman 2011), microfibrillated cellulose together with anionic and cationic polyethyleneimine (Szeiffova and Alinec 2003), as well as chitosan, cationic starch and polyvinyl alcohol (Hamzeh et al. 2013).

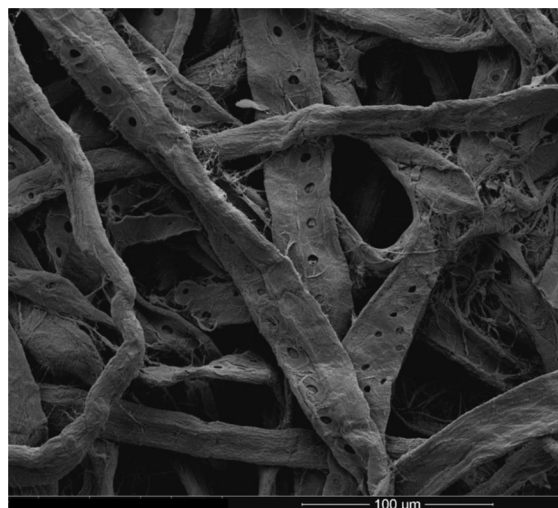
Furthermore the spraying technique in the wet end of the paper machine is rediscovered in several recent publications (Oksanen et al. 2011, 2012; Retulainen and Salminen 2009; Salminen 2010). This technology has the advantage that there are almost no interactions between water contaminants and the used additives as well as a very good chemical retention on the web. The dryness of the web is usually >45 % and good results were achieved with CMC (Salminen 2010), Chitosan (Salminen 2010), Guar (Oksanen et al. 2011),

Xyloglucan (Oksanen et al. 2011, 2012) and polyvinyl alcohol (Retulainen and Salminen 2009; Salminen 2010). One disadvantage might be the contamination of the felts in the press section with residues of these additives.

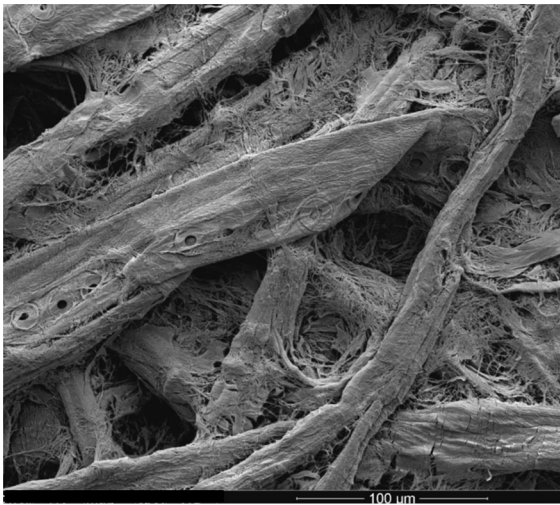
In general, while chemical additives can improve the IWWS, their effects are minor compared to those of fiber morphology and dryness. Additionally, most of these additives are hydrophilic (Pelton 2004), with the result that the achievable dryness under given process conditions will be lower, thus limiting the IWWS.

### Sheet forming

Studies performed on paper machine forming sections usually emphasize the dewatering speed, retention and web formation. In addition to studies that describe the influence of beating on dewatering and strength (Berger and Schramm 2011; da Silva et al. 1982; Kibblewhite 1973; Lindqvist 2013; Lindqvist et al. 2011, 2012; Lindström and Kolman 1982; Pikulik 1997), there is an extensive body of research papers on dewatering chemicals and the use of mineral fillers (Alinec et al. 2006; de Oliveira et al. 2009; Esser et al. 2008; Gärdlund et al. 2003; Hua et al. 2011; Lindqvist et al. 2009; Pikulik 2000; Sutman 2011; Szeiffova and Alinec 2003).



**Fig. 10** Sheet structure of unbeaten softwood pulp at SR 12 and 20 % dryness



**Fig. 11** Sheet structure of beaten softwood pulp at SR 30 and 20 % dryness

Furthermore, the sheet structure and the fiber orientation is largely determined by the condition in the headbox and forming section. The structure in the three dimensions  $x$ ,  $y$ , and  $z$  have a major impact on the size of bonds, their distribution in the network and the conformability. This develops frictional connections and entanglement (Ora 2012; Ora and Maloney 2013; Salminen 2010). Figures 10 and 11 show the sheet structure at 20 % dryness for unbeaten and beaten softwood pulp, respectively. Even these laboratory sheets show the entanglement of the fibers at this stage of dewatering that leads to the frictional connections and entanglement.

Sheet forming is a crucial step in the papermaking process. In this regard the jet to wire ratio has also an important effect on IWWS, because with this parameter the fiber orientation in- or cross machine direction (MD/CD) is adjusted. Increased fiber orientation results in higher MD tensile in wet webs (Kouko et al. 2007; Ora 2012; Salminen 2010).

In recent years for many paper mills the problem area of the first open draw has moved from web transfer to press to web transfer to the drying section. Only for some specialty paper machines the open draw after the forming section is still existent. Especially for their machines, the most important factor to obtain high strength is to achieve the highest possible dryness level at the end of the forming section. Chemical additives and plant adjustments can be used to increase dryness at this point.

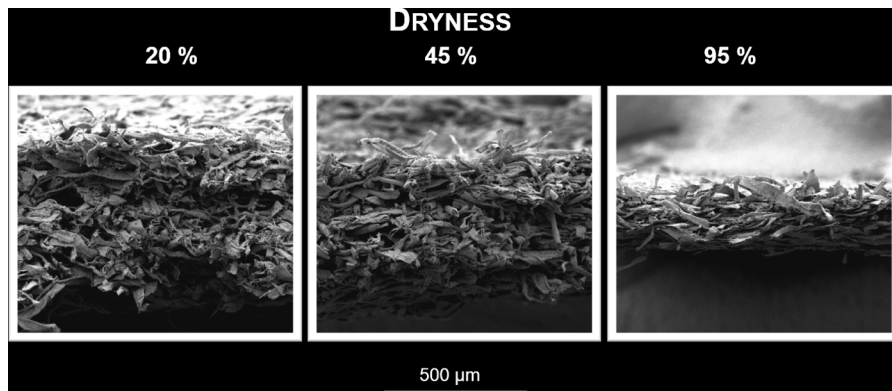
### Wet pressing

Several authors have addressed the subject of pressing work and compacting in relationship to the development of strength (Brecht 1947; Clos et al. 1994; Edvardsson and Uesaka 2009; Guldenberg and Schwarz 2004; Hua et al. 2011; Kurki et al. 1997; Lobosco 2004; Mardon 1961; Paulapuro 2001; Pye et al. 1965; Stephens and Pearson 1970; Washburn and Buchanan 1964). To summarize the results of these studies, the press work is an external force that causes elastic and plastic flow of the fibers. It can be assumed it supports the already formed capillary and surface forces and it overcomes possible steric or electrostatic repulsive forces. This leads to more closed pores, closer fiber to fiber proximity, a denser web and increased tensile strength of the sheet (Maloney et al. 1997).

Additionally, the press dewatering increases the dryness of the paper. This inspired Shallhorn to improve Page's method of calculating the tensile strength of wet webs. The increased dryness after the press enhances the ability to separate the paper web from the press felt or press roll into the first open draw. One possibility to increase the dryness after press is to increase the temperature of the sheet during pressing (Back and Andersson 1993; Jantunen 1985). But the higher temperature leads to less "work of straining and both elastically and plastically adsorbed energy" of the wet paper web at constant dryness (Kouko et al. 2014). It is explained by softening of the wet fibers via heating.

A number of studies have investigated the separation of the web from the press roll into a free open draw, attempting to support this process using chemical additives (Edvardsson and Uesaka 2009; Hättich 2000; Mardon 1961, 1976; Oliver 1982; Pikulik 1997; Sutman 2011). All of these optimizations lead indirectly to an increase in the IWWS by increasing the dryness.

Figure 12 shows what happens in the  $z$ -direction of paper during dewatering, pressing and drying. At 20 % dryness there is much space between the fibers and especially at fiber crossings a water film with resulting capillary forces are imaginable. Further dewatering and pressing leads to a compacted sheet at 45 % dryness. This results in elastic and plastic flow and to force induced conformability. Some fibers are wet hornficated. The mechanic force leads to more contact points and a higher proportion of fiber surfaces



**Fig. 12** Decreasing distance between fibers effected by dewatering, pressing and drying; handsheets of unrefined bleached kraft pulp (Belle et al. 2015b)

contained within a water meniscus increases. The drying of the sheet up to a dryness of 95 %, see Fig. 12, results in dry hornification of the fibers. They look like completely flattened ribbons. The sheet is dense and the distance between the fibers is small. Fiber crossings reach a maximum contact area and bonding capability.

### Simulation

As it is complex and expensive to perform experiments, particularly in recent years a significant amount of research work has been carried out using simulations of paper machines, with the focus on the effects of various process parameter on the IWWS (Edvardsson and Uesaka 2009; Jantunen 1985; Kulachenko and Uesaka 2010; Lappalainen and Kouko 2011; Lobosco 2004; Matheas et al. 2011; Salminen 2010; Zimmermann 2012). These studies have mainly focused on wire and press dewatering and on the behavior of paper in the paper machine at increasing machine speed. Experiments indicate the effects of variables like press impulse, densification, dryness, papers' elastic modulus and release from press roll to the first open draw. Among others these have been incorporated into more or less extensive simulation calculations and black box models.

In this manner, it is currently possible to predict the IWWS within certain limits and for certain machine parts. These simulations significantly simplify both the configuration of the paper machine during planning and construction based on the raw material properties as well as the determination of the

guaranteed IWWS values (Schwarz and Bechtel 2003). In spite of these shortcomings, the number of breaks caused by insufficient IWWS can be estimated and minimized.

### Measurement techniques

IWWS can be measured using a variety of methods. Brecht described an early method (Brecht and Volk 1954; Zellcheming 1966) using a force elongation device that permits the testing of wet or dry paper in accordance with the possibilities available at that time. He used this method in a variety of studies. The disadvantage of this measurement is that the sample is fixed horizontally by two weights. These weights are pressing the wet sample and this eventually results in pressing water into the testing area. This leads to a high variance of measurements. Additional methods have been developed (Alince et al. 2006; Andrews et al. 1945; Jantunen 1985; McCallum 1957; SCAN 1981, 2005; Stephens and Pearson 1970; TAPPI 1997).

The German DIN standard “Testing of paper and board—Determination of the IWWS by tensile test” DIN 54514 2008 was issued in 2008 for the measurement of the IWWS. This method is suitable for the measurement of the entirety of forces that act on the sensitive paper web. However, the determination of the dryness of each sample is essential for the correct assignment of the measured forces. A prerequisite to ensure appropriate conclusions for practical applications. As shown, the result of the IWWS depends strongly not only on the dryness level but also on the

speed of the tensile test. The higher the drawing speed, the higher the tensile strength is. This indicates that the measured IWWS may depend on the conditions in the paper machine to a significant degree. High machine speeds result in different loads compared to slower running equipment. Therefore, the visco-elastic properties of the paper play an important role (Andersson and Sjöberg 1953; Hardacker 1970; Retulainen and Salminen 2009; Skowronski and Robertson 1986). For this reason, recent studies have used a speed of 1000 mm/s (Kouko et al. 2007; Kurki et al. 2004). However, the DIN 54514 standard refers to the straining rate from DIN ISO 1924-3:2007-06. This standard specifies a strain rate of only 100 mm/min (1.667 mm/s). This significantly lower speed was chosen to avoid an influence of the inertia of the measurement equipment during testing (Schwarz and Bechtel 2003). Nevertheless, Kurki and others did comprehensive research on wet web tensile and relaxation characteristics with extensive findings as shown above.

Recent developments in pilot plant scale are able to measure additional parameters. Tanaka et al. (2009) reported about wet web rheology by means of “a wet web winder installed on a pilot paper machine”. This enables the measurement of dynamic stress–strain relationship

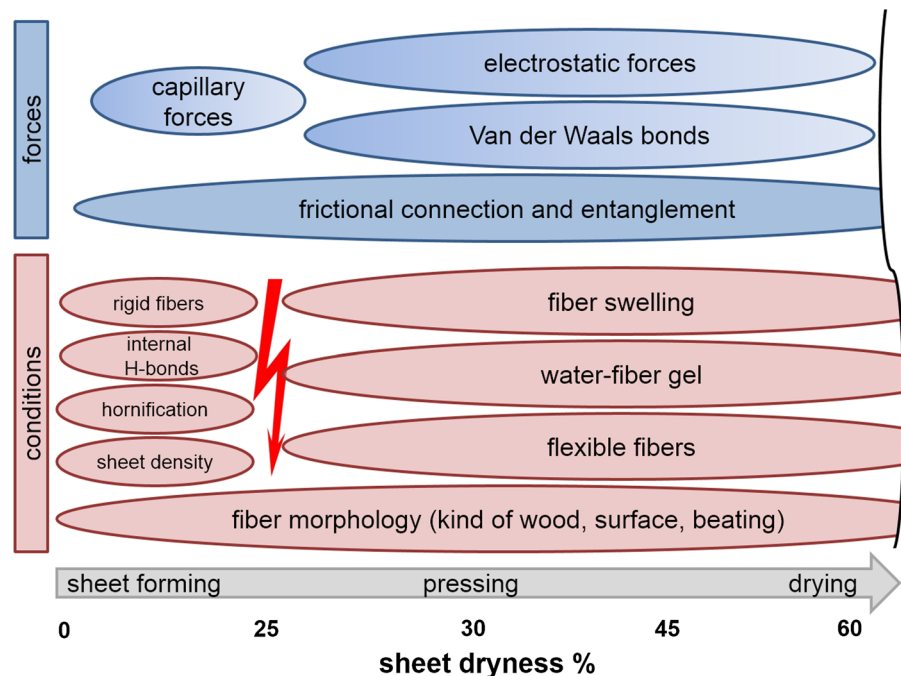
considering the strain of unrolling. Ora did a similar investigation but used rewetted reels (Ora 2012).

In addition to the measurement technique itself, the assessment and correlation to the boundary conditions is of particular importance. The “failure envelope method” evaluates the strength and elongation values in relation with the dryness (Seth et al. 1982). This enables an assessment of the applied forces and the resulting elongation at different dryness levels on the runability of wet webs. Additionally, statistical experimental planning enables the calculation of the importance of the used factors. Thus, it is possible to make significantly more precise statements to explain observed phenomena and to optimize the paper production process in a better way (Belle et al. 2014b).

### Integral explanatory models

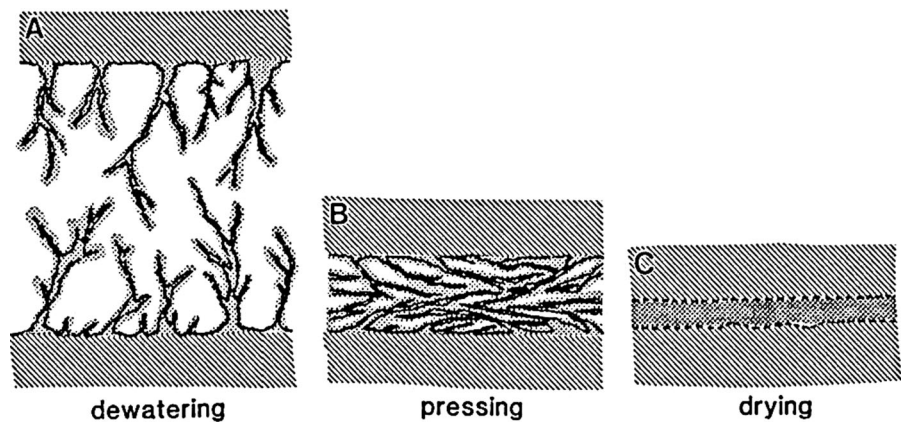
As described in the sections on the nanometer, micrometer and macro levels, different chemical, physical and mechanical forces are involved in the development of paper strength during the processes of dewatering and drying. These may be complementary to each other, overlap each other or counteract one another. In the late 1950s, Brecht defined different stages of strength development (Fig. 1), which depend

**Fig. 13** Overview about the initial strength development of the wet web





**Fig. 14** Schematic illustration of bonding layer formation process; (Reprinted with permission of The Pulp and Paper Fundamental Research Society)



to a considerable degree on the dryness of the paper web (Brecht and Erfurt 1959a, b). In 2010, two explanatory models with three different phases of strength development were published by Tejado and Erhard (Erhard et al. 2010; Tejado and van de Ven 2010). These are expanded upon in the following paragraph based on own observations and experiments summarized in Fig. 13. At the top of the diagram the involved forces are shown. The bottom part illustrates the conditions to get the best IWWS. The arrow shows the contrariness of the needed conditions between the two phases of strength development.

During the first phase, up to a dryness level of  $\sim 25\%$ , capillary forces can be assumed to be prevalent. These forces develop in the structure due to progressive dewatering and result in frictional connection and entanglement (Belle et al. 2014a; Kallmes et al. 1977; Kendall 2001a; Williams 1983). With further dewatering, the fibers progressively collapse (Belle et al. 2015a; Paavilainen 1993a, b; Weise et al. 1996; Weise and Paulapuro 1996), with the result that the macroscopic and mechanical interlocking and felting of fibers increases the entanglement and frictional connections (de Oliveira et al. 2008; Tejado and van de Ven 2009; Williams 1983). Rigid, smooth fibers are best suited for this phase of strength development, as they support the capillary forces and interlocking at large distances between fibers (Belle et al. 2014a).

In the second phase, at dryness levels of  $> \sim 25\%$  up to  $\sim 60\%$ , attractive van der Waals and repulsive forces occur in accordance with the DLVO theory (Derjaguin 1954; Derjaguin and Landau 1941; Israelachvili 2006b; Pelton 1993; Wågberg and Annergren 1997). In contrast to the first phase of strength

development, in this second phase a flexible, visco-elastic, soft and coarse fiber surface is required, which stimulates the formation of larger contact areas between fibers (Kendall 2001b; Lindström et al. 2005; Nanko and Ohsawa 1989; Nilsson et al. 2000; Pelton 1993; Persson et al. 2013). Figure 14 shows the schematic illustration of bonding formation (Nanko and Ohsawa 1989).

In this phase, the gel formation in the proximity of the fibers is an important parameter affecting the formation of contact points (Kibblewhite 1973; McKenzie 1984; Voyutskij 1963b; Wågberg and Annergren 1997). These forces are supported by the diffusion of polymer chains of dissolved cellulose on the fiber surface and by wood polysaccharides, particularly xylan (Casey 1960; Clark 1978a; McKenzie 1984; Pelton 1993). In this phase, the distances between the fiber surfaces and fibrils are already so small that self-assembly take place. This enables the fibrils to form bonds between fibers (Belle et al. 2015a; Persson et al. 2013; Pönni et al. 2012; Yan and Li 2013).

The dry content in the first open draw of modern paper machines is  $>40\%$ , even  $60\%$  is possible if it is in the first drying section.

During the third and final phase until the final dried paper is obtained, hydrogen bonds are established and reinforced by the increasing dryness level (McKenzie 1984; Nissan and Batten 1990; Wågberg and Annergren 1997).

## Conclusions

This paper discusses the knowledge obtained from several decades of research on IWWS; summarizes the newest insights about the surface interactions of fibers,

fiber swelling and new methodologies; and interpret these findings. Various forces and factors influencing the IWWS are presented and placed in context. The effects were separated into the size ranges of nanometer, micrometer and macro scale. The corresponding forces and phenomena from the literature and from own work are assigned to the appropriate ranges.

While summarizing the complex field of IWWS it might be reduced to a three-dimensional system: dryness, forces and conditions.

On one hand the maximum level of dryness should be reached to get the utmost strength values and best pick up from wires, rolls and felts used. On the other hand, the dryness level indicates, which forces are acting while holding the wet web together. For each certain dryness level the best conditions have to be chosen to get highest tensile strength and best relaxation characteristics.

For older, mainly specialty paper machines the dryness below 25 % is still relevant. In this range the conformability of the fiber network has big influence on the frictional connection of the wet web. The friction coefficient between two wet fibers and the coarseness are important parameters. Besides this, the capillary force is acting. This involves the conditions of water quality like surface tension at water-fiber surface, contact angle, density of the water and particularly the water film thickness between adjacent fibers. Thanks to the progressive dewatering this is a highly dynamic system with e.g. starting of fiber collapse and increasing sheet density.

State of the art paper machines have dryness levels between 25 and 60 % at the first open draw. Based on mechanical pressure in the press section the steric repulsive force might be overcome and the number of contact points increases rapidly. At this stage a flexible, viscoelastic and smooth fiber is needed. Fines and fibrils are creating van der Waals bonds backed by the fiber water gel and beyond of this. The fiber water gel is important for wooden polysaccharides like xylan and other hemicelluloses to interdiffuse and to build up another kind of bonding via attraction and repulsive force according to the DLVO theory. Strong H-bonds and chemical bonds between fibers, fibrils and fines are unlikely because of too much remained water in the wet web and other mild reaction conditions like relatively low temperature.

At the end, there is no doubt that two factors are particularly important: the dryness level of the wet

web and the fiber morphology. Chemical additives can improve the IWWS at intermediate dryness levels of approximately 30–60 %. In practice, the fiber water gel is the easiest factor to adjust by controlling the process water quality and the use of chemical additives.

Furthermore, developments in measurement techniques, micro robotics and computed tomography promise to improve our ability to measure the existing forces and to describe the mechanisms of strength formation.

### Remark

All samples and SEM images were prepared as described in “Demonstration of Strength Development in Initial Wet Paper Web using Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE\_SEM)” (Belle et al. 2015a).

**Acknowledgments** Financial support for this project (“Initiale Nassfestigkeit von Papier” AZ 1000\_11) was provided by the Bayerische Forschungsstiftung, Munich.

**Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

### References

- Alinec B, Vanerek A, De Oliveira MH, van de Ven TGM (2006) The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper. *Nord Pulp Paper Res J* 21:653–658. doi:10.3183/NPPRJ-2006-21-05-p653-658
- Andersson O, Sjöberg L (1953) Tensile studies of paper at different rates of elongation. *Sven Papp* 56:615–624
- Andrews IH, Bledsoe RC, Collicutt SA (1945) *Pulp Pap Mag Can* 46:681–689
- Back L, Andersson L (1993) The effect of temperature on wet web strength properties. *Tappi J* 76:164–172
- Banavath HN, Bhardwaj NK, Ray AK (2011) A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresour Technol* 102:4544–4551. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.109
- Barzyk D, Page D, Ragauskas A (1997) Acidic group topochemistry and fibre-to-fibre specific bond strength. *J Pulp Pap Sci* 23:J59–J61

- Bawden A, Kibblewhite R (1997) Effects of multiple drying treatments on kraft fibre walls. *J Pulp Pap Sci* 23:J340–J346
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J (2014a) Giving deeper insights into the mechanisms of initial wet web strength development by an advanced explanatory model. Paper presented at the international symposium on applied interface chemistry, München, 25th and 26th of Feb 2014
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J (2014b) Weighing of different impact factors on wet web strength by full-factorial design of experiments. *BioResources* 9:1830–1844
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2015a) Demonstration of strength development in wet paper web using field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM). *BioResources* 10:4204–4225. doi:10.15376/biores.10.3.4204-4225
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2015b) Making fiber-fiber bonds visible. Paper presented at the 249th ACS National Meeting “Cellulose and renewable materials” division of the ACS session: cellulose in solid state and solution—structure, chemistry and reaction mechanisms: Anselme Payen Award; symposium in honor of Thomas Rosenau, Denver, Colorado, USA, 22–26 Mar 2015
- Belle J, Kleemann S, Odermatt J, Olbrich A (2016) A new method showing the impact of pulp refining on fibre–fibre interactions in wet webs. *Nord Pulp Pap Res J* 31:204–211
- Berger H, Schramm S (2011) Erhöhung der initialen Nassfestigkeit durch Mahlung unter Einsatz von chemischen Additiven. *PTS-News* 10:10–11
- Bhardwaj NK, Rajan V, Sood YV, Kapoor SK (2000) Wet web properties of some indigenous pulps and possibilities to improve the paper machine runnability for bagasse pulp. In: International nonwood fibre pulping and papermaking conference. Central Pulp & Paper Research Institute (CPPRI), Saharanpur, IN
- Brecht W (1947) Die Messung der Nassfestigkeit von Papieren. *Das Pap* 1:126–132
- Brecht W, Erfurt H (1959a) Neue Einblicke in die Zugfestigkeit von Papieren. *Das Pap* 13:583–592
- Brecht W, Erfurt H (1959b) Wet web strength of mechanical and chemical pulps of different form composition. *TAPPI* 42:959–968
- Brecht W, Erfurt H (1961) Neuere Untersuchungen über den Einfluß des Formcharakteres von Holzschliff auf die Festigkeit von Schliffblättern. *Wochenbl für Pap* 89:1136–1144
- Brecht W, Klemm KH (1952) Das Strukturgemisch eines Holzschliffes als Schlüssel für die Kenntnis seiner technologischen Eigenschaften. *Wochenbl für Pap* 80:364–370
- Brecht W, Volk W (1954) Kraft-Dehnungsmessung an Papieren im Zustand initialer Nässe. *Das Pap* 8:365–370
- Burgert I, Frühmann K, Keckes J, Fratzl P, Stanzl-Tschegg SE (2003) Microtensile testing of wood fibers combined with video extensometry for efficient strain detection. *Holzforchung* 57:661–664
- Campbell WB (1930) Hydration of cellulose by beating. *Pulp Pap Mag Can* 29:185–190
- Campbell WB (1933) The cellulose–water relationship in papermaking. Forest Service Bulletin. Department of the Interior; Forest Products Laboratories of Canada, Canada, Ottawa
- Caseri W (2009) Polyelektrolyte. Georg Thieme Verlag. <http://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-03194>. Accessed 2 May 2016
- Casey JP (1960) Nature of fiber bonding. *Pulp and paper—chemistry and chemical technology*, vol 2, 2nd edn. Interscience Publishers Inc., New York, pp 664–721
- Christensen P, Giertz H (1965) The cellulose/water relationship. In: Bolam F (ed) Consolidation of the paper web—3rd fundamental research symposium, vol 1., Pira International Leatherhead, Cambridge, pp 59–84
- Clark JdA (1978a) Molecular fibrillation and partial solubility. *Pulp technology and treatment for paper*, 1st edn. Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco, pp 151–152
- Clark JdA (1978b) *Pulp technology and treatment for paper*, 1st edn. Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco
- Clark JdA (1978c) Structure of wood and other fibers. *Pulp technology and treatment for paper*, 2nd edn. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, pp 125–144
- Clos RJ, Edwards LL, Gunawan I (1994) A limiting-consistency model for pulp dewatering and wet pressing. *Tappi J* 77:179–187
- Corson SR, Lobben TH (1980) Wet web properties are increased by fines fraction. *Pulp Pap Can* 81:90–95
- da Silva C, Marton R, Granzow S (1982) Effect of beating on wet web properties. *Tappi J* 65:99–103
- de Oliveira MH, Maric M, van de Ven TGM (2008) The role of fiber entanglement in the strength of wet papers. *Nord Pulp Paper Res J* 23:426–431. doi:10.3183/NPPRJ-2008-23-04-426-431
- de Oliveira MH, Tejado A, van de Ven TGM (2009) Effects of fillers on the wet web strength of paper. *Nord Pulp Paper Res J* 24:141–147
- De Ruvo A, Htun M (1981) Fundamental and practical aspects of paper-making with recycled fibres. In: The role of fundamental research in paper making, vol 1, pp 195–225
- Derbyshire H, Miller ER, Turkulin H (1996) Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing. *Holz als Roh- und Werkst* 54:1–6
- Derjaguin B (1954) A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes. *Discuss Faraday Soc* 18:85–98
- Derjaguin B, Landau L (1941) The theory of stability of highly charged lyophobic sols and coalescence of highly charged particles in electrolyte solutions. *Acta Phys Chim USSR* 14:331–354
- Edvardsson S, Uesaka T (2009) System stability of the open draw section and paper machine runnability. In: I’Anson SJ (ed) *Advances in pulp and paper research—14th fundamental research symposium*, vols 1–3. Pira International, Oxford, pp 557–576. ISBN: 978-0-9545272-6-6
- Erhard K, Kretschmer J (2007) Ensuring the runnability of SC and LWC papers made from deinked recycled fibre pulp as a cost-effective substitute for chemical pulp. *Papiertechnische Stiftung, Heidenau*
- Erhard K, Arndt T, Miletzky F (2010) Energy savings and control of paper properties by chemical modifications of pulp fibres. *Eur J Wood Wood Prod* 68:271–280. doi:10.1007/s00107-010-0462-6
- Eriksson M (2006) The influence of molecular adhesion on paper strength. PhD Thesis, KTH, Royal Institute of Technology
- Esser A, Rübenacker M, Schall N, Baumann P, Krüger E, Kuhn J (2008) Strength for the future—modern concepts and mechanisms for the strengthening of paper. *Paper*

- presented at the 17. Internationales Münchner Papier Symposium, München
- Feiler AA, Stiernstedt J, Theander K, Jenkins P, Rutland MW (2007) Effect of capillary condensation on friction force and adhesion. *Langmuir* 23:517–522
- Fengel D, Wegener G (1989) Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter, Berlin
- Fernandes Diniz J, Gil M, Castro J (2004) Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Sci Technol* 37:489–494. doi:10.1007/s00226-003-0216-2
- Flory PJ (1953) Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, Ithaca, London
- Forgacs OL, Robertson AA, Mason SG (1957) The hydrodynamic behaviour of papermaking fibres. In: Bolam F (ed) Fundamentals of papermaking fibres—1st fundamental research symposium, vol 1. Technical Section of the British Paper and Board Maker' Association (Inc.), Cambridge, pp 447–473
- Futo LP (1969) Qualitative und quantitative Ermittlung der Mikrozeigenshaften von Holz. *Holz als Roh- und Werkst* 27:192–202
- Gärdlund L, Wågberg L, Gernandt R (2003) Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres: II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper. *Colloids Surf A* 218:137–149
- Gardner DJ, Oporto GS, Mills R, Samir MASA (2008) Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. *J Adhes Sci Technol* 5:545–567
- Gels W, Hömmen H, Isermann R, Blum R, Esser A (2012) Einsatz eines Vinylformamid-Copolymers zur Steigerung von Festigkeiten und Produktivität. *Wochenbl für Pap* 140:925–929
- Grignon J, Scallan AM (1980) Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels. *J Appl Polym Sci* 25:2829–2843. doi:10.1002/app.1980.070251215
- Groom LH, Mott L, Shaler SM (2002) Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part I. Determination and variability of stress-strain curves with respect to tree height and juvenility. *Wood Fiber Sci* 29:14–27
- Guldenberg B, Schwarz M, Mayer M (2004) High-speed production of wood free paper grades—an ongoing challenge. Paper Presented at the PulPaper, Helsinki
- Gurnagul N, Seth R (1997) Wet-web strength of hardwood kraft pulps: wet-web tensile strength decreases with increasing fibre wall thickness. *Pulp Pap Can* 98:44–48
- Gustafsson J, Ciovica L, Peltonen J (2003) The ultrastructure of spruce kraft pulps studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *Polymer* 44:661–670
- Hamzeh Y, Sabbaghi S, Ashori A, Abdulkhani A, Soltani F (2013) Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. *Carbohydr Polym* 94:577–583. doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.078
- Hardacker KW (1970) Effects of loading rate, span and beating on individual wood fiber tensile properties. In: Page D (ed) Physics and chemistry of wood pulp fibers, vol 8. Special Technical Association Publication (Tappi), Appleton, New York
- Hättich T (2000) Impact of press roll adhesion on paper machine runnability and sheet quality. *Pap Puu* 82:393–397
- Heinemann S, Wang S, Peltonen J, Kleen M (2011) Characterization of fiber wall surface structure of chemically modified TMP fibers from Norway spruce. *Nord Pulp Pap Res J* 26:21–30
- Höpner T, Jayme G, Ulrich JC (1955) Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen. *Das Pap* 9:476–482
- Hua X, Owston T, Laleg M (2011) Wet-web strength and pressability of highly-filled sheets. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA
- Huang F, Li K, Kulachenko A (2009) Measurement of interfiber friction force for pulp fibers by atomic force microscopy. *J Mater Sci* 44:3770–3776. doi:10.1007/s10853-009-3506-8
- Hubbe MA (2006) Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents—a review. *BioResources* 1:281–318
- Israelachvili JN (2006a) Contrasts between intermolecular, interparticle and intersurface forces. *Intermolecular and surface forces*, 2nd edn. Academic Press, Amsterdam, pp 152–175
- Israelachvili JN (2006b) Electrostatic forces between surfaces in liquid. *Intermolecular and surface forces*, 2nd edn. Academic Press, Amsterdam, pp 213–259
- Jantunen J (1985) Visco-elastic properties of wet webs under dynamic conditions. In: Baker CF (ed) VIIIth Fundamental research symposium, vol 8th. Pira International, Oxford, pp 133–162
- Jayme G (1944) Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. *Wochenbl für Pap* 72:187–194
- Jayme G (1958) Properties of wood celluloses. II. Determination and significance of water retention value. *Tappi J* 41:180A–183A
- Kallmes OJ, Bernier G, Peres M (1977) A mechanistic theory of the load-elongation properties of paper—in four parts; Part 2: the characteristics of fibers taken into account. *Pap Technol Ind* 18:243–245
- Katchalsky A (1954) Polyelectrolyte Gels. In: Butler JAV, Randall JT (eds) Progress in biophysics and biophysical chemistry, vol 4. Academic Press Inc., New York and Pergamon Press Ltd., London, pp 1–59
- Kendall K (2001a) Molecular adhesion and its applications: the sticky universe. Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York
- Kendall K (2001b) More intricate mechanisms: raising and lowering adhesion. *Molecular adhesion and its applications: The Sticky Universe*. Springer Us Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, pp 155–178
- Kibblewhite RP (1973) Effects of beating on wet web behaviour Research Report No 633. New Zealand Forest Service
- Kibblewhite R (1980) Effects of pulp freezing and frozen pulp storage on fibre characteristics. *Wood Sci Technol* 14:143–158
- Kibblewhite R, Brookes D (1975) Factors which influence wet web strength of commercial pulps. *Appita* 28:227–231
- Klein M (2007) Improving the initial wet web strength (IWWS) of deinked recycled fibre pulps through fibre modification by means of strength-enhancing additives. *Papiertechnische Stiftung, Heidenau*
- Koljonen K, Österberg M, Johansson LS, Stenius P (2003) Surface chemistry and morphology of different mechanical



- pulps determined by ESCA and AFM. *Colloids Surf A* 228:143–158
- Koskenhely K, Robinson D, Weckroth R (2011) Neue Anwendungen für Mahlgarnituren mit feinem Messer- und Nutenprofil. *Wochenblatt für Pap* 139:103–106
- Kouko J, Salminen K, Kurki M (2007) Laboratory scale measurement procedure of paper machine wet web runnability: part 2. *Pap Puu* 89:424–430
- Kouko J, Retulainen E, Kekko P (2014) Straining and relaxation properties of wet paper during heating. *Mech Time Depend Mater* 18:697–719. doi:10.1007/s11043-014-9246-4
- Kulachenko A, Uesaka T (2010) Simulation of wet fibre network deformation. In: *In Progress in Paper Physics*, Montreal, Canada, 2010. FPIInnovations
- Kurki M, Vestola J, Martikainen P, Pakarinen P (1997) The effect of web rheology and peeling on web transfer in open draw. In: 4th International Conference of Web Handling, pp 527–543
- Kurki M, Kekko P, Kouko J, Saari T (2004) Laboratory scale measurement procedure of paper machine wet web runnability. Part 1. *Pap Timber (Pap ja puu)* 86:256–262
- Laitinen O, Joensuu I, Niskanen T, Niinimäki J (2014) Analysis of the external fibrillation. *IPW* 68:46–52
- Laiwins GV, Scallan AM (1993) The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker CF (ed) *Products of papermaking—Xth fundamental research symposium*, vol 2., 10th Fundamental Research Symposium Pira, Oxford, pp 1235–1260
- Laleg M, Pikulik II (1991) Web Strength increase by a cationic aldehyde starch. Paper presented at the Tappi Papermakers conference
- Laleg M, Pikulik II (1992) Strengthening of mechanical pulp webs by chitosan. *Nord Pulp Pap Res J* 7(174–180):199. doi:10.3183/NPPRJ-1992-07-04-p174-180
- Laleg M, Pikulik II (1993a) Modified starches for increasing paper strength. *J Pulp Pap Sci* 19:J248–J255
- Laleg M, Pikulik II (1993b) Unconventional strength additives. *Nord Pulp Paper Res J* 8:41–47
- Laleg M, Pikulik II, Ono H, Barbe M, Seth R (1991) Paper strength increase by a cationic starch and a cationic aldehyde starch. Paper presented at the PAPRICAN 88th annual meeting, Montreal, Canada
- Lappalainen T, Kouko J (2011) Determination of local strains and breaking behaviour of wet paper using a high-speed camera. *Nord Pulp Pap Res J* 26:288–298
- Latil P, Orgéas L, Geindreau C, Dumont P, du Roscoat SR (2010) Towards the 3D in situ characterisation of deformation micro-mechanisms within a compressed bundle of fibres. *Compos Sci Technol* 71:480–488
- Leporatti S et al (2005) Interaction forces between cellulose microspheres and ultrathin cellulose films monitored by colloidal probe microscopy—effect of wet strength agents. *J Colloid Interface Sci* 281:101–111. doi:10.1016/j.jcis.2004.08.047
- Lindqvist H (2013) Improvement of wet and dry web properties in papermaking by controlling water and fiber quality. Abo Akademi University, Turku
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Sundberg A, Holmbom B, Retulainen E (2009) Effect of electrolytes, pH and surface tension on dry and wet web properties. *J Pulp Pap Sci* 35:148–154
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Retulainen E, Fardim P, Sundberg A (2011) Effect of fines on dewatering, wet and dry web properties. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA
- Lindqvist H, Salminen K, Kataja-aho J, Retulainen E, Fardim P, Sundberg A (2012) The effect of fibre properties, fines content and surfactant addition on dewatering, wet and dry web properties. *Nord Pulp Pap Res J* 27:104–111
- Lindqvist H, Holmback J, Rosling A, Salminen K, Holmbom B, Auer M, Sundberg A (2013) Galactoglucomannan derivatives and their application in papermaking. *BioResources* 8:994–1010
- Lindström T (1980) Effect of chemical factors on fiber swelling and paper strength. *Das Pap* 34:561–568
- Lindström T (1986) The porous lamellar structure of the cell wall. In: Bristow JA, Kolseth P (eds) *Paper, structure and properties*, vol 8., International Fiber Science and Technology Series Marcel Dekker, New York, pp 99–109
- Lindström T, Carlsson G (1982) The effect of carboxyl groups and their ionic form during drying on the hornification of cellulose fibers [pH, paper properties, tensile strength, swelling]. *Svensk Papperstidning* 85
- Lindström T, Kolman M (1982) Effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength. *Svensk Papp* 85:R140–R145
- Lindström T, Wågberg L, Larsson T (2005) On the nature of joint strength in paper—a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. Paper presented at the Advances in Paper Science and Technology—13th fundamental research symposium, Cambridge, UK
- Linhart F (2005) Some thoughts on the mode of action of paper strength agents. *Wochenbl für Pap* 133:662–672
- Linhart F, Horn D, Eisenlauer J, Hemel R (1987) Monitoring and control of formation by means of a fiber optic flocculation sensor. *Wochenbl Pap* 115:331–338
- Lobben T (1976) Tensile stiffness of paper. Part 2. Activation studied by freeze drying. *Nor Skogindustri* 30:43–48
- Lobosco V (2004) On the modelling of mechanical dewatering in papermaking. PhD Thesis, Royal Institute of Technology
- Lyne LM, Gallay W (1954a) Fiber properties and fiber-water relationships in relation to the strength and rheology of the wet webs. *TAPPI* 37:581–596
- Lyne LM, Gallay W (1954b) Studies in the fundamentals of wet web strength. *TAPPI* 37:698–704
- Malhaire C et al (2009) Experimental setup and realization of thin film specimens for microtensile tests. *Rev Sci Instrum*. doi:10.1063/1.3077153
- Maloney TC, Li TQ, Weise U, Paulapuro H (1997) Intra- and inter-fibre pore closure in wet pressing. *Appita J* 50:301–306
- Mardon J (1961) The release of wet paper webs from various “papermaking surfaces”. *Appita J* 15:14–34
- Mardon J (1976) Theoretical and experimental investigations into peeling of paper webs from solid-surfaces. *Pap Ja Puu-Pap Timber* 58:797–815
- Marulier C, Dumont PJJ, Orgeas L, Caillierie D, Rolland Du Roscoat S (2012) Towards 3D analysis of pulp fibre networks at the fibre and bond levels. *Nord Pulp Pap Res J* 27:245–255

- Marulier C, Dumont PJ, Orgéas L, Rolland du Roscoat S, Caillerie D (2015) 3D analysis of paper microstructures at the scale of fibres and bonds. *Cellulose* 22:1517–1539. doi:[10.1007/s10570-015-0610-6](https://doi.org/10.1007/s10570-015-0610-6)
- Matheas J, Erdt M, Altmann S (2011) Zugversuch: simulation liefert mehr als Labor. *PTS-News* 10:6
- McCallum (1957) A new wet-web strength tester and its application in paper mill process research and control. *Pulp Pap Mag Can* 48:232–240
- McKenzie AW (1984) The structure and properties of paper Part XXI: the diffusion theory of adhesion applied to interfibre bonding. *Appita J* 37:580–583
- Michon SGL, Polman IE, Staniszewski P, Militz H (1994) The use of a microtensile strength bench for testing the strength of growth rings of softwoods and hardwoods parallel to the grain. *Holz als Roh- und Werkst* 52:176–178
- Miettinen P, Ketoja J, Klingenberg D (2007) Simulated strength of wet fibre networks. *J Pulp Pap Sci* 33:198–205
- Miettinen PPJ, Kekko P, Kouko J (2009) Relaxation of wet paper by simulations and laboratory-scale experiments. *Nord Pulp Pap Res J* 24:381–387. doi:[10.3183/NPPRJ-2009-24-04-p381-387](https://doi.org/10.3183/NPPRJ-2009-24-04-p381-387)
- Müller M (2010) Propapier PM2 GmbH—ein Gigant von Weltklasse. *Wochenblatt für Papier Fabrikation* 138:272–280
- Myllytie P (2009) Interactions of polymers with fibrillar structure of cellulose fibres: a new approach to bonding and strength in paper. PhD Thesis, University of Technology
- Myllytie P, Holappa S, Paltakari J, Laine J (2009) Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web. *Nord Pulp Pap Res J* 24:125–134. doi:[10.3183/NPPRJ](https://doi.org/10.3183/NPPRJ)
- Nanko H, Ohsawa J (1989) Mechanisms of fibre bond formation. In: Baker CF, Punton VW (eds) *Advances in paper science and technology—9th fundamental research symposium: fundamentals of papermaking, vol 2., Mechanical engineering publications limited London, Cambridge*, pp 783–830
- Nazhad MM, Harris EJ, Dodson CT, Kerekes RJ (2000) The influence of formation on tensile strength of papers made from mechanical pulps. *Tappi J* 83:63–71
- Nelson P, Kalkipsakis C (1964a) The behavior of salts of a carboxymethylated eucalypt kraft pulp. *TAPPI* 47:170–176
- Nelson P, Kalkipsakis C (1964b) The Carboxymethylation of a Eucalypt Kraft Pulp. *TAPPI* 47:107–109
- Neuman R (1993) Surface force measurement in paper making systems. In: Baker CF (ed) *Products of papermaking—10th fundamental research symposium, vol 2., Pira international/Leatherhead, Oxford*, pp 969–1021
- Nilsson B, Wågberg L, Gray D (2000) Conformability of wet pulp fibres at small length scales. Mid Sweden University, Sundsvall
- Nilsson B, Wågberg L, Gray D (2001) Conformability of wet pulp fibres at small length scales. Paper presented at the 12th fundamental research symposium, Oxford, UK
- Nissan AH, Batten GL (1990) On the primacy of the hydrogen bond in paper mechanics. *Tappi J* 73:59–164
- Oksanen A, Retulainen E, Kataja-aho J, Kempainen K, Hakala T, Pere J (2011) Kombinierte online- und offline-Information der Wet Web Runnability und der Endproduktqualität aus Versuchen an einer Pilotmaschine. Paper presented at the PTS Faserstoff Symposium, Dresden, 23 Nov 2011
- Oksanen A, Retulainen E, Kataja-aho J, Somerkallio M, Xu C, Brumer H (2012) Effects of non-charge polysaccharides on runnability of wet web and efficiency of fibre material. *IPW Das Pap* 66:51–54
- Oliver JF (1982) Adhesive film properties affect web adhesion and release from press rolls. *TAPPI* 65:119–123
- Ora M (2012) The effect of web structure on wet web runnability. Aalto University, Espoo
- Ora M, Maloney T (2013) The effect of moisture and structure on wet web strength and its variation—a pilot scale approach using dry and rewetted mill made papers. Paper presented at the advances in paper science and technology—15th fundamental research symposium, Cambridge, 8–13 Nov 2013
- Paananen A (2007) On the interactions and interfacial behaviour of biopolymers: an AFM Study. PhD Thesis, Åbo Akademi University
- Paavilainen L (1993a) Conformability, flexibility and collapsibility of sulphate pulp fibres. *Pap Puu* 75:689–691
- Paavilainen L (1993b) Importance of cross-dimensional fibre properties and coarseness for the characterisation of softwood sulphate pulp. *Pap Puu* 75:343–350
- Page D (1969) A theory for the tensile strength of paper. *Tappi J* 52:674–681
- Page DH (1993) A quantitative theory of the strength of wet webs. *Pulp Pap Sci* 19:J175–J176
- Page D, Seth R, Jordan B, Barbe M (1985) Curl, crimps, kinks and microcompressions in pulp fibres: their origin, measurement and significance. Paper presented at the VIIIth Fundamental Research Symposium, Oxford
- Paulapuro H (2001) Wet pressing—present understanding and future challenges. Paper presented at the Fundamental Research Symposium, Oxford, UK
- Pelton R (1993) A model of the external surface of wood pulp fibres. *Nord Pulp Pap Res J* 8:113–119
- Pelton R (2004) On the design of polymers for increased paper dry strength: a review. *Appita J* 57:181–190
- Pelton R, Zhang J, Wågberg L, Rundlöf M (2000) The role of surface polymer compability in the formation of fiber/fiber bonds in paper. *Nord Pulp Pap Res J* 15:400–406. doi:[10.3183/NPPRJ-2000-15-05-p400-406](https://doi.org/10.3183/NPPRJ-2000-15-05-p400-406)
- Persson BN, Ganser C, Schmied F, Teichert C, Schennach R, Gilli E, Hirn U (2013) Adhesion of cellulose fibers in paper. *J Phys Condens Matter* 25:1–11. doi:[10.1088/0953-8984/25/4/045002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/4/045002)
- Pikulik II (1997) Wet web properties and their effects on picking and machine runnability. *Pulp Pap Can* 98:T487–T491
- Pikulik II (2000) The effect of papermaking chemistry on the initial sheet strength and machine runnability. Paper presented at the scientific and technical advances in wet end chemistry, Barcelona, 20 June 2000
- Pönni R, Vuorinen T, Konturi E (2012) Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments. *BioResources* 7:6077–6108
- Pye I, Washburn O, Buchanan J (1965) Structural changes in paper on pressing and drying. In: Bolam F (ed) *Consolidation of the paper web—3rd fundamental research symposium, vol 1., Techn. Sect. British Paper and Board Makers Assoc, Leatherhead, Cambridge*, pp 353–369
- Rance H (1954) Effect of water removal on sheet properties. *TAPPI* 37:640–654

- Rance HF (1980) The Raw materials and processing of paper-making. In: Rance HF (ed) Handbook of paper science, vol 1. Elsevier Science Ltd., Amsterdam, Oxford, New York, pp 209–291
- Reeves RH (1991) Fibrous raw materials for papermaking. In: Thorp BA (ed) Paper machine operations, vol 7., Pulp and paper manufacture, 3rd edn. Tappi Press, Atlanta, pp 26–53
- Retulainen E, Salminen K (2009) Effects of furnish-related factors on tension and relaxation of wet webs. In: I'Anson SJ (ed) advances in pulp and paper research—14th fundamental research symposium, vol 2. Pira International, Oxford, pp 1019–1038. ISBN: 978-0-9545272-6-6
- Retulainen E, Niskanen K, Nilsen N (1999) Fibers and bonds. In: Niskanen K (ed) Paper physics, vol 16. Papermaking science and technology. Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI
- Robertson A (1959) The physical properties of wet webs. TAPPI 42:969–978
- Röder T, Sixta H (2004) Thermal treatment of cellulose pulps and its influence to cellulose reactivity. Lenzinger Berichte 83:79–83
- Saketi P, Kallio P (2011) Microrobotic platform for making, manipulating and breaking individual paper fiber bonds. Paper presented at the international symposium on assembly and manufacturing (ISAM), Tampere, Finland, 25–27 May 2011
- Saketi P, Mikczinzi M, Fatikow S, Kallio P (2013) Methode for investigation of aged fibre–fibre bonds with micro- and nano-robotic tool. Paper presented at the advances in paper science and technology—15th fundamental research symposium, Cambridge, 8–13 Nov 2013
- Salminen K (2010) The effects of some furnish and paper structure related factors on wet web tensile and relaxation characteristics. University of Technology, Lappeenranta
- Saren M-P, Niskanen T, Ruonala J, Kalkaja T, Riippa T (2013) New innovations for the study of fibre furnish characteristics. Appita J 66:39–44
- Scallan AM (1977) The Accommodation of Water within Pulp Fibres. In: Baker CF (ed) Fibre-water interactions in paper-making—VIth fundamental research symposium, vol 6th. Pira International, Oxford, pp 9–29
- Scallan A (1983) The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review. Tappi J 66:73–75
- Scallan AM, Grignon J (1979) The effect of cations on pulp and paper properties. Svensk Papp 82:40–46
- Scallan A, Tigerström A (1992) Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres. J Pulp Pap Sci 18:J188–J193
- SCAN (1981) Initial wet web tensile strength, stretch and tensile energy absorption after wet pressing; 35% dry matter content vol SCAN 12:77 Scandinavian Pulpl, Paper and Board Testing Committee
- SCAN (2005) Initial wet-web tensile strength, stretch and tensile energy absorption; 25% dry matter content vol SCAN-CM 31:77. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee
- Schubert H (1982) Kapillarität von Flüssigkeitsbrücken zwischen Partikeln. Kapillarität in porösen Feststoffsystemen. Springer, Berlin, pp 98–175
- Schwarz M, Bechtel K (2003) Initiale Gefügestärke bei der Blattbildung—initial structural strength in sheet formation. Wochenbl für Pap 131:950–957
- Seth R (1995) The effect of fiber length and coarseness on the tensile strength of wet webs: a statistical geometry explanation. Tappi J 78:99–102
- Seth R, Barbe MC, Williams JCR, Page DH (1982) The strength of wet webs: a new approach. Tappi J 65:135–138
- Seth RS, Page DH, Barbe MC, Jordan BD (1984) The mechanism of the strength and extensibility of wet webs. Svensk Papp 87:R36–R43
- Shallhorn PM (2002) Effect of moisture content on wet-web tensile properties. J Pulp Pap Sci 28:384–387
- Sjöström E (1989) The origin of charge on cellulosic fibres. Nord Pulp Pap Res J 4:90–93
- Skowronski J, Robertson AA (1986) The deformation properties of paper: tensile strain and recovery. J Pulp Pap Sci 12:J20–J25
- Stenius P, Koljonen K (2008) Surface characterization of mechanical pulp fibers by contact angle measurement, polyelectrolyte adsorption, XPS, and AFM. In: Hu TQ (ed) Characterization of lignocellulosic materials. Blackwell, Oxford, pp 36–59. doi:10.1002/9781444305425.ch3
- Stephens JR, Pearson AJ (1970) The control of pulp and papermaking processes by wet web evaluation. Appita 23:261–278
- Stone JE, Scallan AM (1967) The effect of component removal upon the porous structure of the cell wall of wood. II Swelling in water and the fiber saturation point. TAPPI 50:496–501
- Sutman FJ (2011) The influence of filler content and process additives on wet web strength and runnability. Paper presented at the PaperCon 2011, Cincinnati, USA
- Szeiffova G, Alince B (2003) Wet web strength development. Paper presented at the internationale conference chemical technology of wood, pulp and paper, Bratislava, 19 Nov 2003
- Tanaka A, Asikainen J, Ketoja JA (2009) Wet web rheology on a paper machine. In: I'Anson SJ (ed) The fundamental research symposium, vol 14. Pira International, Oxford, pp 577–595. ISBN: 978-0-9545272-6-6
- TAPPI (1997) Wet tensile breaking strength of paper and paperboard vol T-456wd-07. Tappi Press
- Teeri TT (1997) Crystalline cellulose degradation: new insight into the function of cellobiohydrolases. Trends Biotechnol 15:160–167
- Tejado A, van de Ven TGM (2009) The strength of wet paper: capillary forces or entanglement friction? Paper presented at the international paper and coating chemistry symposium Hamilton, Canada
- Tejado A, van de Ven TGM (2010) Why does paper get stronger as it dries? Mater Today 13:42–49
- Thode E, Bergomi J, Unson R (1960) The application of a centrifugal water-retention test to pulp evaluation. TAPPI 43:505–512
- Thomson CI (2007) Probing the nature of cellulosic fibre interfaces with fluorescence resonance energy transfer. PhD Thesis, School of chemistry and biochemistry
- van de Ven TGM (2008) Capillary forces in wet paper. Ind Eng Chem Res 47:7250–7256. doi:10.1021/ie800423r
- Vervey EJW, Overbeek JTG (1948) Theory of the Stabilization of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam
- Voyutskij SS (1963a) Autohesion and adhesion of high polymers. In: Vakula VL (ed) Effects of mechanical and chemical treatment of substrate surface on adhesion, vol 4. Wiley Interscience Publ., New York, p 222ff

- Voyutskij SS (1963b) Autohesion and adhesion of high polymers. *Polymer reviews*, vol 4. Wiley Interscience Publ., New York
- Wågberg L (2010) Key Note: linking fundamental adhesion measurements to paper properties. Paper presented at the applied interface chemistry, München
- Wågberg L, Annergren G (1997) Physicochemical characterization of papermaking fibres. In: Baker CF (ed) *Advances in Paper Science and Technology-11th Fundamental Research Symposium*, vol 1, Cambridge, pp 1–82
- Wågberg L, Winter L, Ödberg L, Lindström T (1987) On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids Surf* 27:163–173
- Wang X (2006) Improving the papermaking properties of kraft pulp by controlling hornification and internal fibrillation. University of Technology, Helsinki
- Washburn O, Buchanan J (1964) Changes in web structure on pressing and drying. *Pulp Pap Mag Can* 65:T400–T408
- Weigl C, Hruschka H, Nowak E, Tiefenthaler H (2004) Addition and mode of action modified galactomannans in the paper manufacture and paper finishing. *Wochenbl für Pap* 132:1493–1502
- Weihls J, Wätzig D, Rauch R (2007) Modernste Online-Faseranalytik zur Mehrwertsteigerung bei der Papierherstellung. Paper presented at the faserstoff-symposium, Dresden
- Weise U (1998) Hornification: mechanisms and terminology. *Pap Puu* 80:110–115
- Weise U, Paulapuro H (1996) Der Zusammenhang zwischen Faserschrumpfung und Verhornung. *Das Pap* 50:328–333
- Weise U, Maloney T, Paulapuro H (1996) Quantification of water in different states of interaction with wood pulp fibres. *Cellulose* 3:189–202
- Weise U, Hiltunen E, Paulapuro H (1998) Verhornung von Zellstoff und Maßnahmen zu ihrer Reversion. *Das Pap* 52:V14–V19
- Wernersson ELG, Borodulina S, Kulachenko A, Borgefors G (2014) Characterisations of fibre networks in paper using micro computed tomography images. *Nord Pulp Pap Res J* 29:468–475
- Williams DG (1983) A fiber network model theory for the wet web strength of paper. *Tappi J* 66:159–162
- Yan D, Li K (2013) Real contact area between fibers surfaces. paper presented at the advances in paper science and technology—15th fundamental research symposium, Cambridge, 8–13 Nov 2013
- Yin Y-L, Prud'homme RK, Stanley F (1992) Relationship between poly(acrylic acid) gel structure and synthesis. *ACS Symp Ser* 480:91–113
- Young RA (1986) Structure, swelling and bonding of cellulose fibers. In: Young RA, Rowell RM (eds) *Cellulose—structure, modification and hydrolysis*. Wiley, New York u.a., pp 91–128
- Yu Y, Jiang Z, Fei B, Wang G, Wang H (2010) An improved microtensile technique for mechanical characterization of short plant fibers: a case study on bamboo fibers. *J Mater Sci*. doi:10.1007/s10853-010-4806-8
- Zauscher S, Caulfield DF, Nissan AH (1996) The influence of water on the elastic modulus of paper, Part I: extension of the H-bond theory. *Tappi J* 79:178–182
- Zauscher S, Caulfield DF, Nissan AH (1997) Influence of water on the elastic modulus of paper. Part 2: verification of predictions of the H-bond theory. *Tappi J* 80:214–223
- Zellcheming (1957) Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens (Quellwertes) von Zellstoffen vol FA TEST IV/33/57. FA Halbstoff- und Papierprüfung (TEST), Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und Ingenieure Zellcheming
- Zellcheming (1966) Merkblatt VI/1/66 Prüfung von Holzstoffe. Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und—Ingenieure
- Zimmermann B (2012) Online-Prediction of wet web strength, 1 Dec 2009 edn. Papiertechnische Stiftung, Heidenau, Germany

# **Anhang 1: Kurzfassung, Abstract**

## **Kurzfassung**

Die Rohstoffbasis für die industrielle Papierherstellung besteht nach wie vor hauptsächlich aus Faserstoffen auf Holzbasis. Diese tragen wesentlich zur Qualität des Papiers und zur Produktivität der Papiermaschine bei. Die Produktivität wird in erster Linie durch die Anzahl von Abrissen gekennzeichnet, wobei dem ersten freien Zug mit der empfindlichen, initial nassen Papierbahn eine besondere Aufmerksamkeit zukommt. Die Festigkeitsentwicklung der initialen Nassfestigkeit wird in der vorliegenden Dissertation in die Phase 1 mit Trockengehalten bis ~25 % und Phase 2 im Trockengehaltsbereich von ~25 % bis ~60 % unterteilt. Nach einer ausführlichen Diskussion der Literatur werden die angestellten Versuche zur Variation von Faserstoffen, unterschiedlichen Verhornungsgraden, pH-Werten, Leitfähigkeit und Ionenstärke von verschiedenen Salzen beschrieben und ausgewertet. Durch die angewendete statistische Versuchsplanung wird eine Berechnung der Effekte der eingestellten Parameter auf die IWWS durchgeführt. Daran anschließend wird eine Methode zur Probenpräparation für initial nasse Blätter vorgestellt, um Präparate für die Rasterelektronen Mikroskopie (REM) anzufertigen. Die Ergebnisse aus der statistischen Versuchsplanung und den REM-Bildern ermöglichen im Abschluss der Arbeit einen neuen Weg der Interpretation der Ergebnisse mit dem Resultat einer umfangreichen Erklärung und Modellbeschreibung zur Festigkeitsentwicklung vom noch nassen Papier.

## **Abstract**

Woodfibers are still the main resource for industrial paper making. Their contribution to quality and productivity is essential. The productivity of a paper machine is mainly designated by breaks. The first open draw with its initial wet paper web is crucial in this regard. The strength development of the initial wet web strength is divided in the first phase of dry content up to ~25% and the second phase at dry contents between ~25 % and 60%. After a detailed literature discussion the performed trials with variation of fiber quality, different hornification degrees, pH-values, conductivity adjusted with different salts are described and evaluated. By means of the design of experiments a calculation of the effect of varied parameters is conducted. Subsequently a method of sample preparation of initial wet paper samples for scanning electron microscopy is presented. The results of the design of experiments together with the images of the scanning electron microscopy enable a new possibility of interpretation the results with the consequence of an advanced explanation and model description of strength development of the wet paper web.



## Anhang 2

### Versuchsreihe Trockengehalt, Entwässerungswiderstand und pH-Wert

Einzelwerte WRV und Zetapotenzial:

Versuchsnummer	pH-Wert	Entwässerungswiderstand	Wasserrückhaltevermögen	Zetapotenzial
		SR	%	mV
1	1	12	114,59	-8,2
2	1	12	117,39	-6,1
3	1	12	117,94	-5,8
5	8	12	109,86	-30,8
6	8	12	110,95	-31,7
7	8	12	114,17	-31,25
8	1	31	171,9	-5,6
9	1	31	169,97	-3,2
10	1	31	176,2	-7,9
11	8	31	171,87	-20,6
12	8	31	170,6	-19,2
13	8	31	181,76	-19,9
14	4,5	20	151,81	-1,9
15	4,5	20	152,86	-5,2
16	4,5	20	151,73	-5,3
17	4,5	20	154,43	-12,3
18	4,5	20	149,91	-14,8
19	4,5	20	152,2	-10,4
20	4,5	20	149,37	-11
21	4,5	20	148,32	-12,7
22	4,5	20	152,34	-11,85

**Modellgüte WRV und Zetapotenzial:**

	<b>WRV</b>	<b>Zetapotenzial</b>
	%	mV
Condition Number	1,74	1,939
Versuchspunkte	10	12
R <sup>2</sup>	0,995	0,979
Q <sup>2</sup>	0,956	0,863
Model Validity	0,393	0,403
Reproducibility	0,979	0,995
Conf. Lev.	0,95	0,95
Objective	Screening	Screening
Kind of Model	MLR	MLR
Process Model	Interaction	Interaction
Design	Full Fac (2 levels)	Full Fac (2 levels)
Runs in Design	4	4
Center Points	3	3
Replicates	4	4



### Mittelwerte initialer Nassfestigkeitsindex (IWWS)

Versuchsnummer	pH	Entwässerungswiderstand	TG	IWWS	Standardabweichung
		SR	%	Nm/g	
1,1	1	12	22,61	0,23	0,04
1,2	8	12	22,11	0,27	0,07
1,3	1	31	22,06	1,03	0,21
1,4	8	31	20,43	0,83	0,24
1,5	5	20	19,57	0,54	0,12
1,6	5	20	21,42	0,47	0,05
1,7	5	20	19,06	0,44	0,07
2,1	1	12	38,18	0,31	0,05
2,2	8	12	39,68	0,3	0,05
2,3	1	31	39,12	2,51	0,77
2,4	8	31	35,93	1,69	0,17
2,5	5	20	33,17	0,68	0,09
2,6	5	20	36,74	1,28	0,16
2,7	5	20	33,16	0,82	0,09
3,1	1	12	60,11	0,38	0,06
3,2	8	12	58,59	1,44	0,64
3,3	1	31	59,27	5,77	1,9
3,4	8	31	56,74	7,22	1,93
3,5	5	20	51,6	1,48	0,16
3,6	5	20	56,98	3,99	1,01
3,7	5	20	52,65	1,83	1,14

### Modellgüte initial Nassfestigkeit (aus Mittelwerten)

	IWWS
Condition Number	1,2777
Versuchspunkte	11
R <sup>2</sup>	0,984
Q <sup>2</sup>	0,907
Model Validity	0,533
Reproducibility	0,998
Conf. Lev.	0,95
Kind of Model	MLR

Objective	Screening
Process Model	Interaction
Design	Full Fac (2 levels)
Runs in Design	8
Center Points	3
Replicates	0

## Anhang 3

### Versuchsreihe Verhornung und Salzkonzentration (NaCl)

Einzelwerte WRV:

Ver- suchs- nummer	Trock- nung	Entwässerungswider- stand	Salzkon- zentration	WRV
	°C	SR	mol/l	%
3_1_1	0	30	0	189,9
3_2_1	0	30	0	189,6
3_3_1	0	30	0	191,1
3_4_1	0	30	0	194,6
7_2_1	0	12	0	115,3
7_3_1	0	12	0	113,9
7_4_1	0	12	0	113,8
7_5_1	0	12	0	114,9
9_1_1	105	12	0	121,5
9_2_1	105	12	0	122,3
9_4_1	105	12	0	137,8
10_1_2	105	30	0	143,4
10_2_1	105	30	0	156,4
10_3_1	105	30	0	157,9
10_4_1	105	30	0	163,6
c16	0	12	1	127,5
c16	0	12	1	129
c16	0	12	1	130,3
c16	0	12	1	128,4
c17	105	12	1	132,7
c17	105	12	1	144
c17	105	12	1	118,4
c17	105	12	1	118,96
c18	0	30	1	159,1
c18	0	30	1	152,9
c18	0	30	1	149,1
c18	0	30	1	153,1
c19	105	30	1	141,6
c19	105	30	1	141,17

Ver- suchs- nummer	Trock- nung	Entwässerungswider- stand	Salzkon- zentration	WRV
	°C	SR	mol/l	%
c19	105	30	1	179,1
c19	105	30	1	145,19
c20a	20	20	0,5	138,49
c20a	20	20	0,5	233,6
c20a	20	20	0,5	138,94
c20a	20	20	0,5	142,64
c20b	20	20	0,5	148,77
c20b	20	20	0,5	140,73
c20b	20	20	0,5	153,69
c20b	20	20	0,5	145,64
n5	0	12	1	127,57
n5	0	12	1	127,175
n5	0	12	1	128,895
n5	0	12	1	127,845
n6	105	12	1	110,54
n6	105	12	1	113,7
n6	105	12	1	140,6
n6	105	12	1	123,31
n8	105	30	1	135,07
n8	105	30	1	132,66
n8	105	30	1	137,81
n11	20	20	0,5	142,29
n11	20	20	0,5	139,28
n11	20	20	0,5	143,63
n11	20	20	0,5	144,33

## Modellgüte WRV

	<b>WRV</b>
Condition Number	1,563
Versuchspunkte	52
R <sup>2</sup>	0,868
Q <sup>2</sup>	0,823
Model Validity	0,413
Reproducibility	0,876
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full Fac (2 levels)
Runs in Design	16
Center Points	2
Replicates	3

## Einzelwerte initialer Nassfestigkeitsindex (IWWS)

<b>Versuchsnummer</b>	<b>Entwässerungswiderstand</b>	<b>Trocknung</b>	<b>Salzkonzentration</b>	<b>Trockengehalt</b>	<b>IWWS</b>
	<b>SR</b>	<b>°C</b>	<b>mol/l</b>	<b>%</b>	<b>Nm/g</b>
10_1_1	30	105	0	21,7591	0,82573
10_1_3	30	105	0	21,8502	0,85425
10_1_4	30	105	0	21,5087	0,79347
10_2_2	30	105	0	21,4654	0,76545
10_2_3	30	105	0	21,7283	0,61356
10_2_4	30	105	0	21,3997	0,78412
10_4_1	30	105	0	41,1218	2,16539
10_4_4	30	105	0	40,5117	1,9909
10_5_1	30	105	0	41,9221	2,66632
10_5_3	30	105	0	42,6828	2,33403
10_5_4	30	105	0	43,1308	2,57608
10_6_1	30	105	0	42,7467	2,42058
10_6_2	30	105	0	42,5606	3,05431
10_6_3	30	105	0	44,7567	3,17926

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mol/l	%	Nm/g
10_6_4	30	105	0	43,8735	2,48493
3_2_2	30	0	0	21,9155	0,73491
3_3_2	30	0	0	40,3892	2,55442
3_5_1	30	0	0	46,8875	5,84845
3_5_4	30	0	0	44,2934	3,86379
3_6_1	30	0	0	43,6773	5,06542
3_6_2	30	0	0	45,9631	4,52067
3_6_4	30	0	0	46,888	5,54964
7_3_3	12	0	0	21,3573	0,33562
7_5_1	12	0	0	47,6229	1,00501
7_5_2	12	0	0	45,9958	2,05058
7_5_3	12	0	0	44,2612	0,95314
7_6_1	12	0	0	44,9693	0,87957
7_6_2	12	0	0	42,3859	0,89373
7_6_3	12	0	0	46,854	0,98072
9_1_1	12	105	0	21,4537	0,36097
9_1_2	12	105	0	22,1709	0,34387
9_1_3	12	105	0	21,9662	0,31939
9_2_1	12	105	0	22,3076	0,26582
9_2_2	12	105	0	22,9999	0,28377
9_2_3	12	105	0	22,9759	0,32228
9_3_3	12	105	0	22,4354	0,30924
9_3_4	12	105	0	22,658	0,29378
c16_1_2	12	0	1	21,12	0,148
c16_3_1	12	0	1	23,35	0,193
c16_3_2	12	0	1	21,78	0,100
c17_2_1	12	105	1	50,28	0,383
c19_2_1	30	105	1	18,64	0,284
c20a_2_2	20	20	0,5	39,70	1,022
c20a_2_4	20	20	0,5	39,90	0,613
c20a_3_1	20	20	0,5	39,11	0,631
c20a_3_2	20	20	0,5	39,43	0,574
c20a_3_3	20	20	0,5	39,73	0,437
c20b_1_1	20	20	0,5	39,41	0,580

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mol/l	%	Nm/g
c20b_1_3	20	20	0,5	38,55	0,699
c20b_1_4	20	20	0,5	39,79	0,736
c20b_2_1	20	20	0,5	38,18	0,795
c20b_2_3	20	20	0,5	40,54	0,529
c20b_2_4	20	20	0,5	39,22	0,945
c25a_1_1	20	20	0,5	38,19	0,687
c25a_1_3	20	20	0,5	38,34	0,738
c25b_3_3	20	20	0,5	39,30	0,866
c25b_3_4	20	20	0,5	37,46	0,644
N6_1_3	12	105	1	23,15	0,252
N6_1_4	12	105	1	22,27	0,246
N6_2_1	12	105	1	22,31	0,213
N6_2_3	12	105	1	22,13	0,148
N6_3_1	12	105	1	21,32	0,154
N6_3_3	12	105	1	22,58	0,160
N8_1	30	105	1	49,77	0,814
N8_1_1	30	105	1	49,27	0,794
N8_2_4	30	105	1	50,73	0,892

## Modellgüte IWWS

	<b>IWWS</b>
Condition Number	2,284
Versuchspunkte	86
R <sup>2</sup>	0,984
Q <sup>2</sup>	0,98
Model Validity	0,943
Reproducibility	0,98
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full Fac (2levels)
Runs in Design	16
Center Points	3
Replicates	6



## Anhang 4

### Versuchsreihe Verhornung und Salzkonzentration (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### Laborwerte Nasslabor

Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzgehalt	pH-Wert	Leitfähigkeit
SR	°C	mol/l		µS/cm
16	0	0	9,1	3
17	105	0	8,8	2
29	0	0	7,97	2,8
29	105	0	8,55	2
21	20	0,25	8,81	34300
15	0	0,5	8,64	67400
16	105	0,5	7,92	63800
28	0	0,5	8,02	58300
29	105	0,5	7,52	62100

#### Einzelwerte WRV

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzgehalt	WRV
	SR	°C	mol/l	%
1	16	0	0	139,9
2	16	0	0	142,0
3	16	0	0	143,4
4	16	0	0	141,7
5	15	0	0,5	126,5
6	15	0	0,5	126,8
7	15	0	0,5	128,3
8	15	0	0,5	129,6
9	17	105	0	105,4
10	17	105	0	106,7
11	17	105	0	104,6

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzgehalt	WRV
	SR	°C	mol/l	%
12	17	105	0	104,6
13	16	105	0,5	100,2
14	16	105	0,5	98,8
15	16	105	0,5	97,1
16	16	105	0,5	103,9
17	21	20	0,25	141,9
18	21	20	0,25	147,3
19	21	20	0,25	146,5
20	21	20	0,25	144,3
21	29	0	0	183,4
22	29	0	0	181,8
23	29	0	0	184,2
24	29	0	0	181,0
25	28	0	0,5	176,6
26	28	0	0,5	173,5
27	28	0	0,5	168,1
28	28	0	0,5	172,4
29	29	105	0	142,0
30	29	105	0	140,1
31	29	105	0	141,7
32	29	105	0	141,3
33	29	105	0,5	126,2
34	29	105	0,5	129,8
35	29	105	0,5	129,5
36	29	105	0,5	127,7

## Modellgüte WRV

	<b>WRV</b>
Condition Number	1,9653
Versuchspunkte	30
R <sup>2</sup>	0,995
Q <sup>2</sup>	0,993
Model Validity	0,6325
Reproducibility	0,995
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full Fac (2 levels)
Runs in Design	8
Center Points	1
Replicates	4

## Einzelwerte IWWS und E-Modul

<b>Versuchsnummer</b>	<b>Entwässerungswiderstand</b>	<b>Trocknung</b>	<b>Salzkonzentration</b>	<b>Trockengehalt</b>	<b>IWWS</b>
	<b>SR</b>	<b>°C</b>	<b>Mol/l</b>	<b>%</b>	<b>Nm/g</b>
V7_5_8_2	15	0	0,5	19,214	0,073
V7_5_3_1	15	0	0,5	19,336	0,132
V7_5_9_1	15	0	0,5	19,432	0,159
V7_5_8_3	15	0	0,5	19,641	0,12
V7_5_9_2	15	0	0,5	19,725	0,154
V7_5_3_2	15	0	0,5	19,734	0,071
V7_5_9_4	15	0	0,5	19,76	0,151
V7_5_8_4	15	0	0,5	19,794	0,079
V7_5_7_3	15	0	0,5	19,867	0,165
V7_5_6_3	15	0	0,5	19,911	0,186
V7_5_3_3	15	0	0,5	19,991	2,942
V7_5_6_4	15	0	0,5	20,081	0,209
V7_5_6_1	15	0	0,5	20,201	2,116
V7_5_9_3	15	0	0,5	20,239	0,136
V7_5_1_1	15	0	0,5	20,272	0,099

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
V7_5_4_1	15	0	0,5	20,393	0,195
V7_5_8_1	15	0	0,5	20,46	0,12
V7_5_2_3	15	0	0,5	20,463	0,115
V7_5_5_1	15	0	0,5	20,546	0,11
V7_5_5_2	15	0	0,5	20,727	0,075
V7_5_7_1	15	0	0,5	20,764	0,16
V7_5_1_2	15	0	0,5	20,79	0,095
V7_5_6_2	15	0	0,5	21,187	0,221
V7_5_1_3	15	0	0,5	21,189	0,15
V7_5_7_4	15	0	0,5	21,253	0,144
V7_5_1_4	15	0	0,5	21,413	0,184
V7_5_2_1	15	0	0,5	21,477	0,231
V7_5_6_5	15	0	0,5	22,03	0,118
V7_13_1_1	15	0	0,5	53,216	0,573
V7_13_6_2	15	0	0,5	53,634	1,068
V7_13_9_2	15	0	0,5	53,664	1,264
V7_13_5_4	15	0	0,5	53,848	0,773
V7_13_4_2	15	0	0,5	53,867	0,727
V7_13_8_4	15	0	0,5	54,367	0,639
V7_13_7_3	15	0	0,5	54,475	0,834
V7_13_8_3	15	0	0,5	54,572	0,872
V7_13_4_1	15	0	0,5	54,72	0,47
V7_13_8_2	15	0	0,5	54,761	1,172
V7_13_7_1	15	0	0,5	54,908	0,894
V7_13_6_4	15	0	0,5	55,02	1,123
V7_13_5_3	15	0	0,5	55,141	0,965
V7_13_7_4	15	0	0,5	55,164	1,111
V7_13_9_3	15	0	0,5	55,564	0,363
V7_13_8_1	15	0	0,5	55,804	1,107
V7_13_10_1	15	0	0,5	56,143	1,282
V7_13_6_1	15	0	0,5	56,769	1,073
V7_13_5_2	15	0	0,5	56,775	0,823
V7_13_9_4	15	0	0,5	56,834	1,29
V7_13_9_1	15	0	0,5	56,976	0,644

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
V7_13_5_1	15	0	0,5	57,091	0,681
V7_13_6_3	15	0	0,5	57,177	0,852
V7_13_7_2	15	0	0,5	57,243	0,487
7_1_1_5	16	0	0	19,279	0,272
7_1_1_4	16	0	0	19,544	0,333
7_1_2_4	16	0	0	19,572	0,317
7_1_2_2	16	0	0	19,665	0,345
7_1_4_3	16	0	0	19,719	0,394
V7_1_8_4	16	0	0	19,939	0,204
V7_1_8_1	16	0	0	19,951	0,223
V7_1_5_3	16	0	0	20,146	0,29
7_1_3_3	16	0	0	20,243	0,398
7_1_3_5	16	0	0	20,247	0,369
V7_1_8_2	16	0	0	20,342	0,244
V7_1_6_3	16	0	0	20,405	0,282
7_1_1_3	16	0	0	20,466	0,323
V7_1_7_2	16	0	0	20,498	0,269
7_1_4_1	16	0	0	20,503	0,45
V7_1_7_1	16	0	0	20,511	0,209
7_1_3_2	16	0	0	20,575	0,38
7_1_1_1	16	0	0	20,597	0,356
7_1_2_1	16	0	0	20,617	0,24
7_1_4_4	16	0	0	20,634	0,279
7_1_4_5	16	0	0	20,641	0,358
V7_1_7_4	16	0	0	20,684	0,288
V7_1_8_3	16	0	0	20,761	0,208
7_1_1_2	16	0	0	20,765	0,265
V7_1_5_4	16	0	0	20,796	0,223
V7_1_5_1	16	0	0	20,869	0,255
V7_1_7_3	16	0	0	20,927	0,269
V7_1_6_1	16	0	0	20,936	0,334
7_1_3_1	16	0	0	20,95	0,376
V7_1_6_2	16	0	0	20,959	0,291
7_1_3_4	16	0	0	21,388	0,387

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7 1 4 2	16	0	0	21,558	0,388
V7 1 5 2	16	0	0	21,644	0,238
V7 9 7 1	16	0	0	53,325	1,383
V7 9 7 3	16	0	0	54,417	1,994
V7 9 7 2	16	0	0	54,497	1,278
7 9 2 1	16	0	0	55,591	2,145
V7 9 7 4	16	0	0	55,843	1,943
7 9 5 4	16	0	0	55,99	1,804
7 9 6 2	16	0	0	56,537	3,007
V7 9 8 1	16	0	0	56,623	4,1
V7 9 8 2	16	0	0	56,701	2,269
V7 9 8 3	16	0	0	56,79	2,336
7 9 6 1	16	0	0	57,109	1,673
7 9 4 4	16	0	0	57,146	0,326
7 9 2 3	16	0	0	57,327	2,975
7 9 4 1	16	0	0	57,346	1,369
7 9 6 3	16	0	0	57,513	0,645
7 9 5 1	16	0	0	57,897	1,762
7 9 1 5	16	0	0	58,35	1,825
7 9 6 4	16	0	0	58,453	0,924
7 9 5 2	16	0	0	58,479	1,886
7 9 3 3	16	0	0	58,675	0,633
7 9 3 4	16	0	0	58,762	0,789
V7 9 8 4	16	0	0	58,958	3,165
7 9 5 3	16	0	0	59,083	0,915
7 9 4 5	16	0	0	59,183	0,923
7 9 3 1	16	0	0	59,308	1,629
7 9 4 3	16	0	0	60,343	1,089
7 9 3 2	16	0	0	60,372	0,444
7 9 4 2	16	0	0	60,499	1,659
7 7 7 2	16	105	0,5	16,857	0,152
7 7 6 1	16	105	0,5	19,331	0,125

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7 7 7 5	16	105	0,5	19,873	0,178
7 7 7 3	16	105	0,5	20,017	0,155
7 7 7 1	16	105	0,5	20,036	0,169
7 7 3 1	16	105	0,5	20,194	0,147
7 7 1 4	16	105	0,5	20,239	0,142
7 7 4 4	16	105	0,5	20,315	0,183
7 7 3 4	16	105	0,5	20,413	0,137
7 7 1 1	16	105	0,5	20,508	0,195
7 7 1 2	16	105	0,5	20,536	0,177
7 7 4 2	16	105	0,5	20,706	0,168
7 7 3 3	16	105	0,5	20,727	0,148
7 7 3 2	16	105	0,5	20,958	0,126
7 7 1 3	16	105	0,5	21,153	0,173
7 7 4 3	16	105	0,5	21,41	0,2
7 7 4 1	16	105	0,5	21,465	0,188
7 15 2 2	16	105	0,5	52,409	0,436
7 15 4 3	16	105	0,5	54,529	0,212
7 15 3 4	16	105	0,5	54,674	0,397
7 15 6 3	16	105	0,5	54,873	0,528
7 15 3 3	16	105	0,5	54,896	0,297
7 15 1 4	16	105	0,5	54,959	0,393
7 15 6 2	16	105	0,5	54,971	0,321
7 15 1 3	16	105	0,5	55,207	0,624
7 15 4 1	16	105	0,5	55,599	0,947
7 15 2 3	16	105	0,5	55,653	0,646
7 15 4 2	16	105	0,5	56,161	0,772
7 15 4 4	16	105	0,5	57,102	1,089
7 15 5 1	16	105	0,5	57,299	2,727
7 15 6 1	16	105	0,5	57,303	0,336
7 15 1 2	16	105	0,5	57,448	0,228
7 15 5 2	16	105	0,5	57,937	0,66
7 15 3 1	16	105	0,5	58,079	0,626
7 15 2 1	16	105	0,5	58,318	0,56
7 15 3 5	16	105	0,5	59,358	0,381

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_15_3_2	16	105	0,5	60,109	0,333
V7_3_2_4	17	105	0	19,849	0,363
V7_3_7_1	17	105	0	19,931	0,172
V7_3_3_5	17	105	0	19,98	0,258
V7_3_7_3	17	105	0	20,077	0,173
V7_3_7_4	17	105	0	20,187	0,165
V7_3_1_5	17	105	0	20,314	0,19
V7_3_5_4	17	105	0	20,426	0,244
V7_3_6_4	17	105	0	20,485	0,247
V7_3_1_4	17	105	0	20,503	0,262
V7_3_4_2	17	105	0	20,627	0,254
V7_3_7_2	17	105	0	20,64	0,198
V7_3_4_4	17	105	0	20,699	0,196
V7_3_6_2	17	105	0	20,703	0,243
V7_3_2_3	17	105	0	20,721	0,259
V7_3_1_3	17	105	0	20,819	0,247
V7_3_1_1	17	105	0	20,894	0,153
V7_3_2_2	17	105	0	20,909	0,221
V7_3_3_1	17	105	0	20,927	0,223
V7_3_2_1	17	105	0	20,99	0,248
V7_3_1_2	17	105	0	21,014	0,269
V7_3_6_3	17	105	0	21,066	0,245
V7_3_5_1	17	105	0	21,069	0,196
V7_3_5_3	17	105	0	21,086	0,216
V7_3_6_1	17	105	0	21,118	0,234
V7_3_4_1	17	105	0	21,18	0,184
V7_3_3_2	17	105	0	21,322	0,204
V7_3_2_5	17	105	0	21,494	0,21
V7_3_3_3	17	105	0	21,531	0,307
V7_3_4_3	17	105	0	22,394	0,341
7_11_2_4	17	105	0	55,247	2,171
7_11_6_1	17	105	0	55,49	1,466
7_11_7_3	17	105	0	55,705	0,92
7_11_7_5	17	105	0	55,872	1,482



Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_11_6_2	17	105	0	56,079	1,308
7_11_5_1	17	105	0	56,57	2,38
7_11_5_4	17	105	0	56,61	2,839
7_11_6_4	17	105	0	56,656	0,533
7_11_6_3	17	105	0	56,736	1,691
7_11_3_5	17	105	0	56,774	2,107
7_11_3_3	17	105	0	57,416	2,178
7_11_7_2	17	105	0	57,545	1,516
7_11_3_2	17	105	0	57,725	0,48
7_11_1_3	17	105	0	58,237	1,914
7_11_1_2	17	105	0	58,341	2,563
7_11_1_1	17	105	0	58,424	2,827
7_11_2_1	17	105	0	58,45	0,979
7_11_7_4	17	105	0	58,49	1,265
7_11_1_5	17	105	0	58,533	2,036
7_11_3_4	17	105	0	58,612	1,769
7_11_2_3	17	105	0	59,449	1,296
7_11_5_3	17	105	0	59,682	2,254
7_11_4_4	17	105	0	60,568	0,351
7_11_2_2	17	105	0	60,943	2,839
7_11_1_4	17	105	0	60,985	2,57
7_11_4_3	17	105	0	61,01	0,332
7_11_4_2	17	105	0	61,534	0,279
7_11_4_1	17	105	0	61,716	0,332
7_18_4_4	21	20	0,25	34,046	0,542
7_18_2_2	21	20	0,25	34,103	0,763
7_19_3_1	21	20	0,25	34,113	0,755
7_18_2_1	21	20	0,25	34,117	0,669
7_18_4_5	21	20	0,25	34,155	0,854
7_19_6_3	21	20	0,25	34,158	1,419
7_19_5_1	21	20	0,25	34,218	0,802
7_19_6_2	21	20	0,25	34,233	1,196
7_19_3_3	21	20	0,25	34,26	0,852
7_19_4_1	21	20	0,25	34,3	0,832

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_18_1_1	21	20	0,25	34,466	0,775
7_18_7_1	21	20	0,25	34,595	0,884
7_18_6_1	21	20	0,25	34,606	0,812
7_18_5_1	21	20	0,25	34,727	1,007
7_19_5_5	21	20	0,25	34,741	1,197
7_18_7_2	21	20	0,25	34,936	0,894
7_18_7_4	21	20	0,25	34,979	1,076
7_18_4_2	21	20	0,25	35,001	0,679
7_19_4_2	21	20	0,25	35,042	0,851
7_18_5_2	21	20	0,25	35,063	1,254
7_18_4_1	21	20	0,25	35,073	0,571
7_19_5_4	21	20	0,25	35,105	0,916
7_18_8_3	21	20	0,25	35,112	0,745
7_18_8_4	21	20	0,25	35,317	0,871
7_18_7_3	21	20	0,25	35,337	1,35
7_18_1_2	21	20	0,25	35,395	0,576
7_18_5_4	21	20	0,25	35,534	1,258
7_19_1_3	21	20	0,25	35,793	1,031
7_19_1_4	21	20	0,25	35,805	0,991
7_19_1_2	21	20	0,25	35,816	0,838
7_19_2_4	21	20	0,25	35,845	1,11
7_18_1_3	21	20	0,25	35,873	0,841
7_19_4_4	21	20	0,25	35,914	0,869
7_19_2_5	21	20	0,25	35,914	1,112
7_18_4_3	21	20	0,25	35,976	0,595
7_19_6_1	21	20	0,25	36,04	1,287
7_19_4_5	21	20	0,25	36,102	0,818
7_18_6_5	21	20	0,25	36,185	0,693
7_18_6_4	21	20	0,25	36,256	0,819
7_19_5_3	21	20	0,25	36,305	1,098
7_19_6_4	21	20	0,25	36,403	1,251
7_18_8_2	21	20	0,25	36,481	1,547
7_18_5_3	21	20	0,25	36,513	1,197
7_18_1_4	21	20	0,25	36,603	0,935

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_18_6_3	21	20	0,25	36,825	1,156
7_19_5_2	21	20	0,25	37,009	1,135
7_18_6_2	21	20	0,25	37,51	1,111
7_19_3_2	21	20	0,25	38,492	0,747
7_6_7_1	28	0	0,5	19,207	0,457
7_6_7_2	28	0	0,5	19,364	0,453
7_6_1_5	28	0	0,5	20,118	0,28
7_6_3_1	28	0	0,5	20,168	0,322
7_6_6_2	28	0	0,5	20,211	0,436
7_6_1_1	28	0	0,5	20,547	0,318
7_6_1_3	28	0	0,5	20,634	0,343
7_6_2_2	28	0	0,5	20,667	0,373
7_6_2_1	28	0	0,5	20,906	0,435
7_6_5_5	28	0	0,5	20,983	0,319
7_6_5_1	28	0	0,5	21,06	0,262
7_6_5_4	28	0	0,5	21,103	0,337
7_6_6_4	28	0	0,5	21,215	0,424
7_6_5_3	28	0	0,5	21,236	0,36
7_6_6_3	28	0	0,5	21,498	0,379
7_6_3_2	28	0	0,5	21,558	0,29
7_6_1_2	28	0	0,5	21,568	0,356
7_6_2_3	28	0	0,5	21,627	0,426
7_6_5_2	28	0	0,5	21,945	0,353
7_6_6_1	28	0	0,5	21,962	0,383
7_6_1_4	28	0	0,5	21,988	0,37
7_14_7_2	28	0	0,5	56,517	1,173
7_14_7_1	28	0	0,5	57,092	1,19
7_14_7_3	28	0	0,5	59,381	1,371
7_2_6_1	29	0	0	19,223	0,346
7_2_4_4	29	0	0	19,311	0,49
7_2_6_3	29	0	0	19,44	0,273

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_2_3_1	29	0	0	19,514	0,444
7_2_4_1	29	0	0	19,607	0,476
7_2_3_2	29	0	0	19,673	0,34
7_2_1_3	29	0	0	19,674	0,557
7_2_1_2	29	0	0	19,81	0,493
7_2_6_2	29	0	0	19,902	0,303
7_2_1_4	29	0	0	20,026	0,531
7_2_4_3	29	0	0	20,597	0,355
7_10_6_3	29	0	0	52,275	1,788
7_10_1_1	29	0	0	53,438	3,119
7_10_3_5	29	0	0	53,497	2,538
7_10_3_4	29	0	0	53,536	4,005
7_10_3_1	29	0	0	54,012	4,506
7_10_1_3	29	0	0	54,241	2,091
7_10_4_3	29	0	0	54,571	0,887
7_10_3_2	29	0	0	54,662	2,865
7_10_1_2	29	0	0	54,708	1,471
7_10_2_1	29	0	0	55,742	1,152
7_10_2_3	29	0	0	56,087	1,431
7_10_4_1	29	0	0	56,092	1,135
7_10_7_3	29	0	0	56,125	1,076
7_10_2_5	29	0	0	56,434	0,671
7_10_6_1	29	0	0	56,441	5,131
7_10_5_2	29	0	0	56,609	2,729
7_10_2_2	29	0	0	57,309	0,698
7_10_7_2	29	0	0	57,423	1,183
7_10_5_1	29	0	0	57,89	1,579
7_10_7_1	29	0	0	58,215	1,645
7_2_4_2	29	0	0	59,726	0,382
7_4_4_1	29	105	0	18,726	0,357
7_4_3_5	29	105	0	18,951	0,555
7_4_4_5	29	105	0	19,01	0,403
7_4_3_4	29	105	0	19,107	0,647
7_4_6_6	29	105	0	19,132	0,377

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7 4 4 3	29	105	0	19,158	0,381
7 4 7 1	29	105	0	19,265	0,368
7 4 5 5	29	105	0	19,34	0,476
7 4 7 4	29	105	0	19,353	0,404
7 4 5 4	29	105	0	19,422	0,44
7 4 6 4	29	105	0	19,441	0,437
7 4 2 5	29	105	0	19,61	0,622
7 4 4 2	29	105	0	19,635	0,421
7 4 1 1	29	105	0	19,688	0,598
7 4 3 1	29	105	0	19,692	0,668
7 4 5 1	29	105	0	19,701	0,428
7 4 3 3	29	105	0	19,711	0,568
7 4 6 2	29	105	0	19,717	0,35
7 4 6 3	29	105	0	19,772	0,448
7 4 1 2	29	105	0	19,809	0,472
7 4 1 5	29	105	0	19,856	0,758
7 4 5 3	29	105	0	19,988	0,493
7 4 7 3	29	105	0	20,017	0,358
7 4 4 4	29	105	0	20,036	0,467
7 4 7 5	29	105	0	20,072	0,449
7 4 7 6	29	105	0	20,102	0,408
7 4 1 4	29	105	0	20,127	0,494
7 4 2 3	29	105	0	20,134	0,451
7 4 2 6	29	105	0	20,177	0,684
7 4 2 2	29	105	0	20,179	1,044
7 4 2 4	29	105	0	20,337	0,578
7 4 3 2	29	105	0	20,417	0,755
7 4 7 2	29	105	0	20,474	0,425
7 4 5 2	29	105	0	20,568	0,388
7 12 4 4	29	105	0	55,512	2,257
7 12 3 4	29	105	0	56,128	1,982
7 12 7 6	29	105	0	56,305	1,467
7 12 2 2	29	105	0	56,678	2,664
7 12 4 5	29	105	0	56,71	2,518

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_12_1_3	29	105	0	57,472	5,719
7_12_4_2	29	105	0	57,822	1,532
7_12_5_3	29	105	0	57,941	3,504
7_12_6_4	29	105	0	58,007	2,762
7_12_7_4	29	105	0	58,028	2,596
7_12_2_3	29	105	0	58,072	4,111
7_12_7_5	29	105	0	58,189	2,241
7_12_4_3	29	105	0	58,315	1,399
7_12_1_1	29	105	0	58,35	3,509
7_12_1_4	29	105	0	58,531	5,122
7_12_6_5	29	105	0	58,582	2,913
7_12_7_1	29	105	0	58,711	3,547
7_12_3_3	29	105	0	58,952	1,325
7_12_6_3	29	105	0	58,971	2,254
7_12_3_5	29	105	0	58,976	0,673
7_12_2_1	29	105	0	59,028	5,577
7_12_7_2	29	105	0	59,592	5,046
7_12_3_2	29	105	0	59,641	1,046
7_12_2_4	29	105	0	59,882	2,592
7_12_6_2	29	105	0	59,996	2,711
7_12_5_4	29	105	0	60,087	3,149
7_12_1_2	29	105	0	60,215	3,188
7_12_5_1	29	105	0	60,653	4,663
7_12_3_1	29	105	0	61,027	1,624
7_12_7_3	29	105	0	61,426	3,008
7_8_1_4	29	105	0,5	19,742	0,543
7_16_6_1	29	105	0,5	20,004	0,279
7_16_5_5	29	105	0,5	20,057	0,319
7_8_2_3	29	105	0,5	20,31	0,362
7_16_7_3	29	105	0,5	20,455	0,375
7_8_2_2	29	105	0,5	20,459	0,31
7_16_4_5	29	105	0,5	20,517	0,316
7_8_1_2	29	105	0,5	20,523	0,597
7_16_4_1	29	105	0,5	20,596	0,459

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7 8 4 3	29	105	0,5	20,725	0,285
7 16 7 4	29	105	0,5	20,736	0,395
7 8 6 4	29	105	0,5	20,756	0,229
7 8 4 5	29	105	0,5	20,778	0,368
7 8 2 4	29	105	0,5	20,878	0,308
7 16 7 2	29	105	0,5	20,907	0,325
7 8 5 4	29	105	0,5	20,965	0,38
7 16 5 2	29	105	0,5	21,165	0,332
7 16 4 2	29	105	0,5	21,22	0,376
7 8 4 1	29	105	0,5	21,318	0,392
7 8 7 2	29	105	0,5	21,326	0,321
7 16 5 4	29	105	0,5	21,345	0,38
7 16 6 3	29	105	0,5	21,588	0,288
7 8 5 1	29	105	0,5	21,604	0,365
7 8 7 1	29	105	0,5	21,606	0,128
7 16 6 2	29	105	0,5	21,724	0,269
7 16 7 1	29	105	0,5	21,725	0,312
7 8 7 3	29	105	0,5	21,738	0,322
7 8 4 2	29	105	0,5	21,738	0,41
7 16 5 3	29	105	0,5	21,817	0,425
7 16 6 4	29	105	0,5	21,925	0,341
7 8 6 3	29	105	0,5	22,011	0,255
7 8 1 1	29	105	0,5	22,032	0,512
7 8 6 1	29	105	0,5	22,177	0,233
7 8 5 2	29	105	0,5	22,413	0,408
7 8 2 1	29	105	0,5	22,471	0,33
7 8 4 4	29	105	0,5	22,581	0,423
7 8 5 3	29	105	0,5	22,584	0,265
7 16 5 1	29	105	0,5	22,655	0,328
7 8 1 3	29	105	0,5	22,691	0,432
7 8 3 2	29	105	0,5	35,506	0,512
7 8 3 1	29	105	0,5	36,53	0,459
7 8 3 5	29	105	0,5	38,026	0,732
7 8 3 4	29	105	0,5	38,846	0,38

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	Salzkonzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	Mol/l	%	Nm/g
7_8_3_3	29	105	0,5	38,895	0,442
7_16_3_2	29	105	0,5	54,277	2,636
7_16_2_3	29	105	0,5	55,064	2,679
7_16_1_2	29	105	0,5	55,683	5,033
7_16_3_1	29	105	0,5	56,049	2,66
7_16_2_4	29	105	0,5	56,483	3,55
7_16_3_3	29	105	0,5	56,717	1,048
7_16_1_1	29	105	0,5	56,811	2,249
7_16_2_1	29	105	0,5	56,865	1,4
7_16_3_4	29	105	0,5	58,193	2,549
7_16_2_2	29	105	0,5	58,716	1,874
7_16_3_5	29	105	0,5	58,996	3,013
7_16_4_3	29	105	0,5	60,767	0,389
7_16_4_4	29	105	0,5	65,004	0,374
7_2_1_1	29	0	0	20,944	0,434

### Modellgüte IWWS

	IWWS
Condition Number	3,635
Versuchspunkte	469
R <sup>2</sup>	0,984
Q <sup>2</sup>	0,983
Model Validity	0,612
Reproducibility	0,984
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full Fax (2 levels)
Runs in Design	16
Center Points	3
Replicates	24



## Anhang 5

### Versuchsreihe Faserstoffmischung und Leitfähigkeit

#### Einzelwerte Entwässerung/Trockengehalte

Versuchsnummer	Zellstoffanteil	Aschegehalt	Leitfähigkeit	Pressdruck	Trockengehalt
	%	%	µS/cm	bar	%
17_1_1 17:03	15	32,80	2173	2,2	55,98
17_1_2 17:03	15	31,94	2173	2,2	51,92
17_1_3 17:03	15	32,11	2173	2,2	49,27
17_1_4 17:03	15	31,17	2173	2,2	49,65
17_1_5 17:03	15	29,58	2173	2,2	49,06
17_1_6 17:03	15	32,64	2173	2,2	49,07
17_1_7 17:03	15	32,37	2173	2,2	49,25
17_1_8 17:03	15	32,16	2173	2,2	48,83
17_3_1 17:03	15	31,95	2173	2,2	58,54
17_3_2 17:03	15	32,44	2173	2,2	58,14
17_3_3 17:03	15	33,10	2173	2,2	58,09
17_3_4 17:03	15	33,00	2173	2,2	56,89
17_3_5 17:03	15	33,27	2173	2,2	55,83
17_3_6 17:03	15	33,15	2173	2,2	57,78
17_3_7 17:03	15	32,21	2173	2,2	56,91
17_3_8 17:03	15	31,94	2173	2,2	56,56
17_3_9 17:03	15	31,42	2173	2,2	67,84
1_1 12:05	20	19,75	775	0,5	24,71
1_2 12:05	20	19,86	775	0,5	25,07
1_3 12:05	20	19,77	775	0,5	25,61
1_4 12:05	20	20,06	775	0,5	26,38
1_7 12:05	20	20,06	775	0,5	27,79
1_8 12:05	20	19,31	775	0,5	28,30
1_9 12:05	20	17,98	775	0,5	29,30
10_1_1 15:55	10	32,60	926	4	53,17
10_1_2 15:55	10	30,15	926	4	52,73
10_1_3 15:55	10	29,82	926	4	53,12
10_1_4 15:55	10	30,02	926	4	53,50
10_1_5 15:55	10	33,51	926	4	53,50
10_1_6 15:55	10	29,51	926	4	53,06

<b>Versuchsnummer</b>	<b>Zellstoffanteil</b>	<b>Aschegehalt</b>	<b>Leitfähigkeit</b>	<b>Pressdruck</b>	<b>Trockengehalt</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>µS/cm</b>	<b>bar</b>	<b>%</b>
10_1_7 15:55	10	31,14	926	4	53,90
10_1_8 15:55	10	29,40	926	4	54,78
10_1_9 15:55	10	32,93	926	4	55,95
13_1_1 14:33	10	22,79	2640	0,5	22,98
13_1_2 14:33	10	21,75	2640	0,5	24,72
13_1_3 14:33	10	24,48	2640	0,5	27,01
13_1_4 14:33	10	23,78	2640	0,5	27,39
13_1_5 14:33	10	23,77	2640	0,5	31,95
13_1_6 14:33	10	23,02	2640	0,5	35,32
13_1_7 14:33	10	24,15	2640	0,5	29,69
13_1_8 14:33	10	23,36	2640	0,5	38,46
13_1_9 14:33	10	23,57	2640	0,5	23,91
9_1_1 15:52	10	32,54	918	0,5	31,34
9_1_2 15:52	10	32,53	918	0,5	30,82
9_1_5 15:52	10	31,93	918	0,5	29,73
9_1_6 15:52	10	32,70	918	0,5	29,31
9_1_7 15:52	10	31,32	918	0,5	28,88
9_1_8 15:52	10	32,96	918	0,5	28,35
9_1_9 15:52	10	32,08	918	0,5	27,74
15_1_1 15:05	10	20,63	938	0,5	20,99
15_1_2 15:05	10	20,88	938	0,5	21,47
15_1_3 15:05	10	20,86	938	0,5	21,92
15_1_4 15:05	10	21,46	938	0,5	22,66
15_1_5 15:05	10	21,38	938	0,5	24,32
15_1_6 15:05	10	21,02	938	0,5	25,03
15_1_7 15:05	10	20,24	938	0,5	25,95
15_1_8 15:05	10	21,62	938	0,5	23,30
16_1_1 15:02	10	21,22	995	4	50,17
16_1_2 15:02	10	21,45	995	4	50,90
16_1_3 15:02	10	21,61	995	4	50,16
16_1_4 15:02	10	21,55	995	4	50,73
16_1_5 15:02	10	21,78	995	4	50,26
16_1_6 15:02	10	20,88	995	4	50,80
16_1_7 15:02	10	20,53	995	4	52,92

Versuchsnummer	Zellstoffanteil	Aschegehalt	Leitfähigkeit	Pressdruck	Trockengehalt
	%	%	$\mu\text{S/cm}$	bar	%
16_1_8 15:02	10	20,90	995	4	53,02
16_1_9 15:02	10	21,55	995	4	53,74
14_1_1 14:43	10	23,36	2640	4	53,57
14_1_4 14:43	10	23,94	2640	4	53,01
14_1_5 14:43	10	23,82	2640	4	53,81
14_1_6 14:43	10	23,84	2640	4	53,56
14_1_7 14:43	10	22,44	2640	4	54,81
14_1_8 14:43	10	23,23	2640	4	55,20
18_1_1 16:57	15	32,88	2183	4	54,35
18_1_2 16:57	15	32,85	2183	4	53,29
18_1_3 16:57	15	33,51	2183	4	51,03
18_1_4 16:57	15	33,26	2183	4	51,00
18_1_5 16:57	15	33,29	2183	4	51,34
18_1_6 16:57	15	33,38	2183	4	50,59
18_1_7 16:57	15	32,74	2183	4	49,59
18_1_8 16:57	15	32,28	2183	4	50,21
21_1_1 16:36	10	33,87	1768	4	54,42
21_1_2 16:36	10	33,34	1768	4	55,16
21_1_3 16:36	10	33,98	1768	4	53,52
21_1_4 16:36	10	34,13	1768	4	54,63
21_1_5 16:36	10	34,37	1768	4	55,09
21_1_6 16:36	10	34,07	1768	4	53,95
21_1_7 16:36	10	33,37	1768	4	55,19
21_1_8 16:36	10	33,93	1768	4	54,52
20_1_1 16:30	10	32,86	1695	0,5	22,20
20_1_2 16:30	10	32,77	1695	0,5	22,22
20_1_5 16:30	10	32,59	1695	0,5	24,22
20_1_6 16:30	10	32,96	1695	0,5	21,92
20_1_7 16:30	10	32,32	1695	0,5	26,43
20_1_8 16:30	10	31,97	1695	0,5	27,28
12_1_1 16:15	10	33,29	3260	4	54,40
12_1_2 16:15	10	33,14	3260	4	53,48
12_1_3 16:15	10	33,81	3260	4	53,03
12_1_4 16:15	10	33,72	3260	4	53,20

Versuchsnummer	Zellstoffanteil	Aschegehalt	Leitfähigkeit	Pressdruck	Trockengehalt
	%	%	µS/cm	bar	%
12_1_5 16:15	10	34,07	3260	4	53,02
12_1_6 16:15	10	33,02	3260	4	54,77
12_1_7 16:15	10	33,58	3260	4	54,02
12_1_8 16:15	10	33,16	3260	4	60,36
11_2_1 16:10	10	32,95	3220	0,5	30,13
11_2_2 16:10	10	33,16	3220	0,5	31,32
11_2_3 16:10	10	33,50	3220	0,5	29,39
11_2_4 16:10	10	33,60	3220	0,5	27,95
11_2_5 16:10	10	33,70	3220	0,5	26,58
11_2_6 16:10	10	34,30	3220	0,5	25,33
11_2_7 16:10	10	33,40	3220	0,5	25,15
11_2_8 16:10	10	33,74	3220	0,5	24,19
11_2_9 16:10	10	33,42	3220	0,5	23,92
4_1_1 12:40	20	20,91	2075	4	61,09
4_1_2 12:40	20	21,16	2075	4	58,30
4_1_5 12:40	20	21,04	2075	4	57,77
4_1_6 12:40	20	20,28	2075	4	60,07
4_1_7 12:40	20	20,38	2075	4	60,31
4_1_8 12:40	20	19,86	2075	4	57,55
4_1_9 12:40	20	19,95	2075	4	63,59
3_1_1 12:37	20	20,91	2126	0,5	28,95
3_1_2 12:37	20	21,10	2126	0,5	28,10
3_1_3 12:37	20	21,86	2126	0,5	26,84
3_1_4 12:37	20	21,93	2126	0,5	25,61
3_1_5 12:37	20	21,43	2126	0,5	24,32
3_1_6 12:37	20	21,44	2126	0,5	23,59
3_1_7 12:37	20	21,32	2126	0,5	23,59
3_1_8 12:37	20	21,32	2126	0,5	21,66
3_1_9 12:37	20	21,21	2126	0,5	22,22
2_1_1 12:10	20	20,18	767	4	56,12
2_1_2 12:10	20	20,41	767	4	56,00
2_1_3 12:10	20	19,67	767	4	54,29
2_1_4 12:10	20	20,05	767	4	58,21
2_1_5 12:10	20	20,12	767	4	56,05

Versuchsnummer	Zellstoffanteil	Aschegehalt	Leitfähigkeit	Pressdruck	Trockengehalt
	%	%	$\mu\text{S/cm}$	bar	%
2_1_6 12:10	20	20,19	767	4	56,80
2_1_7 12:10	20	20,13	767	4	57,46
2_1_8 12:10	20	20,16	767	4	58,92

### Modellgüte WRV

	Entwässerung/ Trockengehalt
Condition Number	5,029
Versuchspunkte	131
R <sup>2</sup>	0,973
Q <sup>2</sup>	0,971
Model Validity	0,549
Reproducibility	0,974
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full fac (2 levels)
Runs in Design	16
Center Points	3
Replicates	7

## Einzelwerte IWWS

Versuchsnummer	Zellstoffanteil	Aschegehalt	Leitfähigkeit	Pressdruck	IWWS
	%	%	µS/cm	bar	Nm/g
17_1_1 17:03	15	32,80	2173	2,2	2,10
17_1_2 17:03	15	31,94	2173	2,2	1,91
17_1_3 17:03	15	32,11	2173	2,2	1,84
17_1_4 17:03	15	31,17	2173	2,2	1,70
17_1_5 17:03	15	29,58	2173	2,2	1,85
17_1_6 17:03	15	32,64	2173	2,2	1,65
17_1_7 17:03	15	32,37	2173	2,2	1,72
17_1_8 17:03	15	32,16	2173	2,2	1,73
17_3_1 17:03	15	31,95	2173	2,2	5,15
17_3_2 17:03	15	32,44	2173	2,2	2,20
17_3_3 17:03	15	33,10	2173	2,2	2,16
17_3_4 17:03	15	33,00	2173	2,2	1,99
17_3_5 17:03	15	33,27	2173	2,2	2,09
17_3_6 17:03	15	33,15	2173	2,2	2,14
17_3_7 17:03	15	32,21	2173	2,2	2,04
17_3_8 17:03	15	31,94	2173	2,2	1,97
17_3_9 17:03	15	31,42	2173	2,2	3,61
1_1 12:05	20	19,75	775	0,5	0,71
1_2 12:05	20	19,86	775	0,5	0,72
1_3 12:05	20	19,77	775	0,5	0,77
1_4 12:05	20	20,06	775	0,5	0,79
1_5 12:05	20	20,47	775	0,5	0,89
1_8 12:05	20	19,31	775	0,5	0,95
1_9 12:05	20	17,98	775	0,5	1,00
10_1_1 15:55	10	32,60	926	4	1,90
10_1_2 15:55	10	30,15	926	4	1,82
10_1_3 15:55	10	29,82	926	4	2,00
10_1_4 15:55	10	30,02	926	4	2,04
10_1_5 15:55	10	33,51	926	4	2,02
10_1_6 15:55	10	29,51	926	4	1,98
10_1_7 15:55	10	31,14	926	4	1,89
10_1_8 15:55	10	29,40	926	4	2,07
10_1_9 15:55	10	32,93	926	4	2,12

<b>Versuchsnummer</b>	<b>Zellstoffanteil</b>	<b>Aschegehalt</b>	<b>Leitfähigkeit</b>	<b>Pressdruck</b>	<b>IWWS</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>µS/cm</b>	<b>bar</b>	<b>Nm/g</b>
13_1_1 14:33	10	22,79	2640	0,5	0,55
13_1_2 14:33	10	21,75	2640	0,5	0,66
13_1_3 14:33	10	24,48	2640	0,5	0,74
13_1_4 14:33	10	23,78	2640	0,5	0,79
13_1_5 14:33	10	23,77	2640	0,5	1,03
13_1_6 14:33	10	23,02	2640	0,5	1,15
13_1_7 14:33	10	24,15	2640	0,5	0,90
13_1_8 14:33	10	23,36	2640	0,5	1,14
13_1_9 14:33	10	23,57	2640	0,5	0,55
9_1_1 15:52	10	32,54	918	0,5	0,75
9_1_2 15:52	10	32,53	918	0,5	0,72
9_1_3 15:52	10	33,46	918	0,5	0,70
9_1_6 15:52	10	32,70	918	0,5	0,64
9_1_7 15:52	10	31,32	918	0,5	0,63
9_1_8 15:52	10	32,96	918	0,5	0,60
9_1_9 15:52	10	32,08	918	0,5	0,55
15_1_1 15:05	10	20,63	938	0,5	0,45
15_1_2 15:05	10	20,88	938	0,5	0,51
15_1_3 15:05	10	20,86	938	0,5	0,54
15_1_4 15:05	10	21,46	938	0,5	0,57
15_1_5 15:05	10	21,38	938	0,5	0,67
15_1_6 15:05	10	21,02	938	0,5	0,72
15_1_7 15:05	10	20,24	938	0,5	0,77
15_1_8 15:05	10	21,62	938	0,5	0,62
16_1_1 15:02	10	21,22	995	4	2,37
16_1_2 15:02	10	21,45	995	4	2,61
16_1_3 15:02	10	21,61	995	4	2,40
16_1_4 15:02	10	21,55	995	4	2,47
16_1_5 15:02	10	21,78	995	4	2,45
16_1_6 15:02	10	20,88	995	4	2,44
16_1_7 15:02	10	20,53	995	4	2,59
16_1_8 15:02	10	20,90	995	4	2,49
16_1_9 15:02	10	21,55	995	4	2,81
14_1_1 14:43	10	23,36	2640	4	2,26

<b>Versuchsnummer</b>	<b>Zellstoffanteil</b>	<b>Aschegehalt</b>	<b>Leitfähigkeit</b>	<b>Pressdruck</b>	<b>IWWS</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>µS/cm</b>	<b>bar</b>	<b>Nm/g</b>
14_1_2 14:43	10	23,20	2640	4	2,34
14_1_5 14:43	10	23,82	2640	4	2,42
14_1_6 14:43	10	23,84	2640	4	2,52
14_1_7 14:43	10	22,44	2640	4	2,65
14_1_8 14:43	10	23,23	2640	4	2,88
18_1_1 16:57	15	32,88	2183	4	2,17
18_1_2 16:57	15	32,85	2183	4	2,09
18_1_3 16:57	15	33,51	2183	4	2,06
18_1_4 16:57	15	33,26	2183	4	1,94
18_1_5 16:57	15	33,29	2183	4	2,04
18_1_6 16:57	15	33,38	2183	4	1,97
18_1_7 16:57	15	32,74	2183	4	1,54
18_1_8 16:57	15	32,28	2183	4	1,81
21_1_1 16:36	10	33,87	1768	4	2,00
21_1_2 16:36	10	33,34	1768	4	2,17
21_1_3 16:36	10	33,98	1768	4	1,67
21_1_4 16:36	10	34,13	1768	4	2,13
21_1_5 16:36	10	34,37	1768	4	1,85
21_1_6 16:36	10	34,07	1768	4	1,92
21_1_7 16:36	10	33,37	1768	4	2,00
21_1_8 16:36	10	33,93	1768	4	2,14
20_1_1 16:30	10	32,86	1695	0,5	0,28
20_1_2 16:30	10	32,77	1695	0,5	0,30
20_1_3 16:30	10	32,95	1695	0,5	0,30
20_1_6 16:30	10	32,96	1695	0,5	0,44
20_1_7 16:30	10	32,32	1695	0,5	0,46
20_1_8 16:30	10	31,97	1695	0,5	0,50
12_1_1 16:15	10	33,29	3260	4	1,94
12_1_2 16:15	10	33,14	3260	4	1,75
12_1_3 16:15	10	33,81	3260	4	1,92
12_1_4 16:15	10	33,72	3260	4	2,01
12_1_5 16:15	10	34,07	3260	4	2,10
12_1_6 16:15	10	33,02	3260	4	2,19
12_1_7 16:15	10	33,58	3260	4	2,11



<b>Versuchsnummer</b>	<b>Zellstoffanteil</b>	<b>Aschegehalt</b>	<b>Leitfähigkeit</b>	<b>Pressdruck</b>	<b>IWWS</b>
	<b>%</b>	<b>%</b>	<b>µS/cm</b>	<b>bar</b>	<b>Nm/g</b>
12_1_8 16:15	10	33,16	3260	4	2,63
11_2_1 16:10	10	32,95	3220	0,5	0,73
11_2_2 16:10	10	33,16	3220	0,5	0,74
11_2_3 16:10	10	33,50	3220	0,5	0,62
11_2_4 16:10	10	33,60	3220	0,5	0,57
11_2_5 16:10	10	33,70	3220	0,5	0,40
11_2_6 16:10	10	34,30	3220	0,5	0,39
11_2_7 16:10	10	33,40	3220	0,5	0,35
11_2_8 16:10	10	33,74	3220	0,5	0,36
11_2_9 16:10	10	33,42	3220	0,5	0,38
4_1_1 12:40	20	20,91	2075	4	4,31
4_1_2 12:40	20	21,16	2075	4	3,35
4_1_3 12:40	20	19,98	2075	4	4,22
4_1_6 12:40	20	20,28	2075	4	3,74
4_1_7 12:40	20	20,38	2075	4	3,49
4_1_8 12:40	20	19,86	2075	4	2,99
4_1_9 12:40	20	19,95	2075	4	3,32
3_1_1 12:37	20	20,91	2126	0,5	1,07
3_1_2 12:37	20	21,10	2126	0,5	0,99
3_1_3 12:37	20	21,86	2126	0,5	0,86
3_1_4 12:37	20	21,93	2126	0,5	0,79
3_1_5 12:37	20	21,43	2126	0,5	0,70
3_1_6 12:37	20	21,44	2126	0,5	0,66
3_1_7 12:37	20	21,32	2126	0,5	0,63
3_1_8 12:37	20	21,32	2126	0,5	0,55
3_1_9 12:37	20	21,21	2126	0,5	0,57
2_1_1 12:10	20	20,18	767	4	3,40
2_1_2 12:10	20	20,41	767	4	3,09
2_1_3 12:10	20	19,67	767	4	2,88
2_1_4 12:10	20	20,05	767	4	3,51
2_1_5 12:10	20	20,12	767	4	3,33
2_1_6 12:10	20	20,19	767	4	3,32
2_1_7 12:10	20	20,13	767	4	3,42
2_1_8 12:10	20	20,16	767	4	3,91

## Modellgüte IWWS

	<b>IWWS</b>
Condition Number	4,984
Versuchspunkte	128
R <sup>2</sup>	0,955
Q <sup>2</sup>	0,951
Model Validity	0,979
Reproducibility	0,941
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full fac (2levels)
Runs in Design	16
Center Points	3
Replicates	7

## Anhang 6

### Versuchsreihe Verhornung und Leitfähigkeit (CaCl<sub>2</sub>)

#### Einzelwerte WRV

Ver- suchs- nummer	Entwäs- serungs- wider- stand	Trock- nung	CaCl <sub>2</sub> Konzent- ration	WRV
	SR	°C	Mmol/l	%
7	16	0	0	140
17	16	0	0	142
7_1	16	0	0	143
17_1	16	0	0	142
3	29	0	0	183
11	29	0	0	182
11_1	29	0	0	184
3_1	29	0	0	181
4	17	105	0	105
15	17	105	0	107
4_1	17	105	0	105
15_1	17	105	0	105
8	29	105	0	142
14	29	105	0	140
8_1	29	105	0	142
14_1	29	105	0	141
2	19	20	5,39225	144
13	20	20	5,39225	145
13_1	20	20	5,39225	143
1	21	20	5,39225	144
6	16	0	10,7845	130
12	16	0	10,7845	129
6_1	16	0	10,7845	129
12_1	16	0	10,7845	128
18	28	0	10,7845	185
18_1	28	0	10,7845	183
19	28	0	10,7845	184
19_1	28	0	10,7845	183

Ver- suchs- nummer	Entwäs- serungs- wider- stand	Trock- nung	CaCl <sub>2</sub> Konzent- ration	WRV
	SR	°C	Mmol/l	%
10	17	105	10,7845	103
16	17	105	10,7845	105
10_1	17	105	10,7845	104
16_1	17	105	10,7845	108
5_1	29	105	10,7845	130
5	29	105	10,7845	128
9_1	29	105	10,7845	126
9	29	105	10,7845	128

### Modellgüte WRV

	WRV
Condition Number	3,853
Versuchspunkte	25
R <sup>2</sup>	0,998
Q <sup>2</sup>	0,987
Model Validity	0,357
Reproducibility	0,998
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full fac (2 levels)
Runs in Design	8
Center Points	2
Replicates	3

## Einzelwerte IWWS

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
8_6_1_4	16	0	10,7845	20,07	0,19
8_6_3_1	16	0	10,7845	20,65	0,15
8_6_3_2	16	0	10,7845	20,59	0,15
8_6_3_4	16	0	10,7845	21,26	0,21
8_6_3_5	16	0	10,7845	21,08	0,15
8_6_4_1	16	0	10,7845	21,82	0,14
8_6_4_2	16	0	10,7845	20,32	0,13
8_6_4_3	16	0	10,7845	20,35	0,14
8_10_1_1	17	105	10,7845	20,05	0,15
8_10_1_2	17	105	10,7845	20,15	0,13
8_10_1_3	17	105	10,7845	20,54	0,15
8_10_2_1	17	105	10,7845	19,49	0,12
8_10_2_2	17	105	10,7845	21,09	0,17
8_10_2_3	17	105	10,7845	19,84	0,13
8_10_2_4	17	105	10,7845	21,17	0,18
8_10_3_2	17	105	10,7845	20,91	0,12
8_10_3_3	17	105	10,7845	21,6	0,13
8_10_4_1	17	105	10,7845	21,62	0,14
8_10_4_3	17	105	10,7845	19,83	0,11
8_10_4_4	17	105	10,7845	20,33	0,12
8_18_1_1	28	0	10,7845	55,6	1,05
8_18_2_1	28	0	10,7845	55,91	1,09
8_18_2_2	28	0	10,7845	53,86	0,47
8_18_2_3	28	0	10,7845	53,82	0,69
8_18_3_1	28	0	10,7845	54,93	0,49
8_18_3_3	28	0	10,7845	56,83	0,26
8_18_3_4	28	0	10,7845	53,51	0,6
8_18_4_1	28	0	10,7845	56,38	0,28
8_18_4_3	28	0	10,7845	56,02	0,3
8_18_4_4	28	0	10,7845	55,09	0,44
8_5_1_1	29	105	10,7845	19,36	0,27
8_5_1_2	29	105	10,7845	19,26	0,23

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
8_5_1_3	29	105	10,7845	19,91	0,28
8_5_1_4	29	105	10,7845	18,84	0,25
8_5_2_1	29	105	10,7845	18,63	0,26
8_5_2_2	29	105	10,7845	21,69	0,38
8_5_2_3	29	105	10,7845	19,12	0,27
8_5_2_4	29	105	10,7845	20,41	0,29
8_5_3_1	29	105	10,7845	19,57	0,28
8_5_3_2	29	105	10,7845	19,57	0,3
8_5_3_4	29	105	10,7845	21,59	0,33
8_5_3_3	29	105	10,7845	21,36	0,36
8_5_4_1	29	105	10,7845	19,34	0,26
8_5_4_2	29	105	10,7845	19,5	0,3
8_5_4_3	29	105	10,7845	20,25	0,24
8_5_4_4	29	105	10,7845	20,92	0,35
8_19_1_1	28	0	10,7845	19,54	0,13
8_19_1_2	28	0	10,7845	21,05	0,12
8_19_1_3	28	0	10,7845	19,95	0,15
8_19_1_4	28	0	10,7845	19,88	0,13
8_19_2_2	28	0	10,7845	18,99	0,16
8_19_2_3	28	0	10,7845	19,15	0,11
8_19_2_4	28	0	10,7845	19,28	0,17
8_19_3_1	28	0	10,7845	19,89	0,17
8_19_3_2	28	0	10,7845	20,06	0,16
8_19_3_3	28	0	10,7845	20,68	0,11
8_19_3_4	28	0	10,7845	18,74	0,22
8_19_4_1	28	0	10,7845	19,02	0,15
8_19_4_2	28	0	10,7845	20,27	0,15
8_19_4_3	28	0	10,7845	20,91	0,19
8_19_4_4	28	0	10,7845	19,62	0,18
8_12_4_1	16	0	10,7845	59,75	0,66
8_12_3_1	16	0	10,7845	54	2,32
8_12_3_2	16	0	10,7845	58,15	2,41
8_12_3_3	16	0	10,7845	58,33	1,23

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
8_12_2_2	16	0	10,7845	54,48	1,34
8_12_2_3	16	0	10,7845	56,87	1,79
8_12_2_4	16	0	10,7845	58,63	2,68
8_12_3_4	16	0	10,7845	55,38	1,17
8_9_1_1	29	105	10,7845	53,27	0,72
8_9_1_2	29	105	10,7845	56,78	0,95
8_9_1_3	29	105	10,7845	54,05	0,52
8_9_1_4	29	105	10,7845	54,12	0,6
8_9_2_1	29	105	10,7845	56,41	0,57
8_9_2_2	29	105	10,7845	59,89	0,58
8_9_2_3	29	105	10,7845	58,66	0,8
8_9_2_4	29	105	10,7845	54,22	0,52
8_9_3_1	29	105	10,7845	55,84	0,36
8_9_3_2	29	105	10,7845	57,93	0,3
8_9_3_4	29	105	10,7845	59,62	0,32
8_9_4_1	29	105	10,7845	53,82	0,61
8_9_4_2	29	105	10,7845	57,53	0,61
8_9_4_3	29	105	10,7845	58,07	0,7
8_16_1_1	17	105	10,7845	59,01	0,44
8_16_1_3	17	105	10,7845	60,67	0,24
8_16_1_4	17	105	10,7845	57,84	0,39
8_16_2_1	17	105	10,7845	59,24	0,34
8_16_2_3	17	105	10,7845	58,76	0,69
8_16_2_4	17	105	10,7845	56,52	0,43
8_16_3_1	17	105	10,7845	57,84	0,5
8_16_3_3	17	105	10,7845	59,38	0,63
8_16_3_4	17	105	10,7845	58,41	0,39
8_16_4_2	17	105	10,7845	59,94	0,3
8_16_4_3	17	105	10,7845	58,5	0,18
8_2_1_1	19	20	5,39225	35,62	0,39
8_2_1_2	19	20	5,39225	34,07	0,37
8_2_1_3	19	20	5,39225	35,05	0,42
8_2_1_4	19	20	5,39225	34,72	0,52

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
8_2_2_1	19	20	5,39225	34,74	0,37
8_2_2_2	19	20	5,39225	34,41	0,41
8_2_2_3	19	20	5,39225	36,58	0,36
8_2_2_4	19	20	5,39225	37,96	0,28
8_2_3_1	19	20	5,39225	36,79	0,41
8_2_3_3	19	20	5,39225	35,65	0,44
8_2_3_4	19	20	5,39225	35,05	0,27
8_2_4_1	19	20	5,39225	35,27	0,22
8_2_4_3	19	20	5,39225	34,83	0,47
8_2_4_4	19	20	5,39225	34,14	0,86
8_13_1_2	20	20	5,39225	35,14	0,67
8_13_1_4	20	20	5,39225	36,32	0,38
8_13_2_1	20	20	5,39225	34,89	0,56
8_13_2_2	20	20	5,39225	35,65	0,54
8_13_2_4	20	20	5,39225	37,21	0,57
8_13_3_1	20	20	5,39225	35,85	0,56
8_13_3_2	20	20	5,39225	35,13	0,47
8_13_3_3	20	20	5,39225	36,51	0,55
8_13_3_4	20	20	5,39225	36,06	0,75
8_13_4_2	20	20	5,39225	33,6	0,7
8_13_4_3	20	20	5,39225	34,74	0,64
8_13_4_4	20	20	5,39225	37,78	0,75
8_1_1_1	21	20	5,39225	37,31	1,51
8_1_1_2	21	20	5,39225	35,69	1,37
8_1_1_4	21	20	5,39225	34,75	1,32
8_1_3_3	21	20	5,39225	36,93	0,57
8_1_3_4	21	20	5,39225	37,16	0,73
8_1_4_1	21	20	5,39225	36,37	0,62
8_1_4_2	21	20	5,39225	36,11	0,81
8_1_4_3	21	20	5,39225	37,72	1,62
8_1_4_4	21	20	5,39225	36,28	0,73
7_1_1_1	16	0	0	20,6	0,36
7_1_1_2	16	0	0	20,76	0,26



Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
7_1_1_3	16	0	0	20,47	0,32
7_1_1_4	16	0	0	19,54	0,33
7_1_1_5	16	0	0	19,28	0,27
7_1_2_1	16	0	0	20,62	0,24
7_1_2_2	16	0	0	19,66	0,35
7_1_2_3	16	0	0	20,53	0,31
7_1_2_4	16	0	0	19,57	0,32
7_1_3_1	16	0	0	20,95	0,38
7_1_3_2	16	0	0	20,57	0,38
7_1_3_3	16	0	0	20,24	0,4
7_1_3_4	16	0	0	21,39	0,39
7_1_3_5	16	0	0	20,25	0,37
7_1_4_1	16	0	0	20,5	0,45
7_1_4_3	16	0	0	19,72	0,39
7_1_4_4	16	0	0	20,63	0,28
7_1_4_5	16	0	0	20,64	0,36
7_10_1_2	29	0	0	54,71	1,47
7_10_1_3	29	0	0	54,24	2,09
7_10_2_1	29	0	0	55,74	1,15
7_10_2_3	29	0	0	56,09	1,43
7_10_2_5	29	0	0	56,43	0,67
7_10_3_2	29	0	0	54,66	2,86
7_10_3_3	29	0	0	54,92	1,32
7_10_3_5	29	0	0	53,5	2,54
7_10_4_1	29	0	0	56,09	1,14
7_10_4_2	29	0	0	55,04	0,86
7_10_4_3	29	0	0	54,57	0,89
7_10_5_1	29	0	0	57,89	1,58
7_10_5_2	29	0	0	56,61	2,73
7_10_6_3	29	0	0	52,27	1,79
7_10_7_1	29	0	0	58,22	1,64
7_10_7_2	29	0	0	57,42	1,18
7_10_7_3	29	0	0	56,13	1,08

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
7_11_1_1	17	105	0	58,42	2,83
7_11_1_2	17	105	0	58,34	2,56
7_11_1_3	17	105	0	58,24	1,91
7_11_1_5	17	105	0	58,53	2,04
7_11_2_1	17	105	0	58,45	0,98
7_11_2_3	17	105	0	59,45	1,3
7_11_2_4	17	105	0	55,25	2,17
7_11_3_1	17	105	0	56,26	1,32
7_11_3_3	17	105	0	57,42	2,18
7_11_3_4	17	105	0	58,61	1,77
7_11_3_5	17	105	0	56,77	2,11
7_11_5_1	17	105	0	56,57	2,38
7_11_5_3	17	105	0	56,36	1,67
7_11_5_3	17	105	0	59,68	2,25
7_11_5_4	17	105	0	56,61	2,84
7_11_6_1	17	105	0	55,49	1,47
7_11_6_2	17	105	0	56,08	1,31
7_11_6_3	17	105	0	56,74	1,69
7_11_6_4	17	105	0	56,66	0,53
7_11_7_2	17	105	0	57,55	1,52
7_11_7_3	17	105	0	55,71	0,92
7_11_7_4	17	105	0	58,49	1,27
7_11_7_5	17	105	0	55,87	1,48
7_12_1_1	29	105	0	58,35	3,51
7_12_1_2	29	105	0	60,22	3,19
7_12_1_3	29	105	0	57,47	5,72
7_12_1_4	29	105	0	58,53	5,12
7_12_1_5	29	105	0	59,8	4,78
7_12_2_1	29	105	0	59,03	5,58
7_12_2_2	29	105	0	56,68	2,66
7_12_2_3	29	105	0	58,07	4,11
7_12_2_4	29	105	0	59,88	2,59
7_12_5_2	29	105	0	59,75	2,34

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
7_12_5_3	29	105	0	57,94	3,5
7_12_5_4	29	105	0	60,09	3,15
7_12_6_4	29	105	0	58,01	2,76
7_12_6_5	29	105	0	58,58	2,91
7_12_7_1	29	105	0	58,71	3,55
7_12_7_2	29	105	0	59,59	5,05
7_12_7_4	29	105	0	58,03	2,6
7_12_7_5	29	105	0	58,19	2,24
7_2_1_1	29	0	0	20,94	0,43
7_2_1_2	29	0	0	19,81	0,49
7_2_1_3	29	0	0	19,67	0,56
7_2_1_4	29	0	0	20,03	0,53
7_2_3_1	29	0	0	19,51	0,44
7_2_3_2	29	0	0	19,67	0,34
7_2_4_1	29	0	0	19,61	0,48
7_2_4_3	29	0	0	20,6	0,35
7_2_4_4	29	0	0	19,31	0,49
7_2_6_1	29	0	0	19,22	0,35
7_2_6_2	29	0	0	19,9	0,3
7_2_6_3	29	0	0	19,44	0,27
7_4_1_1	29	105	0	19,69	0,6
7_4_1_2	29	105	0	19,81	0,47
7_4_1_3	29	105	0	19,6	0,51
7_4_1_4	29	105	0	20,13	0,49
7_4_1_5	29	105	0	19,86	0,76
7_4_2_3	29	105	0	20,13	0,45
7_4_2_4	29	105	0	20,34	0,58
7_4_2_5	29	105	0	19,61	0,62
7_4_2_6	29	105	0	20,18	0,68
7_4_3_1	29	105	0	19,69	0,67
7_4_3_2	29	105	0	20,42	0,75
7_4_3_3	29	105	0	19,71	0,57
7_4_3_4	29	105	0	19,11	0,65

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
7_4_3_5	29	105	0	18,95	0,55
7_4_4_1	29	105	0	18,73	0,36
7_4_4_2	29	105	0	19,64	0,42
7_4_4_3	29	105	0	19,16	0,38
7_4_4_4	29	105	0	20,04	0,47
7_4_4_5	29	105	0	19,01	0,4
7_4_4_6	29	105	0	19,46	0,36
7_4_5_1	29	105	0	19,7	0,43
7_4_5_2	29	105	0	20,57	0,39
7_4_5_3	29	105	0	19,99	0,49
7_4_5_4	29	105	0	19,42	0,44
7_4_5_5	29	105	0	19,34	0,48
7_4_6_1	29	105	0	20,81	0,38
7_4_6_2	29	105	0	19,72	0,35
7_4_6_3	29	105	0	19,77	0,45
7_4_6_4	29	105	0	19,44	0,44
7_4_6_5	29	105	0	20,62	0,46
7_4_6_6	29	105	0	19,13	0,38
7_4_7_1	29	105	0	19,26	0,37
7_4_7_2	29	105	0	20,47	0,43
7_4_7_3	29	105	0	20,02	0,36
7_4_7_4	29	105	0	19,35	0,4
7_4_7_5	29	105	0	20,07	0,45
7_4_7_6	29	105	0	20,1	0,41
7_9_1_2	16	0	0	56,4	1,7
7_9_1_5	16	0	0	58,35	1,83
7_9_2_1	16	0	0	55,59	2,15
7_9_2_2	16	0	0	56,32	1,51
7_9_2_3	16	0	0	57,33	2,98
7_9_3_1	16	0	0	59,31	1,63
7_9_3_4	16	0	0	58,76	0,79
7_9_4_1	16	0	0	57,35	1,37

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
7_9_4_2	16	0	0	60,5	1,66
7_9_4_5	16	0	0	59,18	0,92
7_9_5_1	16	0	0	57,9	1,76
7_9_5_2	16	0	0	58,48	1,89
7_9_5_3	16	0	0	59,08	0,92
7_9_5_4	16	0	0	55,99	1,8
7_9_6_1	16	0	0	57,11	1,67
7_9_6_4	16	0	0	58,45	0,92
V7_1_5_1	16	0	0	20,87	0,25
V7_1_5_2	16	0	0	21,64	0,24
V7_1_5_3	16	0	0	20,15	0,29
V7_1_5_4	16	0	0	20,8	0,22
V7_1_6_1	16	0	0	20,94	0,33
V7_1_6_2	16	0	0	20,96	0,29
V7_1_6_3	16	0	0	20,41	0,28
V7_1_6_4	16	0	0	20,57	0,3
V7_1_7_1	16	0	0	20,51	0,21
V7_1_7_2	16	0	0	20,5	0,27
V7_1_7_3	16	0	0	20,93	0,27
V7_1_7_4	16	0	0	20,68	0,29
V7_1_8_1	16	0	0	19,95	0,22
V7_1_8_2	16	0	0	20,34	0,24
V7_1_8_3	16	0	0	20,76	0,21
V7_1_8_4	16	0	0	19,94	0,2
V7_3_1_2	17	105	0	21,01	0,27
V7_3_1_3	17	105	0	20,82	0,25
V7_3_1_4	17	105	0	20,5	0,26
V7_3_1_5	17	105	0	20,31	0,19
V7_3_2_1	17	105	0	20,99	0,25
V7_3_2_2	17	105	0	20,91	0,22
V7_3_2_3	17	105	0	20,72	0,26
V7_3_3_1	17	105	0	20,93	0,22
V7_3_3_2	17	105	0	21,32	0,2

Versuchsnummer	Entwässerungswiderstand	Trocknung	CaCl <sub>2</sub> Konzentration	Trockengehalt	IWWS
	SR	°C	mmol/l	%	Nm/g
V7_3_3_3	17	105	0	21,53	0,31
V7_3_3_4	17	105	0	20,67	0,3
V7_3_3_5	17	105	0	19,98	0,26
V7_3_4_1	17	105	0	21,18	0,18
V7_3_4_2	17	105	0	20,63	0,25
V7_3_4_4	17	105	0	20,7	0,2
V7_3_5_1	17	105	0	21,07	0,2
V7_3_5_2	17	105	0	20,65	0,22
V7_3_5_3	17	105	0	21,09	0,22
V7_3_5_4	17	105	0	20,43	0,24
V7_3_6_1	17	105	0	21,12	0,23
V7_3_6_2	17	105	0	20,7	0,24
V7_3_6_3	17	105	0	21,07	0,25
V7_3_6_4	17	105	0	20,48	0,25
V7_3_7_1	17	105	0	19,93	0,17
V7_3_7_2	17	105	0	20,64	0,2
V7_3_7_3	17	105	0	20,08	0,17
V7_3_7_4	17	105	0	20,19	0,16
V7_9_7_1	16	0	0	53,33	1,38
V7_9_7_2	16	0	0	54,5	1,28
V7_9_7_3	16	0	0	54,42	1,99
V7_9_7_4	16	0	0	55,84	1,94
V7_9_8_2	16	0	0	56,7	2,27
V7_9_8_3	16	0	0	56,79	2,34

## Modellgüte IWWS

	<b>IWWS</b>
Condition Number	3,225
Versuchspunkte	227
R <sup>2</sup>	0,969
Q <sup>2</sup>	0,967
Model Validity	0,401
Reproducibility	0,968
Conf. Lev.	0,95
Objective	Screening
Kind of Model	MLR
Process Model	Interaction
Design	Full fac (2 levels)
Runs in Design	16
Center Points	7
Replicates	13