



INFOR-Projekt Nr. 173

**Neue Faserbindungsmechanismen für umformbare
Produkte**

Schlussbericht

Mai 2015

Papiertechnische Stiftung – PTS
Heidenau

Dr. Frank Miletzky

Projektleiter:
Dr. Nikita Polikarpov

Abschlussbericht INFOR 173

Neue Faserbindungsmechanismen für umformbare Produkte

Nikita Polikarpov

Heidenau, 07. Mai 2015

Projektbegleiter:	Das Forschungsprojekt wurde durch das Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP), Bonn gefördert
■ Jens Becker / Sappi Fine Paper Europe – Sappi Alfeld	
■ Dr. Emanuele Martorana / Schoeller Technocell GmbH & Co. KG	
■ Dr. Detlef Rhodius / Heinr. Aug. Schoeller Söhne GmbH & Co. KG	
■ Dr. Matthias Schulte / Papierfabrik August Koehler SE	
■ Dr. Bernd Seger / Glatfelter Gernsbach GmbH	

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Ausgangssituation	4
3	Vorgehensweise	7
3.1	Arbeitsplan	7
3.2	Faserstoff-, Kunststoff- und Chemikalienauswahl	8
3.3	Geräte	10
3.4	Verfahren	11
3.4.1	Faserstoffabbau im Extruder	11
3.4.2	AKD-Modifizierung vom Faserstoff.....	13
3.4.3	Erzeugung von Celluloseacetat.....	15
3.4.4	Erzeugung von Cellulosepalmitaten.....	16
3.4.5	Compoundierung von cellulosischen Faserstoff mit Kunststoffen	17
3.4.6	Compoundierung von cellulosischen Faserstoff mit acetylierten Fasern	18
3.4.7	Weitere Methoden.....	18
3.5	Messverfahren	19
4	Ergebnisse	23
4.1	Thermo-mechanischer Abbau von Faserstoffen im Extruder	23
4.2	Fasermodifizierung mit Alkylketendimeren im Knetter und im Extruder	26
4.3	Fasermodifizierung mittels Reaktiv-Extrusion (Acetylierung)	30
4.3.1	Substitutionsgrad und Faserabbau	30
4.3.2	Thermoplastische Eigenschaften	34
4.3.3	Verhalten gegenüber Wasser und Feuchte	36
4.4	Erzeugung von Cellulosepalmitaten	39
4.4.1	Substitutionsgrad und Faserabbau	39
4.5	Compoundierung von cellulosischen und Kunststofffasern im Extruder	41
4.5.1	Compoundierung mit Stärkepalmitat.....	41
4.5.2	Compoundierung mit Polyethylen und Polypropylen	42
4.5.3	Compoundierung mit acetylierten Fasern	45
4.5.4	Anmerkungen und Fazit.....	46
5	Zusammenfassung	47
6	Literaturverzeichnis	48

1 Zusammenfassung

Projektziel	Ziel des Forschungsprojektes war es, temperaturabhängige Bindungsmechanismen im Papier über eine oberflächennahe Fasermodifikation mit thermoplastischen Additiven oder einer heterogenen Fasermodifikation unter Nutzung von Extruder- und Compoundiertechnologien aufzubauen. Damit sollte überprüft werden, ob dieser Weg es ermöglicht, die thermoplastische Umformbarkeit und die Dimensionsstabilität des Werkstoffs Papier signifikant zu verbessern.
Lösungsweg	Es wurde untersucht, unter welchen verfahrenstechnischen Bedingungen lokal thermoplastische Additive in einem Extruder an die Faserwand angelagert werden können. Außerdem wurde in einem Screening versucht zu ermitteln, unter welchen Bedingungen heterogene lösemittelfreie bzw. lösemittelarme Cellulosemodifikationen in einem Extruder bzw. in einem Knetzer vorgenommen werden können, und wie diese für die Papierherstellung für thermoplastische Faserstoffe nutzbar sind. Es wurden die Auswirkungen solcher Modifikationen auf die Faserstruktur, die Blattbildung, die Faser-Faser-Bindung und die Wechselwirkung mit anderen Additiven in Hinblick auf die Papiereigenschaften bewertet.
Schlussfolgerungen	Die Veresterung von NBSK-Faserstoff mit Essigsäureanhydrid bzw. mit Palmitinsäurechlorid und die Compoundierung von NBSK-Faserstoff mit thermoplastischen Kunststoffen (Polyethylen und Polypropylen) sowie mit thermoplastischen acetylierten cellulosischen Fasern führte zur Bildung einer thermoplastischen Grenze zwischen den Fasern in davon hergestellten Papieren. Dank dieser thermoplastischen Grenze weisen die Papiere thermoplastische Eigenschaften (Erweichungs- bzw. Glasübergangstemperatur) im Bereich von 150 bis 200 °C auf. Die Laborblätter aus acetylierten Faserstoffen weisen daneben geringere Feuchtigkeitsaufnahmewerte und eine hohe Dimensionsstabilität auf. Eine Übertragung der Ergebnisse auf die Herstellung von Formkörpern sollte in weiteren Projekten verfolgt werden.
Förderung & Danksagung	Das Projekt wurde gefördert durch das Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP. Ein besonderer Dank gilt den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses PBA (in alphabetischer Reihenfolge) • Jens Becker / Sappi Fine Paper Europe – Sappi Alfeld • Dr. Emanuele Martorana / Schoeller Technocell GmbH & Co. KG • Dr. Detlef Rhodius / Heinr. Aug. Schoeller Söhne GmbH & Co. KG • Dr. Matthias Schulte / Papierfabrik August Koehler SE • Dr. Bernd Seger / Glatfelter Gernsbach GmbH für die Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Hinweise während der Projektbearbeitung.

2 Ausgangssituation

Umformbarkeit von Papierprodukten

Die derzeitige ökologische, technologische und ökonomische Situation unterstreicht die Nachfrage nach papierbasierten Materialien, die sich durch eine mehrdimensionale Umformbarkeit auszeichnen. Zielmärkte für formbare Papiere können hier der Einsatz als konstruktive Elemente, gezogener Karton oder flexible Verpackungen sein.

Die sich über das ineinander Diffundieren von Molekülketten und die sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen einstellenden Papiereigenschaften ermöglichen aber kein Gleiten und Verschieben von Molekülketten und das Fertigen eines formstabiles Bauteils. Im Gegenteil, Papiere die gezogen wurden, weisen eine äußerst geringe Formstabilität auf. Ursache hierfür ist in den derzeit angewandten Möglichkeiten zur Verbesserung der Dehnfähigkeit von Papier und Karton zu suchen. All diese Verfahren mittels HC-Refining, Nasspressen oder geringe Schrumpfungsbegrenzung in der Trocknung versuchen das Dehnungspotenzial des Papier über eine axiale Stauchung der Einzelfaser zu steuern (dehnungsfähige Fasern liefern dehnungsfähiges Papier) [1], die gleichzeitig zu einer verringerten Dimensionsstabilität führen. Selbst der Clupak Prozess, der eine Dehnung bis 87% erreichen kann, arbeitet nach diesem Prinzip [1, 2].

Eine potenzielle Lösung, die Umformbarkeit von Papier zu gewährleisten, ist cellulosische Fasern so zu modifizieren, dass sie die thermoplastischen Eigenschaften ähnlich wie bei Metall oder Kunststoffen aufweisen.

Papier und thermoplastisches Verhalten

Eine thermoplastische Umformbarkeit von Papieren in formstabile Bauteile ist derzeit nicht gegeben. Dies hängt damit zusammen, dass die einzelnen cellulosischen Fasern im Papier mittels Wasserstoffbrücken- und ionischen Bindungen gebunden sind. Solche chemischen Wechselwirkungen ermöglichen nicht die Verschiebung von Molekülketten durch thermische Prozesse. Im Gegenteil dazu können herkömmliche Thermoplaste sich bei Einwirkung von Wärme verformen, da Kohlenstoffketten mittels schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen vorhanden sind.

Thermoplastische Faserbindungseigenschaften lassen sich über den Einsatz wässrigen Dispersionen im Wet End erreichen [3]. Allerdings ist zur vollen Entfaltung das Aufschmelzen der Dispersion notwendig, damit das Polymer über die gesamte Faser spreitet.

Eine weitere Möglichkeit, thermoplastische Eigenschaften bei Papierprodukten zu erzielen, ist eine chemische Modifizierung von Faserstoffen. Durch eine spezielle chemische Modifizierung können Wasserstoffbrücken und ionische Wechselwirkungen zwischen Fasern durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen ersetzt werden, wodurch thermoplastische Eigenschaften von Papier und Karton erreicht werden konnten. Grundsätzlich eignen sich auch Celluloseester oder -ether, um eine temperaturinduzierte Verformbarkeit von Papieren zu ermöglichen. Am geeignetsten zur Steuerung dieser Eigenschaften erweisen sich Cellulosederivate mit langkettigen Substituenten [4, 5]. Sie weisen Glastemperaturen zwischen 85-140 °C und vergleichsweise geringe Schmelztemperaturen ab 120 °C auf. Diese Modifizierungen sind auch unter Erhaltung der initialen Faserstruktur möglich. Der Vorteil ist, dass eine über die Faseroberfläche gleichmäßige Modifikation stattfindet, die ein zusätzliches Aufschmelzen des Polymers nicht mehr notwendig macht und nahezu transparente Produkte erzielt werden.

Reaktive Extrusion

Um solche Modifizierungsverfahren technisch und marktrelevant zu gestalten, sollten sie unter lösemittelarmen bzw. lösemittelfreien Bedingungen durchgeführt werden. Dies könnte mittels reaktiver Extrusion erreicht werden.

Bei der reaktiven Extrusion laufen chemische Reaktionen von zwei oder mehreren Komponenten im Extruder ab. 2012 veröffentlichte P. Bhandari die Modifizierung von Polysacchariden durch reaktive Extrusion. Dabei modifizierte Bhandari Stärke und acetylierte Cellulose mit Iod. [6]

Trotz der voran schreitenden Technik mittels chemischer Reaktion im Extruder muss man einige Einschränkungen und Voraussetzungen beachten. Die Verweilzeit im Extruder ist mit einigen Minuten relativ kurz. Daher muss gewährleistet sein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch ist, dass ein ausreichender Umsatz erzielt werden kann. Weiterhin darf die chemische Reaktion nicht stark exotherm sein, da sonst die Reaktionswärme nicht schnell genug abgeführt werden kann. Um eine gute Durchmischung der verschiedenen Komponenten zu erzeugen, findet die chemische Reaktion dabei unter ständigem Kneten und Mischen durch meist gleichläufig kämmende Doppelschneckenextruder statt. Durch den modularen Aufbau der Schneckenwelle können sogenannte Knet- und Mixelemente eingesetzt werden.

Extruder

Der Extruder ist eine Verarbeitungsmaschine, die kontinuierlich flüssige bis feste Stoffe aufnimmt und geformt durch eine Öffnung auspresst. Die größte technische Bedeutung hat die Extrusion in der Kunststoffindustrie wobei Halbzeuge wie Rohre, Schläuche und Folien hergestellt werden. Außerdem wird die Extrusionstechnik in der chemischen Industrie und in der Nahrungsmittelindustrie zum Dosieren, Fördern und für chemische Reaktionen benutzt.

Anhand der Schnecken unterscheiden sich Einschnecken-, Doppelschnecken- und Mehrschneckenextruder. Bei Doppelschneckenextrudern unterscheidet man zwischen gegenläufigen und gleichläufigen Doppelschnecken. Gegenläufig kämmende Doppelschneckenextruder werden oft als Schmelzextruder verwendet und transportieren die Extrusionsmasse in Förderrichtung (Zwangsförderung). Während gleichläufig kämmende Doppelschneckenextruder keine Zwangsförderung aufweisen, da sie keine geschlossenen Förderkammern besitzen und somit als Aufbereitungsextruder dienen.

Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der Polymere vom flüssigen oder gummielastischen, flexiblen Zustand in den glasigen oder hartelastischen, spröden Zustand übergehen, sie wird daher auch eine Erweichungstemperatur genannt.

Die Glasübergangstemperatur hängt im Wesentlichen von der Struktur der Polymere ab, wobei sich hier verschiedene Faktoren unterscheiden lassen [7]:

- Flexibilität der Hauptkette

Ein Kunststoff hat eine niedrige Glasübergangstemperatur, wenn sich die Molekülketten schon bei geringen Temperaturen so gut bewegen können, dass der Kunststoff flexibel und elastisch ist. Das funktioniert umso besser, je flexibler die Ketten sind.

- Seitenketten als Widerhaken

Auch die Seitenketten, die an der Hauptkette hängen, beeinflussen die Glasübergangstemperatur. Sind die Ketten glatt und ohne Seitengruppen, können sie leichter aneinander vorbeigleiten und sich besser bewegen, die Glasübergangs-

temperatur ist niedrig. Hängen Seitenketten an der Hauptkette, so verhaken sich die einzelnen Molekülketten leichter, außerdem ist es für die Hauptkette schwieriger, sich zu bewegen, wenn das Gewicht der Seitengruppen mitbewegt werden muss. Die Glasübergangstemperatur liegt deutlich höher. Es hängt von der Art und Anzahl der Seitenketten ab, wie groß der Einfluss auf die Glasübergangstemperatur ist.

- Seitenketten als Abstandhalter

Seitengruppen können die Glasübergangstemperatur jedoch auch senken. Je weiter die Molekülketten auseinander sind, desto mehr leeren Raum gibt es im Kunststoff. Desto leichter können sich die Ketten bewegen, die Glasübergangstemperatur wird niedriger. Mehr Abstand zwischen den einzelnen Ketten kann man durch Zugabe von Weichmachern erhalten. Das sind kleine Moleküle, die sich zwischen die Ketten lagern und sie so auf Abstand halten. Einen ähnlichen Effekt können aber auch die Seitenketten der Kunststoffmoleküle haben. Je länger die Seitenketten werden, desto niedriger wird die Glasübergangstemperatur [8].

3 Vorgehensweise

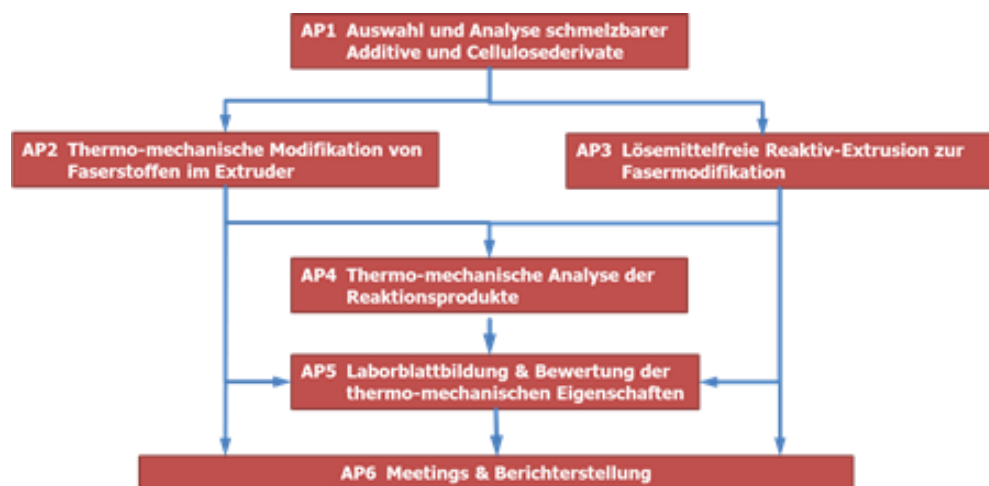
3.1 Arbeitsplan

Lösungsweg

Es wurde untersucht, unter welchen verfahrenstechnischen Bedingungen lokal thermoplastische Additive in einem Extruder bzw. in einem Knetter an die Faserwand angelagert werden können. Außerdem wurde in einem Screening versucht zu bestimmen, unter welchen Bedingungen heterogene lösemittelfreie Cellulosemodifikationen in einem Extruder vorgenommen werden können, und wie diese für die Papierherstellung nutzbar ist.

Es wurden die Auswirkungen solcher Modifikationen auf die Faserstruktur, die Bahnbildung, die Faser-Faser-Bindung und die Wechselwirkung mit anderen Additiven in Hinblick auf die Papiereigenschaften bewertet.

Abbildung 1.
Übersicht
Arbeitspakete



AP1 – Auswahl und Analyse schmelzbarer Additive und Cellulosederivate

Im AP1 wurde eine Literaturrecherche vorgenommen anhand derer schmelzbare Additive und Cellulosederivate hinsichtlich ihrer Eignungsfähigkeit zum Einsatz in der Papiererzeugung für weitere Untersuchungen ausgewählt wurden. Diese Stoffe wurden beschafft und mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) und dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) charakterisiert, um das thermo-mechanische Verhalten und den Abbau zu beschreiben.

AP2 – Thermo-mechanische Modifikation von Faserstoffen im Extruder

Im AP2 wurde das Abbauverhalten von Zellstoffen in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder im Pilotmaßstab untersucht. Die Faserstoffe wurden hinsichtlich der erhaltenen Faserstruktur mittels FiberLab und Mikroskopie analysiert. Anschließend werden Prozessfenster ermittelt mit denen unterschiedliche thermoplastische Additive mit den Faserstoffen compoundingiert werden können.

AP3 – Lösemittelfreie Reaktiv-Extrusion zur Fasermodifikationen

Im AP3 wurden ausgewählte weitestgehend lösemittelfreie heterogene Reaktionen untersucht, ob diese grundsätzlich dafür geeignet sind, um Faserstoffe für die Papiererzeugung aufzubereiten. Dazu wurden zum einen Reaktionen die eine direkte Derivatisierung ermöglichen in Betracht gezogen und Reaktionen, die eine Anbindung von anderen Polysacchariden oder Hilfsstoffen erlauben.

**AP4 – Thermo-
mechanische
Analyse
Reaktionsproduk-
ten**

Die in AP3 erzeugten Compounds wurden im AP4 auf deren thermo-mechanischen Eigenschaften mittels DMA und DSC geprüft, Außerdem wurden Randwinkel ausgewählter Proben bestimmt.

**AP5 –
Laborblattbildung
& Bewertung
der thermo-
mechanischen
Eigenschaften**

Im Rahmen von Laborblattbildungen im AP4 wurden die modifizierten Faserstoffe und Mischungen mit herkömmlichen Faserstoffen untersucht. Es wurde herausgefunden, wie sich die Faserstoffe hinsichtlich Entwässerung, Formation und Trocknung verhalten. Außerdem wurden mögliche Nachbehandlungsschritte, wie z.B. Heißpressen und deren Wirkung untersucht. Ziel war, Prozessfenster für Umformungsprozesse oder auch Heißsiegelung festzulegen.

**AP6 –
Berichterstellung**

Das AP6 fasst alle Arbeiten und Ergebnisse in einem Bericht zusammen, der den Projektbegleitern zur Begutachtung nach Abschluss der Arbeiten vorgelegt wird.

3.2 Faserstoff-, Kunststoff- und Chemikalienauswahl**Faserstoff**

Ein NBSK-Zellstoff wurde im Projekt verwendet. Seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.
Eigenschaften des
verwendeten
Faserstoffs

Parameter	Werte
Mittlere Faserlänge L(l) [mm]	2,00
Fibrillierung [%]	1,63
Feinstoffgehalt fines (n) [%]	31,72
Wasserrückhaltevermögen [g/g]	0,99
Entwässerungswiderstand [SR]	15

Kunststoffe

In Rahmen des Projektes wurden folgende thermoplastischen Kunststoffe verwendet:

- Polyethylen (Fibrade)
- Polypropylen (Fibrade)
- Stärkepalmitat (Pulver)

Stärkepalmitat ist ein thermoplastischer biobasierter Kunststoff, der als Versuchsprodukt der Friedrich Schiller-Universität Jena in Form von Pulver zur Verfügung gestellt wurde. Die Kunststoffe wurden mittels DSC und DMA untersucht, um die Schmelztemperatur bzw. Glasübergangtemperatur zu ermitteln (Abbildung 2, Abbildung 3, Abbildung 4, Tabelle 2).

Abbildung 2.
DSC-Messung
von angewandten
Polyethylen-
Fibriden

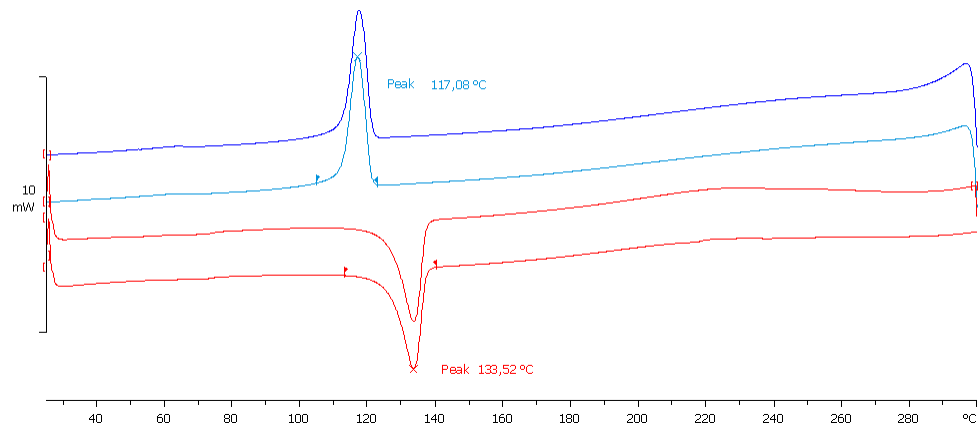


Abbildung 3.
DSC-Messung
von angewandten
Polypropylen-
Fibriden

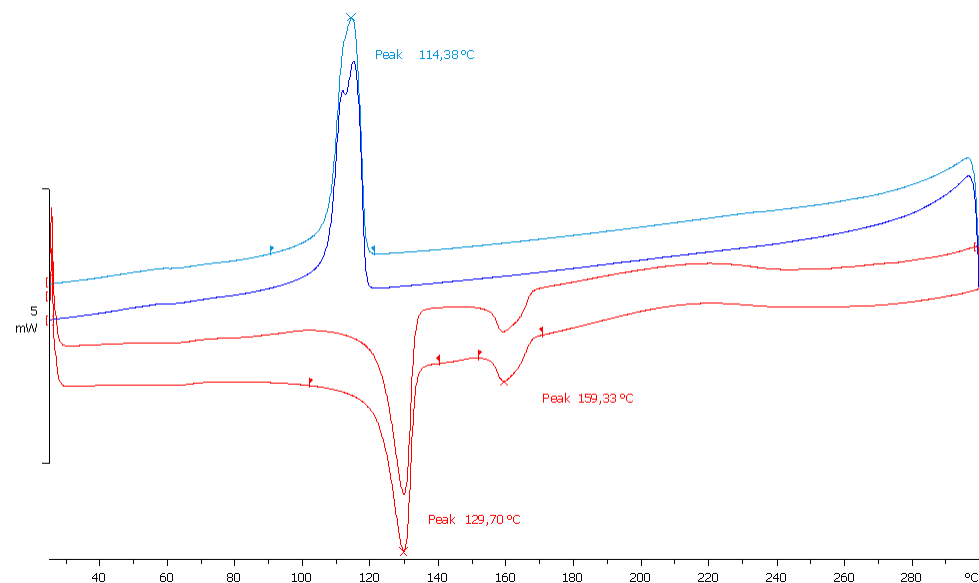


Abbildung 4.
Abhängigkeit des
Speichermodus
der Stärkepalmitat
von Temperatur
(Dynamisch-
Mechanische
Analyse)

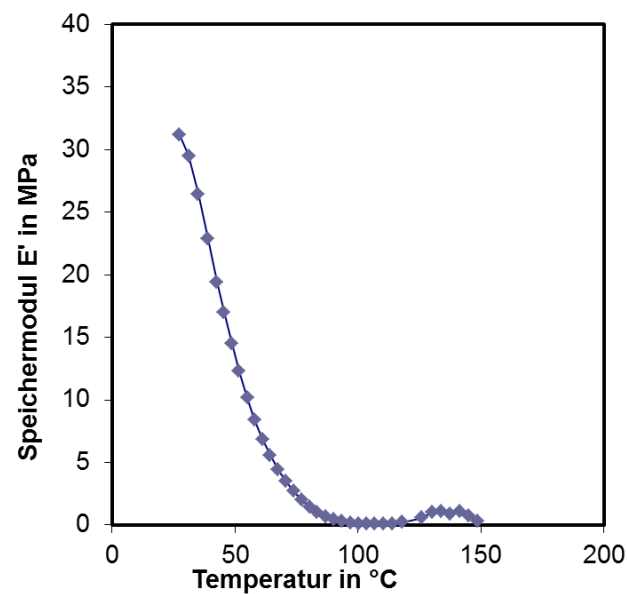


Tabelle 2. Glas- und Schmelztemperaturen von angewandten Kunststoffen

	Glastemperatur T_g , °C
Stärkepalmitat	50 °C
	Schmelztemperatur T_m , °C
Polyethylen	133 °C
Polypropylen (Copolymer)	130 °C

Weitere eingesetzte Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien wiesen analytischen bzw. zur Synthese Reinheitsgrad auf. Das eingesetzte AKD (C16- und C18-Alkylketten) wurde in Form einer Dispersion mit dem Wirkstoffgehalt von 12% und eines Wachses verwendet.

3.3 Geräte

Die Versuche wurden im Labormaßstab in einem Knetter und im Technikumsmaßstab in einem gleichläufigen Extruder durchgeführt.

Laborknetter

Für die Versuche im Knetter wurde eine IKA-DUPLEX-Knetmaschine HKD 2,5 mit horizontal angeordneten DUPLEX-Knetschaufeln verwendet (Abbildung 5).

Abbildung 5. IKA-DUPLEX-Knetmaschine HKD 2,5**Technikumsextruder**

Für die Versuche im Extruder wurde ein Doppelschneckenextruder ZSK 26Mc der Firma Coperion GmbH verwendet (Abbildung 6). Der Extruder besitzt einen Schneckendurchmesser von 26 mm und eine Länge von 122 cm.

Der Faserstoff wurde durch ein gravimetrisches Dosiergerät kontinuierlich in das zweite Schneckengehäuse des Extruders dosiert. Die gleichsinnig drehenden, dicht ineinander greifenden Schneckenelemente nahmen das Produkt auf und förderten bzw. kneteten es. Stoffe wie beispielsweise Wasser, Additive, Essigsäureanhydrid und AKD-Dispersionen wurden über eine Schlauchquetschpumpe

in den zweiten Schneckenblock zudosiert. In den Schneckenblöcken 2-12 wurden die Faserstoffe mit den zudosierten Stoffen vermischt und am Ende nach dem Schneckenblock 12 offen ausgetragen.

Abbildung 6.
Technikumsextruder ZSK 26Mc



3.4 Verfahren

3.4.1 Faserstoffabbau im Extruder

Übersicht Faserstoffabbau in Extruder

Zuerst wurde der Faserstoffabbau im Extruder untersucht. Dazu wurde Faserstoff in einem Stofflöser für 15 min bei einer Stoffdichte von 4% dispergiert und anschließend mit einer Schneckenpresse auf einen Trockengehalt von ca. 33% eingedickt. Der feuchte Faserstoff (TG = 33%) wurde anschließend bei verschiedenen Parametern nur mit Wasser im Extruder verarbeitet, um das Abbauverhalten zu untersuchen. Weitere Versuche wurden mit dem in der Papierindustrie verwendeten Calciumcarbonat-Slurry (GCC) durchgeführt. Die Einstellungen des Extruders sind in der Tabelle 3 dargestellt. Durch die Reibung im Extruder steigt die Temperatur des Faserstoffs. Eine Einstellung der Temperatur erfolgte mittels Durchflusskühlung (s. Abbildung 8).

Verwendete Schneckenkonfigurationen

Zwei Schneckenkonfigurationen (SK) wurden im Extruder verwendet (s. Abbildung 7). Die angewandten Schneckenkonfigurationen enthalten Förder- und Knetelementen in verschiedenen Kombinationen. Förderelemente bewirken Faserstoffförderung in Achsrichtung, bei vollständiger Füllung der Elemente kommt es zum Druckaufbau an der Grenze zwischen Förder- und Knetelementen. Der Druckaufbau ist vom Durchsatz sowie vom Versatzwinkel von Knetelementen, Knetscheibenbreite und Förderrichtung (links- bzw. rechtsfördernd) abhängig. Knetelemente dienen auch zur effektiven Vermischung von Reaktionskomponenten während der Extrusion und zum Faserabbau.

Im Vergleich mit der SK 3 enthält SK 5 weniger Knetelemente mit dem Versatz-

winkel von 90°. Dadurch wird es ermöglicht mit Faserstoff (ohne Zugabe von GCC) bei einer höheren Stoffdichte (ca. 20% statt 10%) zu arbeiten.

Abbildung 7.
Verwendete
Schneckenkonfigu-
rationen (SK)

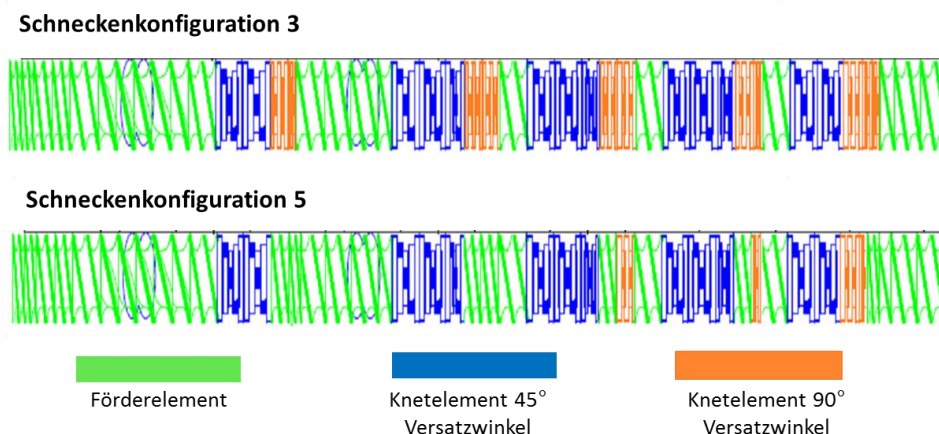
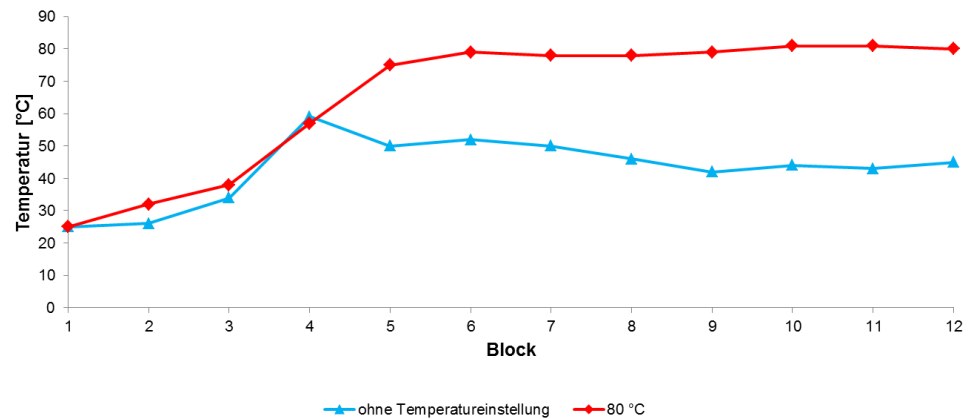


Tabelle 3. Parameter für die Faserstoffabbau-Untersuchungen im Extruder

Versuch, #	SK	Dosierung			Tempe- ratur	Stoff- dichte	Haupt- antrieb	Dreh- moment
		Faser- stoff, otro	GCC, otro	Wasser				
		[g/min]	[g/min]	[ml/min]				
1	3	33,2	104,6	-	25-40	72,5	600	35
2	3	49,8	104,6	-	25-40	64,3	600	38
3	3	49,8	104,6	-	25-40	64,3	900	30
4	3	49,8	104,6	-	80	64,3	900	30
5	3	49,8	104,6	-	80	64,3	600	35
6	3	24,9	-	215	80	8,6	600	28
7	5	43,75	-	98	25-40	19,6	450	29
8	5	52,5	-	98	25-40	21,2	450	35
9	5	61,25	-	98	25-40	22,4	450	37
10	5	64,75	-	215	25-40	22,8	450	41

Abbildung 8.
Temperatur in
Extruderblöcken
ohne
Temperatureinstell-
ung und bei der
Einstellung von
80 °C,
Schneckenkonfigu-
ration 3



3.4.2 AKD-Modifizierung vom Faserstoff

Übersicht Reaktion

Bei der Veresterung von Faserstoffen mit Alkylketendimeren (AKD) verknüpfen sich die Alkylketendimere mit den Hydroxygruppen der Cellulose zum β -Ketoester (Abbildung 9). Jedoch gibt es auch eine unerwünschte Nebenreaktion. Dabei reagiert das Alkylketendimer mit Wasser zur β -Ketosäure, die sofort in Kohlenstoffdioxid und zum Keton zerfällt (Abbildung 10). Um dies zu vermeiden, kann die Veresterungsreaktion mit AKD direkt unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt werden.

Abbildung 9.
Veresterungsreakti-
on von Cellulose
mit AKD

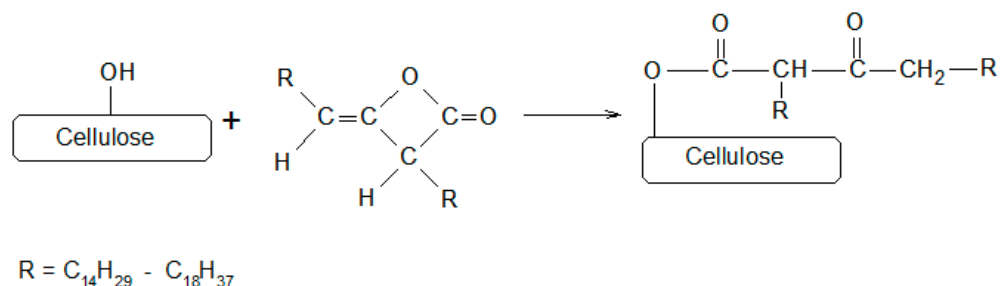
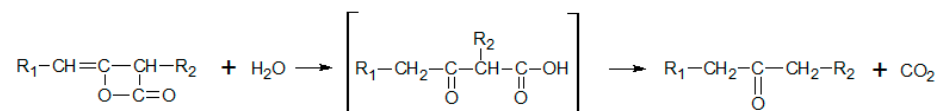


Abbildung 10.
Nebenreaktion von
AKD mit Wasser



Modifizierung im Knetter

Bei der Faserstoffmodifizierung mit Alkylketendimeren (AKD) im Knetter wurden zwei Varianten ausprobiert:

- (i) die Modifizierung vom feuchten Faserstoff (TG 35%) mit AKD-Disperision in einer wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei pH 7,5 bei 30 °C bzw. 80 °C. Die Veresterungsreaktion fand bei der Nachtrocknung von Faserstoffen bzw. hergestellten Laborblättern (30 min bei 60 °C) statt.
- (ii) die Modifizierung vom luftgetrockneten Faserstoff (TG > 96%) mit AKD-Wachs in einer Natriumacetat/Eisessig-Mischung bei 80 °C. Dank wasserfreier Bedingungen wurde die unerwünschte Nebenreaktion von

AKD mit Wasser eliminiert. Die Veresterungsreaktion fand direkt im Kneteter statt.

Weitere Bedingungen sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4. Parameter für AKD-Modifizierung im Kneteter

Versuch, #	Faserstoff, otro	AKD, otro	NaHCO ₃	H ₂ O	Dauer	Temperatur
	[g]	[g]	[g]	[g]	[h]	[°C]
11	100	3	5,6	900	0,5	30
12	100	3	5,6	900	0,5	80
Versuch, #	Faserstoff, otro	AKD, otro	Essigsäure	Natriu- macetat	Dauer	Temperatur
	[g]	[g]	[g]	[g]	[h]	[°C]
13	200	6	450	0,45	0,5	80
14	200	6	450	0,45	1	80
15	200	6	450	0,45	2	80
16	200	6	450	0,45	3h	80

Modifizierung im Extruder

Die Faserstoffmodifizierung mit AKD im Extruder erfolgte zuerst mit Alkylketendimeren im alkalischen Milieu mit einem pH-Wert von 7,5. Dazu wurde eine 8,4 g/L Natriumhydrogencarbonat-Lösung hergestellt und die AKD-Dispersion zugegeben. Der feuchte Faserstoff wurde durch das Dosiergerät und die AKD-Lösung mittels Schlauchquetschpumpe zugeführt (Tabelle 5). Die Reaktion unter wasserfreien Bedingungen (mit Eisessig als Lösungsmittel) wurde aus Sicherheitsgründen nur im Kneteter durchgeführt..

Tabelle 5. Parameter der Fasermodifizierung mit AKD im Extruder

Versuch, #	Schne- ckenkon- figurati- on	Dosierung		Tempe- ratur	Stoff- dichte	Haupt- antrieb	Drehmo- ment
		Faserstoff, otro	AKD- Lösung				
		[g/min]	[ml/min]				
17	3	24,9	215	80	8,6	600	25
18	3	24,9	215	80	8,9	600	24
19	3	24,9	215	25	8,6	600	29
20	3	24,9	215	25	8,9	600	23
21	3	26,3	200	25-40	9,6	450	19
22	5	35,0	150	25-40	14,0	450	18
23	5	40,3	120	25-40	17,1	450	22

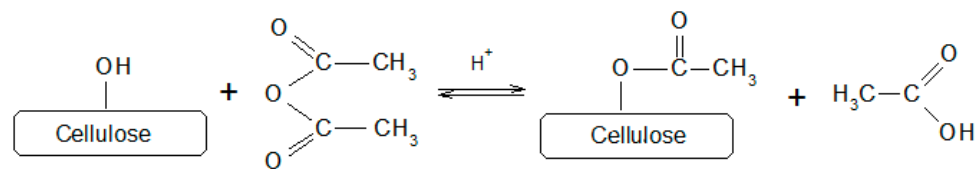
24	5	40,3	100	25-40	18,7	450	25
25	5	43,8	100	25-40	19,4	450	29

3.4.3 Erzeugung von Celluloseacetat

Übersicht Reaktion

Beim üblichen Verfahren der Acetylierung von Faserstoff wird Cellulose durch Essigsäureanhydrid in Eisessig unter dem katalytischen Einfluss von Schwefelsäure, Perchlorsäure oder Iod in einem Batch-Prozess acetyliert (Abbildung 11). Abhängig von den Reaktionsbedingungen findet eine Oberflächenreaktion statt, wobei die acetylierten Fasern ihre morphologische Struktur behalten. Während dieser Reaktion findet zuerst ein Faserabbau und anschließende Auflösung statt. Danach werden die acetylierten Fasern wieder ausgefällt.

Abbildung 11.
Veresterungsreaktion von Cellulose mit Essigsäureanhydrid



Acetylierung im Knetter

Für die Acetylierung von Cellulose wurde zuerst Iod oder Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid gelöst und diese Lösung in den bereits vorgeheizten Knetter (80 °C) zugegeben. Anschließend wurde der Knetter angeschaltet und langsam der Langfaser-Zellstoff in den Knetter überführt. Danach wurden die Proben entnommen und zweimal mit einer 1%-igen Natriumacetat-Lösung gewaschen und filtriert, um noch vorhandenes Iod zu entfernen. Bei der Acetylierung mit Schwefelsäure wurde dieser Schritte übersprungen. Anschließend wurde die Probe zweimal mit Wasser gewaschen, filtriert und getrocknet.

Tabelle 6.
Parameter für Acetylierung im Knetter

Versuch, #	Iod pro kg Faserstoff	Stoffdichte	Temperatur	Dauer	Drehzahl der Knet-schaufel
	[g/kg]	[%]	[°C]	[h]	[min ⁻¹]
26	0	31	80	3h	38
27	7,5	31	80	3h	38
28	15	33	60	3h	38
29	20	31	80	3h	38
30	30	31	80	3h	38
31	60	31	80	3h	38
32	100	27	80	3h	38

Acetylierung im

Bei der Acetylierung im Extruder wurden zuerst die Mischungen aus

Extruder

Essigsäureanhydrid und Katalysator hergestellt. Der getrocknete Faserstoff wurde zuvor in Eisessig oder in Essigsäureanhydrid gequollen, um die OH-Gruppen der Cellulose zu aktivieren. Bei der Acetylierung wurden folgende Parameter verwendet, siehe Tabelle 7. Die modifizierten Fasern wurden zuerst filtriert, um die Essigsäure zu entfernen, und je zweimal mit einer 1%-igen Natriumacetat-Lösung gewaschen. Anschließend wurde der modifizierte Faserstoff mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet.

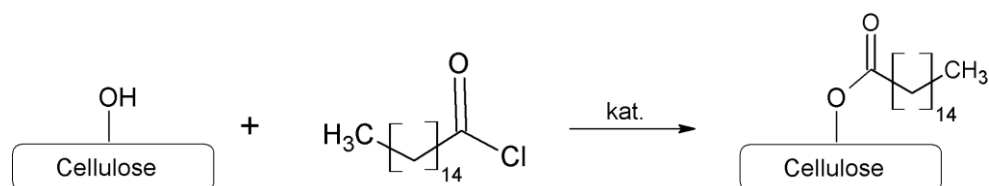
Tabelle 7. Parameter für Acetylierung im Extruder

Versuch, #	Schn ecken konfi- gura- tion	Dosierung		Tempe- ratur	Stoff- dichte	Haupt- antrieb	Drehmo- ment
		Faserstoff, otro	Essigsäure- anhydrid				
		[g/min]	[ml/min]				
33	1	26,3	300	25	7,0	450	10
34	1	35,0	250	25	10,0	450	15
35	1	35,0	250	25	10,0	450	17
36	1	31,5	265	50	8,9	450	15
37	1	31,5	265	50	8,9	450	14

3.4.4 Erzeugung von Cellulosepalmitaten**Übersicht
Reaktion**

Zur Erzeugung von Faser-Palmitaten (Abbildung 12) wurden 2 Wege untersucht.

1. Die *in situ* Umsetzung von Palmitinsäurechlorid mit Imidazol und anschließende Reaktion mit einem Langfaserzellstoff.
2. Die Umsetzung von Faserstoffen mit Palmitinsäurechlorid unter Verwendung von Butylamin.

Abbildung 12.
Veresterungs-
reaktion von
Cellulose mit
Palmitinsäure-
chlorid**Reaktion 1.
Umsetzung mit
Palmitinsäure-
chlorid mit
Imidazol**

Zur ersten Reaktion wurden Imidazol, Toluol und Palmitinsäurechlorid vermischt. Anschließend wurde der Faserstoff zu den Chemikalien zugegeben. Die Suspension wurde für 3 Stunden bei 20-60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch dreimaliges Waschen mit Ethanol und Trocknung an der Luft.

**Reaktion 2.
Umsetzung mit
Palmitinsäure-
chlorid mit**

Zur zweiten Reaktion wurden Faserstoff in der Mischung von Toluol und Butylamin suspendiert. Anschließend wurden langsam Palmitinsäurechlorid hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Ethanol und Trocknung an der Luft.

Stickstoffbase**Tabelle 8.**
Parameter für
Erzeugung von
Cellulosepalmitate
n

Versuch, #	Palmitinsäurechlorid	Toluol	Imidazol	Temperatur	Dauer
	[ml/g Faserstoff]	[ml/g Faserstoff]	[g/g Faserstoff]	[°C]	[h]
38	1,7	10	0,42	20/RT	3/12
39	1,7	10	0,42	40/RT	3/12
40	1,7	10	0,42	50/RT	3/12
41	1,7	10	0,42	60/RT	3/12
Versuch, #	Palmitinsäurechlorid	Toluol	Butylamin	Temperatur	Dauer
	[ml/g Faserstoff]	[ml/g Faserstoff]	[g/g Faserstoff]	[°C]	[h]
42	1,7	10	0,25	20/RT	3/12
43	1,7	10	0,625	50/RT	3/12

3.4.5 Compoundierung von cellulosischen Faserstoff mit Kunststoffen**Compoundierung
mit
Stärkepalmitat**

Die Compoundierung von Faserstoff mit Stärkepalmitat wurde im Knetter oberhalb der Glasübergangstemperatur vom Stärkepalmitat durchgeführt. Das Ziel war, die Faseroberfläche mit dem erweichten Kunststoff zu beschichten. Dafür wurde Faserzellstoff mit 10% eines thermoplastischen Stärkepalmitats versetzt und für 2 x 30 min im Knetter bei 80 °C bei 20% Trockengehalt geknetet (Tabelle 9). Die Versuche im Extruder wurden nicht durchgeführt, da die Menge vom Stärkepalmitat dafür nicht ausreichend vorhanden war.

Tabelle 9. Parameter der Compoundierung von cellulosischen Faserstoff mit Stärkepalmitat im Knetter

Versuch, #	Faserstoff, g	Stärkepalmitat	H ₂ O	Dauer	Temperatur
	[g]	[g]	[g]	[h]	[°C]
44	100	10	400	1	80

**Compoundierung
mit PP-/PP-
Fibriden**

Bei der Compoundierung wurde mit Polyethylen- und Polypropylen-Fasern gearbeitet. Dazu wurde der feuchte Faserstoff durch das gravimetrische Dosiergerät in den Schneckenblock 2 zudosiert. Die Kunststoff-Fasern wurden durch ein zweites Dosiergerät in den Schneckenblock 5 zudosiert. In Tabelle 10 sind die Dosierungen und Einstellungen des Extruders ersichtlich.

Tabelle 10. Parameter der Compoundierung von cellulosischen Faserstoffen mit PP und PE-

Fibriden im Extruder

Versuch, #	Schneckenkonfiguration	Dosierung		Temperatur	Stoffdichte	Hauptantrieb	Drehmoment
		Faserstoff, otro	Kunststoff, otro				
		[g/min]	[g/min]				
45	2	26,3	18 (PP)	25	19	450	23
46	2	26,3	7 (PE)	25	17	450	18

3.4.6 Compoundierung von cellulosischen Faserstoff mit acetylierten Fasern

Compoundierung mit acetylierten Fasern Die Compoundierung von acetylierten und nicht-acetylierten Faserstoffen wurde im Knetter bei Raumtemperatur durchgeführt. Die 50/50 Mischung von acetylierten und nicht-acetylierten Faserstoffen wurde 2 x 30 min im Knetter bei 25 °C bei 20% Trockengehalt geknetet (Tabelle 11).

Tabelle 11. Parameter der Compoundierung von nicht-modifiziertem Faserstoff mit acetyliertem Faserstoff im Knetter

Versuch, #	nicht-modifizierter Faserstoff, otro	acetylierter Faserstoff, otro	H ₂ O	Dauer	Temperatur
	[g]	[g]	[g]	[h]	[°C]
47	50	50	400	1	25

3.4.7 Weitere Methoden

Laborblattbildung Die Laborblätter wurden mit dem Rapid-Köthen-Verfahren gemäß DIN EN ISO 5269-2 gebildet. Es wurde durch Absaugen einer Faserstoffsuspension ein kreisrundes Laborblatt hergestellt. Das Blatt wurde im Trockner bei 96 °C verdichtet und getrocknet.

Verpressen von Laborblättern Mit einer Vogt Laborpress A040145 wurden die Laborblätter bei 200 °C zwischen zwei Polyimin-Folien verpresst. Die Verpressung erfolge jeweils für eine Minute bei 2100 N/cm² mit einem Systemdruck von 200 bar.

3.5 Messverfahren

Faserlängen- messung (FiberLab)

Mit Hilfe des FiberLab-Gerätes von Metso Automation in Anlehnung an die TAPPI 271 om-98 können die Abmessungen und Formen von Fasern in einer hoch verdünnten, wässrigen Suspension bestimmt werden. Zur Probenvorbereitung wurden 2-5 mg otro Faserstoff in deionisiertem Wasser eingeweicht und im 2-L-Kolben bis zur Faservereinzelnung zerfasert. Anschließend wurden 50 ml der Faserstoffsuspension über eine Messkapillare zugeführt. Die Fasern wurden beim Passieren einer dünnen Kapillare mittels einer CCD-Kamera fotografiert und vom Gerät bildanalytisch ausgewertet. Dabei wurden die Kenngrößen zu Faserlänge, -durchmesser, -wandstärke und zu Formfaktoren (Krümmung, Knicke, Fibrillierung) ermittelt. Die Auflösung beträgt 10 µm für die Faserlängenmessung, 1 µm für die Messung von Faserdurchmesser und -wandstärke.

Für eine korrekte Messung ist eine weitestgehende Vereinzelung, geeignete Messkonsistenz und Ausrichtung der Fasern in Längsrichtung der Kapillare notwendig. Letztere wird durch eine entsprechende Strömungsführung automatisch realisiert.

Substitutions- grad von veresterten Faserstoffen

Der Substitutionsgrad (DS) der veresterten Faserstoffe wurde mittels Titration bestimmt. Dabei erfolgte die Bestimmung des Acetatgehaltes nach Hydrolyse mit Natriumhydroxid und anschließender Titration des entstandenen Natriumacetats mit überschüssiger HCl und Rücktitration mit NaOH.

Die Berechnung für den prozentualen Anteil an Acetat x im Faserstoff ist in folgender Formel erläutert:

$$x = \frac{c_{HCl} \cdot (V_{HCl,BW} - V_{HCl}) - c_{NaOH} \cdot (V_{NaOH,BW} - V_{NaOH}) \cdot M_{Derivat}}{m_{Faserstoff}} \cdot 100$$

mit:

- c_{HCl} - Konzentration von HCl, mol/l
- $V_{HCl,BW}$ - Volumen von HCl für Blindwertbestimmung, l
- V_{HCl} - Volumen von HCl für Titration, l
- c_{NaOH} - Konzentration von NaOH mol/l
- $V_{NaOH,BW}$ - Volumen von NaOH für Blindwertbestimmung, l
- V_{NaOH} - Volumen von NaOH für Titration, l
- $M_{Derivat}$ - Molarmasse von Acetat- bzw. Palmitat-Gruppe

Der Substitutionsgrad DS wird anhand folgender Formel ermittelt:

$$DS = \frac{M_{AGU} \cdot x}{M_{Derivat} - M_{Derivat} \cdot x - M_{OH} \cdot x}$$

mit:

- M_{AGU} - Molarmasse von Anhydroglucose-Einheit
- $M_{Derivat}$ - Molmasse von Acetat- bzw. Palmitat-Gruppe
- M_{OH} - Molmasse von Hydroxyl-Gruppe
- x - Anteil an Acetat-Gruppen im Faserstoff

Dynamisch me- chanische Ana-

Die dynamisch-mechanische Analyse ist ein Verfahren zur Materialprüfung, bei der die Probe einer sinusförmigen dynamischen Belastung ausgesetzt wird. Pa-

lyse (DMA)

parameter hierfür sind Frequenz, Kraft und Auslenkung. Außerdem kann die Temperatur und/oder relative Luftfeuchtigkeit während des Analyseverfahrens geändert werden. Durch die dynamische Belastung zeigt der Probekörper eine Reaktion in Form einer Deformation bzw. Spannung, siehe Abbildung 13. Diese wird hinsichtlich der Amplitude, der Spannung und Dehnung sowie des zeitlichen Versatzes der Reaktion ausgewertet. Als Ergebnis der Analyse erhält man ein komplexes Modul, welches nach der Deformationsart unterschieden wird. Messergebnisse einer DMA sind typischerweise komplexes E-Modul E^* , Speicher- und Verlustmodul E' und E'' , sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ (Abbildung 14).

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind komplexes und Speichermodul recht hoch und nahezu identisch. Dies erklärt sich durch die sehr kleinen Belastungsamplituden, wodurch das Materialverhalten nahezu elastisch und der Verlustmodul daher sehr gering ist. Der Verlustfaktor ist somit ebenfalls klein. Ab dem Erreichen von T_g werden die intermolekularen Anziehungskräfte so schwach, dass eine signifikante Zunahme der Polymerkettenbeweglichkeit besonders an Knotenpunkten eintritt, was eine erhebliche Materialerweichung zur Folge hat. Dies bewirkt einen starken Abfall von E^* und E' und gleichsam einen immensen Anstieg von E'' und $\tan \delta$, wobei der Verlustfaktor aber bei etwas höheren Temperaturen ansteigt. Bei weiter steigender Temperatur fallen jedoch alle Werte extrem ab, da die fortschreitende Erweichung schließlich zu einer kaum nennenswerten Steifigkeit führt. Die Abweichung von E^* zu E' während des Glasübergangs ist durch den erhöhten plastischen Anteil E'' zu erklären.

Für die dynamisch mechanische Analyse wurden von allen Proben Laborblätter gebildet. Die zu untersuchenden Proben werden einer oszillierenden Zugbelastung unterworfen, um elastische und viskose Anteile der Verformung zu quantifizieren und das Zugmodul zu bestimmen. Für die Untersuchungen wurde das Analysengerät DMA/SDTA861e der Firma Mettler-Toledo verwendet.

Zur Analyse wurden aus dem Laborblatt zweimal 4 x 4 mm große Proben geschnitten und in die Schubvorrichtung eingespannt und bei Temperaturen von 30 °C bis 250 °C gemessen. Dafür wurde ein Temperaturprogramm eingestellt, bei dem die Proben bei einer Frequenz von 0,1, 1, 10 und 100 Hz, bei 30 °C bis 250 °C mit einer Aufheizrate von 5 K/min gemessen wurden.

Abbildung 13.
Prinzip der DMA-Messungen

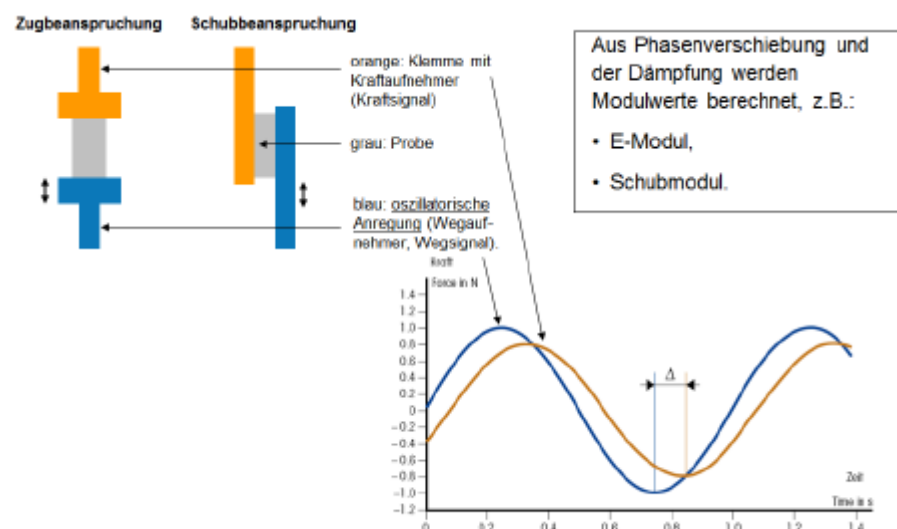
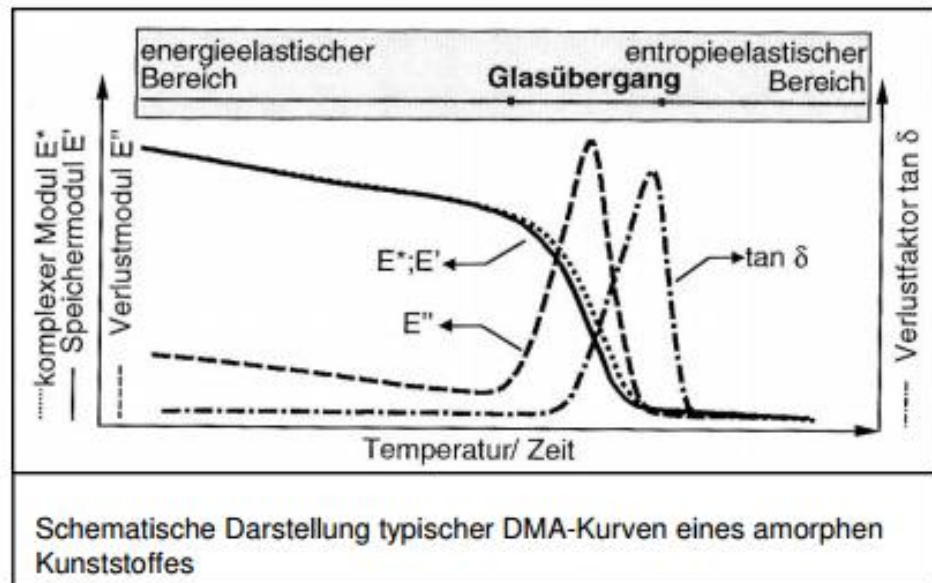


Abbildung 14.
Typische DMA
Kurve eines
amorphen
Kunststoffes [9]



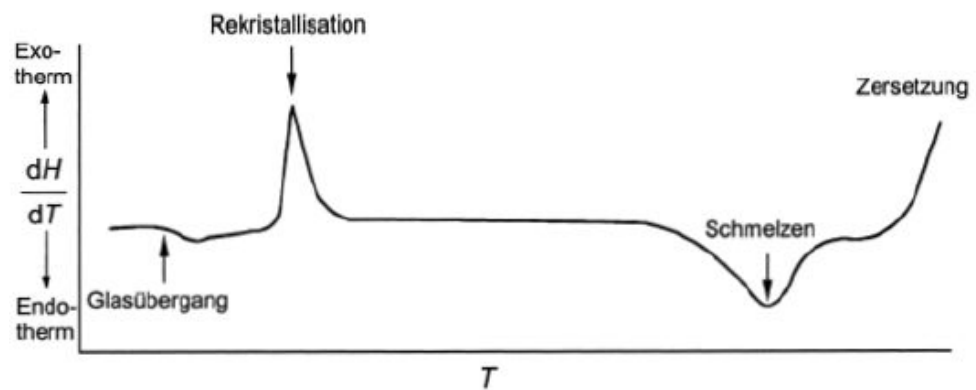
Dynamische Differenzkalorime- trie (DSC)

Das Differenz-Wärmestrom-Kalorimeter misst die Temperaturdifferenz zwischen dem Referenz- und dem Proben Tiegel, die durch endo- oder exotherme Prozesse in der Probe oder durch deren Wärmekapazität entsteht. Hierzu werden beide Tiegel gleichzeitig, einem identischen Temperaturprogramm unterworfen. Aus der Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln wird mittels der Geräte-Kalibrierung auf den Wärmestrom der Probe geschlossen. Somit können physikalische und chemische Reaktionen quantitativ erfasst werden.

Die DSC wird angewendet, um die Glasübergangstemperatur der modifizierten Faserstoffe zu ermitteln. Die Glasübergangstemperatur T_g oder auch Erweichungstemperatur gibt an, bei welcher Temperatur Polymere vom flüssigen oder elastisch, flexiblen Zustand in den glasigen oder hartelastischen, spröden Zustand übergehen [10]. Einen Glasübergang gibt es nur bei Stoffen die amorph sind, während kristalline Stoffe Schmelzen. Beginnt ein kristalliner Stoff zu schmelzen, bleibt seine Temperatur konstant, bis er ganz geschmolzen ist. Die zugeführte Wärme wird dabei ausschließlich für die Zerstörung des Kristallgitters verwendet. Bei amorphen Festkörpern hingegen wird sämtliche zugeführte Wärme verwendet um die Temperatur des Stoffes zu erhöhen, da es kein Kristallgitter gibt, das zerstört werden muss. Die meisten Kunststoffe besitzen sowohl eine Glasübergangstemperatur sowie eine Schmelztemperatur, da sie aus amorphen und kristallinen Bereichen bestehen, siehe Abbildung 15.

Der Aluminium Proben Tiegel wird mit 3-7 mg modifizierten Faserstoff gefüllt, dabei der Tiegelboden gleichmäßig bedeckt und die Probe angedrückt. Anschließend wird der Tiegel mit der Tiegelpresse verschlossen und in den Ofenraum gesetzt. Der Ofenraum wird verschlossen und dreimal auf 300 °C mit 10 °C pro Minute erhitzt und anschließend abgekühlt.

Abbildung 15.
Schematische
DSC-Aufheizkurve
eines
teilkristallinen
Polymers [11]



Nah-Infrarot-Spektroskopie zur AKD-Bestimmung

Die NIR-Messungen wurden mit dem NIR-Spektrometer Vektor 22/N der Bruker Optik GmbH gemessen. Dabei wurde ein gebildetes Laborblatt von beiden Seiten je dreimal spektroskopisch vermessen und daraus ein Mittelwertspektrum gebildet. Anhand des Mittelwertspektrums wurde durch eine vorhandene Methode der AKD-Gehalt des Laborblattes bestimmt [12].

Dynamische Wasserdampfsorption/-Desorption

Die dynamische Wasserdampfsorption/-Desorption wurde mit einer DVS Advantage 1 (Surface Measurement Systems (SMS) Ltd.) mittels gravimetrischer Messung durchgeführt. Dazu wurden Probestücke von $13,5 \pm 0,5$ mg mit einer Schere ausgeschnitten und mit der Vorheizfunktion des dynamischen Dampfsorption-Analysators bis zur konstanten Masse bei 75°C / 0% rLF getrocknet. Die Feuchtezyklen 0% / 20% / 50% / 80% / 20% / 0% bei 23°C wurden zur Analyse verwendet und jeweils bis zur konstanten Masse durchlaufen.

Weitere Messmethoden im Projekt

Weitere im Projekt angewandte Messmethoden waren:

- Entwässerungsverhalten SR DIN ISO 5267-1
- Wasserrückhaltevermögen ISO 23714
- Blattdicke und Grammatur DIN EN ISO 536:1996
- Lichtmikroskopische- und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

4 Ergebnisse

4.1 Thermo-mechanischer Abbau von Faserstoffen im Extruder

Arbeitsübersicht Zuerst wurde das Abbauverhalten vom Zellstoff im gleichläufigen Doppelschneckenextruder im Pilotmaßstab untersucht. Der Einfluss der Schneckenkonfiguration, der Temperatur und der GCC-Zugabe auf die morphologischen Eigenschaften von Fasern wurde ermittelt (Abbildung 16 und Tabelle 12).

FiberLab-Ergebnisse

Die Ergebnisse der FiberLab Messungen sind in Abbildung 16 und Tabelle 12 ersichtlich. Durch die Behandlung im Extruder, die Wirkung von Reibung, Druck und Temperatur findet einen starken Abbauprozess der Fasern statt. Nach einem Durchlauf im Extruder sinkt die Faserlänge von 2,0 mm auf ca. 0,7-0,8 mm, der Feinstoffanteil steigt von ca. 32% auf 48-52%, und der Fibrillierungsindex steigt von 1,63% auf 2,5-3,3%.

Wegen der höheren angewandten Stoffdichte und des abrupten Übergangs von Knetelementen auf Förderelementen bei der Schneckenkonfiguration 5 findet ein stärkerer Abbau der Fasern bei der Extrusion statt (Abbildung 16).

In Abbildung 17 wurde die Probe 6 (Schneckenkonfiguration 3) unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Dadurch kann man die Fibrillierung der Faser und den Feinstoffanteil sehr gut erkennen. In Abbildung 18 ist die Probe 7 (Schneckenkonfiguration 5) abgebildet. Hier ist eine geringere Fibrillierung als bei der Probe 6 zu erkennen. Außerdem ist der Feinstoff-Anteil höher. Dies kann man an den punktförmigen Gebilden erkennen.

- Einfluss der Temperatur

Die Extrusionsversuche wurden entweder ohne Temperatureinstellung bei 25-40 °C oder mit Temperatureinstellung bei 80 °C durchgeführt, um den Einfluss der Verhornung auf den Faserabbau zu ermitteln. Es wurde keinen wesentlichen Einfluss der Temperatur im untersuchten Bereich auf den Faserabbau gefunden.

- Einfluss der GCC-Zugabe

Bei der Zugabe vom GCC-Slurry war es möglich, bei einer Stoffdichte bis zu 72,5% zu arbeiten. Als Folge davon tritt ein deutlich stärkerer Abbau der Fasern ein. Die Faserlänge sinkt von 0,85 mm durch die Additiv-Zugabe von GCC auf ca. 0,62 mm. Dies liegt zum einen an der höheren Stoffdichte der Extrusionsmasse und der abrasiven Wirkung durch die Zugabe von GCC. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Faserverkürzung in den Knetblöcken. Die höchste Fibrillierung besitzen auch die mit GCC verarbeiteten Fasern.

Abbildung 16. Darstellung von Prognose und Vertrauensbereich, die sich durch die Reaktionsparameter Schneckenkonfiguration und GCC-Inhalt für Faserlänge, Fibrillierungsindex und Feinstoffanteil ergeben

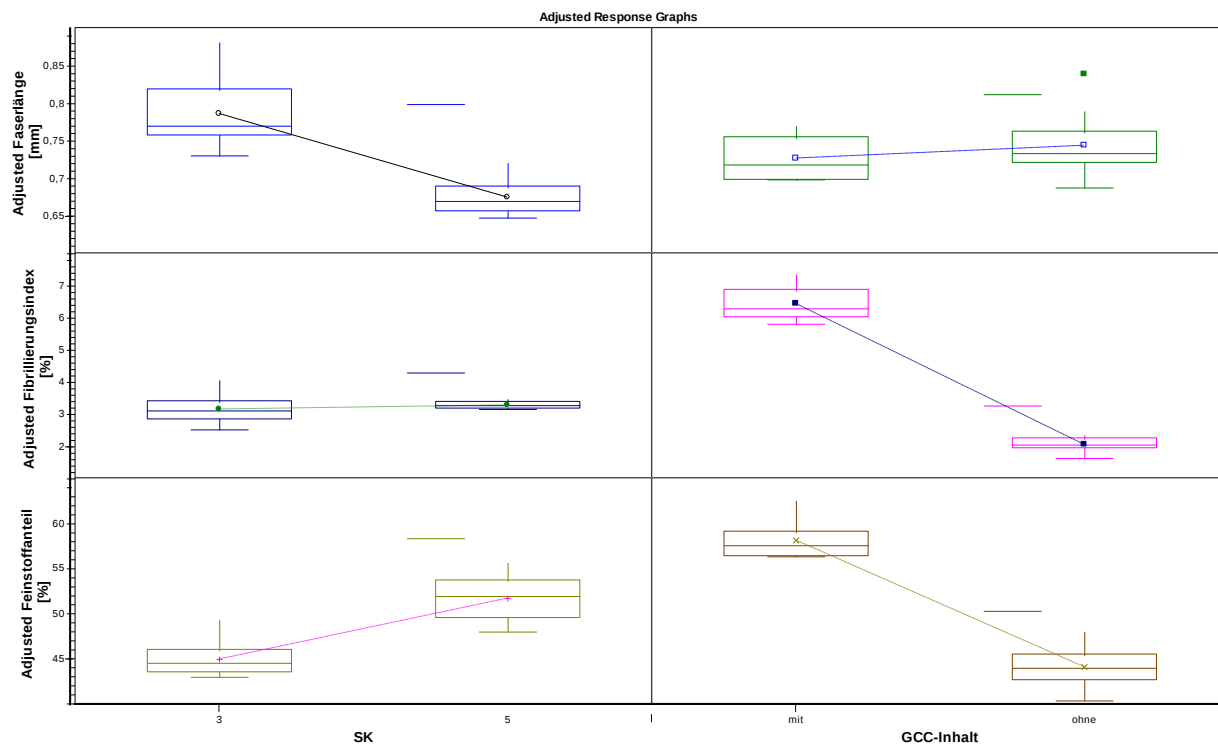


Tabelle 12. Morphologische Charakterisierung des Faserstoffabbaus im Extruder

Versuch, #	SK	Zusatz- komponent	Temperatur	Faserlänge	Fibrillierung	Feinstoff
			[°C]	[mm]	[%]	[%]
Nullpunkt	-	-	-	2,00	1,63	31,72
1	3	GCC	25-40	0,65	3,23	41,56
2	3	GCC	25-40	0,61	3,31	43,91
3	3	GCC	25-40	0,63	4,18	45,03
4	3	GCC	80	0,66	3,60	45,31
5	3	GCC	80	0,61	4,84	49,96
6	3	-	80	0,85	3,33	48,21
7	5	-	25-40	0,71	2,77	52,92
8	5	-	25-40	0,68	2,65	53,90
9	5	-	25-40	0,68	2,73	50,90
10	5	-	25-40	0,71	2,50	48,80
17	3	AKD	80	0,81	2,94	47,84
18	3	AKD	80	0,96	3,52	44,55
19	3	AKD	25	0,83	3,56	46,21
20	3	AKD	25	0,90	3,64	45,94

21	3	AKD	25-40	0,84	3,14	46,56
22	5	AKD	25-40	0,78	3,00	50,50
23	5	AKD	25-40	0,74	2,83	52,40
24	5	AKD	25-40	0,71	2,94	47,77
25	5	AKD	25-40	0,70	2,66	46,73

Abbildung 17.
Lichtmikroskopie-
Aufnahme Probe 6

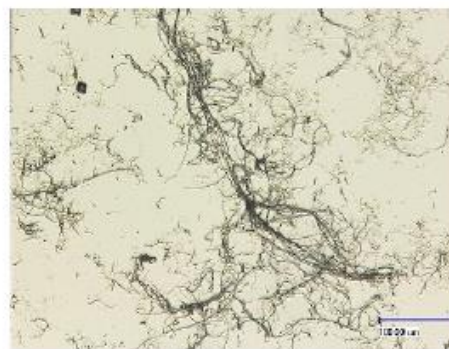
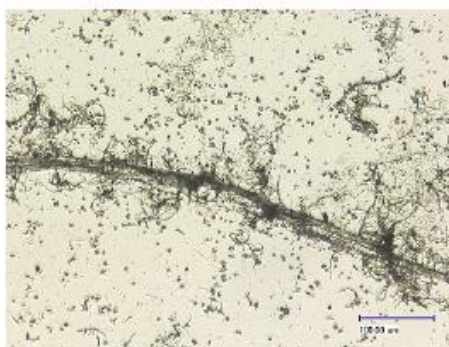


Abbildung 18.
Lichtmikroskopie-
Aufnahme Probe 7



Wasserrückhalte- vermögen und der Entwässerungs- grad

In Tabelle 13 sind das Wasserrückhaltevermögen und der Entwässerungsgrad SR durch den Faserstoffabbau im Extruder dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass durch die Faserfibrillierung und -verkürzung die WRV- und SR-Werte stark ansteigen.

Tabelle 13.
Wasserrückhalte-
vermögen und
Entwässerungsgra-
des von im
Extruder
abgebauten
Proben

Versuch, #	WRV	SR
	[g/g]	[-]
Nullpunkt	0,99	15
6	1,51	50
7	1,64	61
8	1,57	56
9	1,57	56
10	1,48	48

Laborblätter

Im Rahmen der Untersuchung wurden Laborblätter aus den Proben 2 bis 6 gebildet. Die Laborblattbildung erfolgte problemlos (Abbildung 19). Dank der Fibrillierung, die bei der Extrusion stattfindet, weist die Probe 6 die Zugfestigkeit (Tensile-Index) wie vom gemahlenen 100-150 kWh/t NBSK-Faserstoff auf, erreicht aber deutlich höheren E-Modul. Die Proben 2 bis 5 enthalten GCC. Erwartungsgemäß findet keine Festigkeitsverbesserung bei den Proben 2 bis 5 statt (Tabelle 14).

Abbildung 19.
Laborblatt Probe 6



Tabelle 14.
Tensile-Index und E-Modul von einigen extrudierten Proben

Versuch, #	Tensile-Index	E-Modul
	[Nm/g]	[GPa]
NBSK, Nullpunkt	20,1	1,75
NBSK, gemahlen 100 kWh/t	48,6	3,80
NBSK, gemahlen 150 kWh/t	51,4	3,97
2	24,7	3,17
3	25,2	3,33
4	27,3	3,45
5	24,1	2,96
6	49,1	5,45

Anmerkungen und Fazit

Die Behandlung von cellulosischen Faserstoffen im Extruder führt zur starken Verkürzung und Fibrillierung von Fasern. Als Folge davon steigen die WRV- und SR-Werte erheblich. Diese Effekte können durch die Optimierung von der Schneckenengeometrie und die Zugabe von Zusatzkomponenten gesteuert werden.

4.2 Fasermodifizierung mit Alkylketendimeren im Knetter und im Extruder

In diesem Teil sind die Ergebnisse der Fasermodifizierung mit AKD dargestellt. Bei der Fasermodifizierung mit AKD wurde zwei Variante ausprobiert: (1) Modifizierung im wässrigen Medium mit AKD-haltigem Kolloid und (2) Modifizierung

unter wasserfreien Bedingungen mit AKD-Wachs.

Im ersten Fall findet die Veresterungsreaktion nur bei der Nachtrocknung statt; im zweiten Fall findet die Veresterungsreaktion direkt im Reaktionsmedium statt.

AKD-Modifizierung im Knetzer

Bei der AKD-Modifizierung vom Faserstoff in alkalischer Lösung sowie mit Essigsäure und Natriumacetat wurden verschiedene AKD-Werte ermittelt, siehe Tabelle 15. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** Die Proben 11 und 12, die mit 3 wt% AKD in alkalischer Lösung vorbereitet wurden, besitzen nach der Trocknung einen AKD-Gehalt von 0,63-0,70%.

Die Proben 13 bis 16, die unter wasserfreien Bedingungen hergestellt wurden, besitzen einen AKD-Gehalt von 0,71-1,01%. Hier ist zu beobachten, dass der AKD-Gehalt mit längerer Reaktionszeit erhöht wird (von 0,71% AKD bei 30 Minuten auf 1,01% AKD bei 3 Stunden).

Tabelle 15. AKD-Gehalt und AKD-Retention von Proben nach den Knetzer-Versuchen

Versuch, #	AKD-Gehalt, im Blatt	AKD-Retention
	[%]	[%]
11	0,70	23,3
12	0,63	21,0
13	0,71	23,7
14	0,87	29,0
15	0,89	29,7
16	1,01	33,7

AKD-Modifizierung in Extruder

Im Extruder wurden die Versuche der AKD-Modifizierung mit einer NaHCO_3 -Lösung durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Schneckenkonfigurationen, Temperaturen sowie AKD-Zugaben verwendet. Daraus konnte man erkennen, dass die Temperaturen bei einer kurzen Verweilzeit keinen Einfluss auf den AKD-Gehalt im Papier haben (vgl. Versuche 17 vs. 19 und Versuche 18 vs. 20). Dank der intensiven Vermischung von Fasern mit AKD im Extruder kann die Retention von AKD im Papier bis auf 87% gesteigert werden.

Versuch, #	AKD-Gehalt, im Blatt	AKD-Retention
	[%]	[%]
17	0,13	14,4
18	1,14	25,3
19	0,16	17,8
20	1,13	25,1
21	1,01	75,9
22	0,65	86,7
23	0,44	84,6

24	0,23	53,5
25	0,40	55,0

DSC Messungen von AKD- Modifizierten Proben

In den DSC-Messungen ist der Wärmestrom in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die roten Kurven entsprechen den Aufheizkurven und die blauen den Abkühlkurven des Messgerätes. In Abbildung 20 wurde die Probe 19 mit einem AKD-Gehalt von 0,16% gemessen. Dabei kann man keine Veränderung des Wärmestromes bei niedrigeren Temperaturen erkennen. Erst bei höheren Temperaturen ab ca. 200 °C ist eine leichte Steigerung des Wärmestromes zu beobachten. Dies ist auf den Anfang der thermischen Zersetzung der amorphen Bereiche der Cellulose zurückzuführen [13].

In Abbildung 21 wurde die Probe 21 mit einem AKD-Gehalt von 1,01% untersucht. Hier kann man erkennen, dass bei einer Temperatur von 74,5 °C ein Schmelzvorgang stattfindet. Dies ist durch den Peak der unteren Aufheizkurve (rot) ersichtlich, sowie durch die Kristallisation in der Abkühlkurve (blau) bei einer Temperatur von ca. 69 °C. Durch erneutes Aufheizen ist dieser Peak jedoch kaum mehr zu erkennen, was eventuell durch ein Verdampfen und Entweichen des Stoffes erklärbar ist. Dieser Peak steht für die Schmelze des Alkylketendimers. Auch in dieser Messung ist eine Erhöhung des Wärmestroms ab 200 °C erkennbar, die ebenfalls durch die Cellulose erklärbar ist.

Abbildung 20.
DSC-Messungen
von der Probe 19

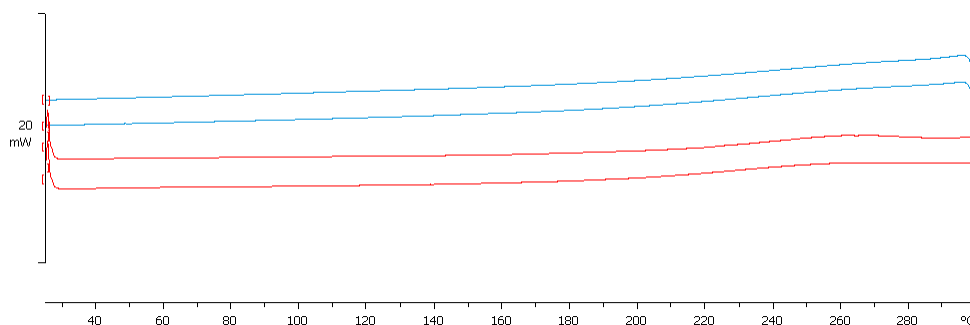
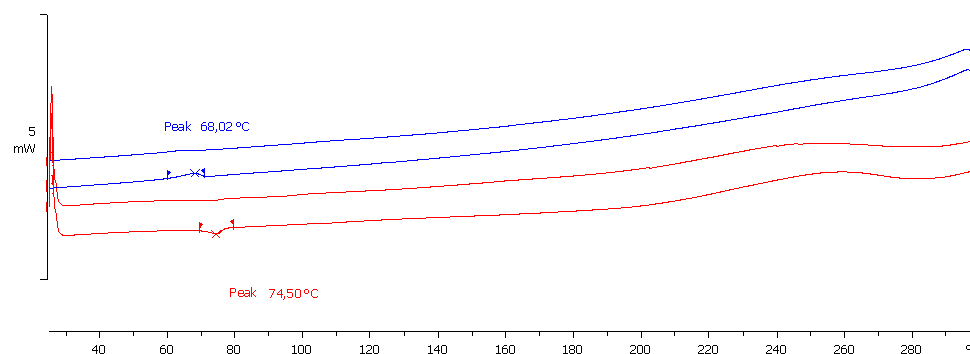


Abbildung 21.
DSC-Messungen
von der Probe 21



DMA Messungen von AKD- Modifizierten Proben

Ziel der DMA-Messungen war die Bestimmung des Erweichungsverhaltens der Laborblätter in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Der Erweichungsbeginn zeigt sich durch einen sprunghaften Phasenübergang. Am Erweichungsbeginn verlieren die Proben deutlich an Steifigkeit.

In Abbildung 22 ist der normierte komplexe Modul in Abhängigkeit der Tempera-

tur dargestellt. Hier kann man keinen Erweichungsbeginn der Proben feststellen.

In Abbildung 23 sieht man den Verlustfaktor $\tan\delta$ der in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt ist. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ gibt Auskunft über das Verhalten der Proben. Steigt der $\tan\delta$ über 1,0 besitzt die Probe flüssigkeitsähnliche Eigenschaften. Sie beginnt zu fließen. Erreicht der $\tan\delta$ die Fließgrenze von 1,0 nicht, überwiegen die Festkörpereigenschaften. Die Probe ist damit nicht fließfähig. Die gemessenen Proben mit AKD sind somit nicht fließfähig, da $\tan\delta$ kleiner als 1,0 ist.

Auch konnte durch Verpressung der Laborblätter keine thermoplastischen Eigenschaften erreicht werden.

Abbildung 22.
Speichermodul
von Proben 6, 19
und 20 in
Abhängigkeit von
der Temperatur

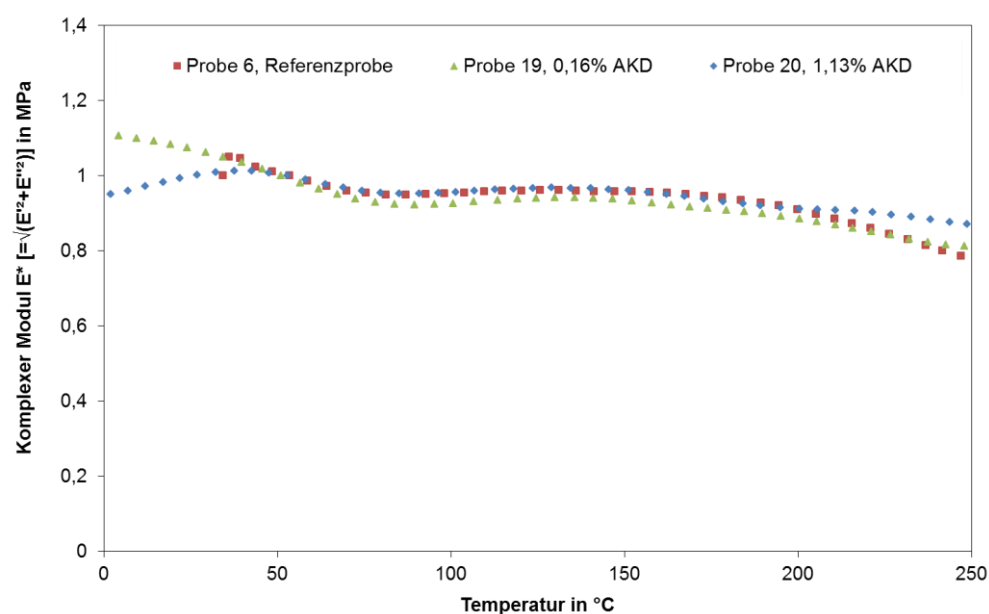
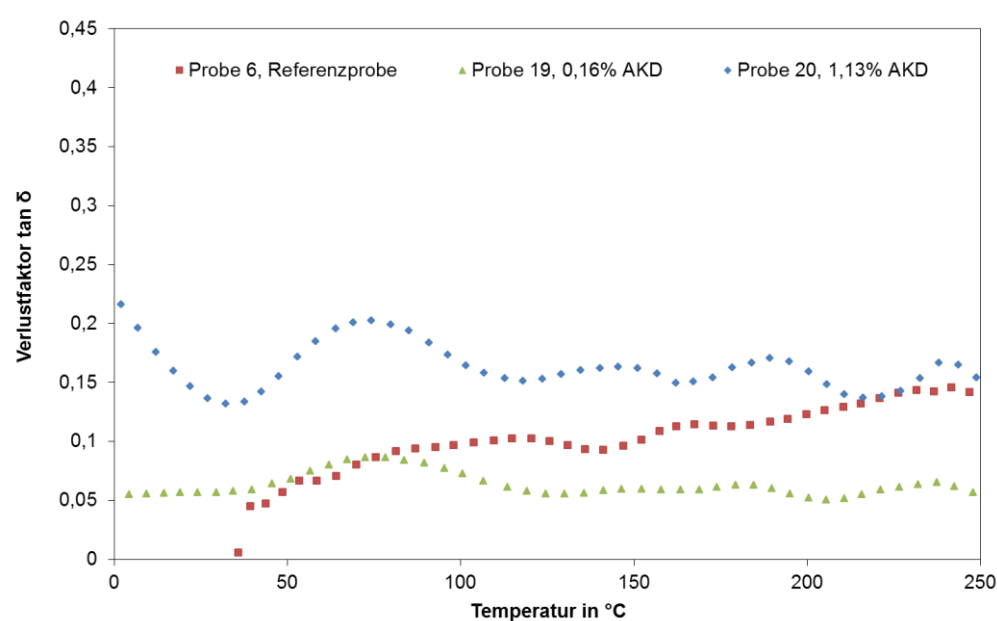


Abbildung 23.
Verlustfaktor von
Proben 6, 19 und
20 in Abhängigkeit
von der
Temperatur



**Anmerkungen
und Fazit**

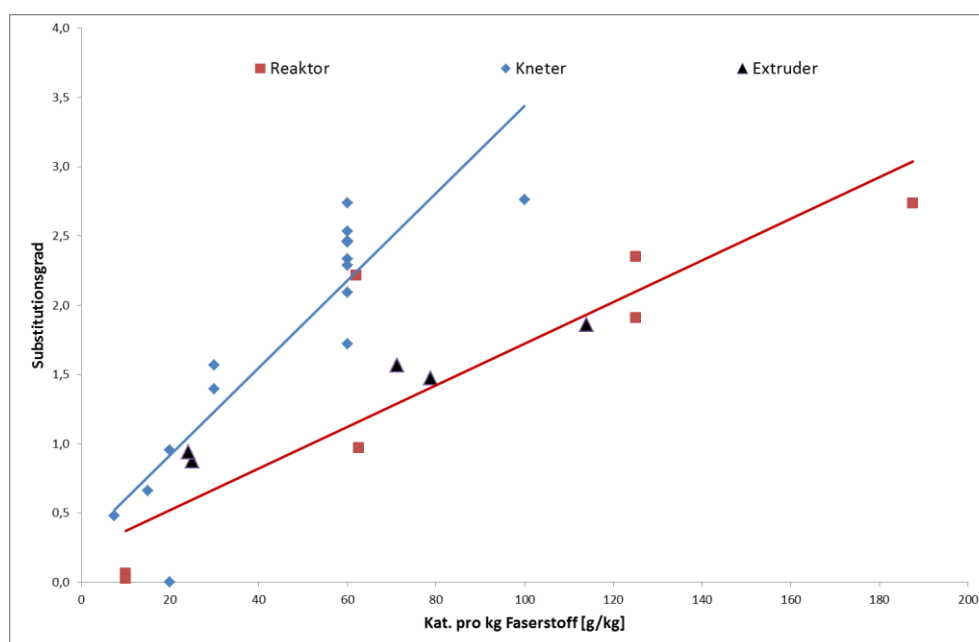
Obwohl die Faserstoffmodifizierung mit AKD im Knetter und im Extruder möglich ist, weisen die modifizierten Faserstoffen und davon gebildeten Laborblätter keine thermoplastischen Eigenschaften auf. Ein möglicher Grund davon ist ein geringer Gehalt von hydrophoben Alkylgruppen auf der Faseroberfläche. Dies sollte durch die Versuchsoptimierung in folgenden Projekten untersucht werden.

4.3 Fasermodifizierung mittels Reaktiv-Extrusion (Acetylierung)**4.3.1 Substitutionsgrad und Faserabbau****Einfluss des
Katalysators,
Temperatur,
Reaktionszeit auf
den DS**

Bei der Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure als Katalysator wurde ein Substitutionsgrad von 2,6 bis 3,0 bei kurzen Reaktionszeiten von bis zu 3 Minuten erreicht.

Bei der Verwendung von Iod als Katalysator kann der Prozess besser gesteuert werden. Hier wurden Substitutionsgrade zwischen 0,1-2,4 erreicht. Der Substitutionsgrad ist von der Temperatur, dem Iodanteil und der Reaktionszeit abhängig. Bei Raumtemperatur konnte ein Substitutionsgrad von 0,1 erreicht werden. Bei Temperaturerhöhung auf 50 °C wurde ein höherer Substitutionsgrad von 0,8-2,4 erzielt. Durch die Variation des Iodanteils kann zudem der Substitutionsgrad gesteuert werden (Abbildung 24).

Abbildung 24.
Substitutionsgrad
vs. Iodanteil

**Faserstoffabbau**

In Abbildung 25 sind die Unterschiede der acetylierten Faserstoffe sichtbar. Hier erkennt man, dass der Faserstoff mit einem Substitutionsgrad von 0,1 kaum verändert hat. Mit der Steigerung des Substitutionsgrades werden Proben pulverartig, während der Faserstoff mit dem Substitutionsgrad von 1,6 etwas bröckelig und gröber als die anderen Proben ist.

Abbildung 25.
Faserstoffabbau in
Abhängigkeit vom
Substitutionsgrad



DS 0,1



DS 0,8



DS 1,2



DS 2,9

Einfluss auf Faserlänge

Von allen Proben wurde die verbleibende Faserlänge ermittelt (Abbildung 25). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Behandlung von Faserstoffen unter aggressiven Bedingungen (Eisessig und Essigsäureanhydrid, hohe Temperatur, Scherkräfte) zur Faserverkürzung führt.

Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, sind die Faserlänge nach der Acetylierung im Knetter (bis 1,9 mm) deutlich höher als nach der Acetylierung im Extruder (0,47 mm). Es hängt damit zusammen, dass die Scherkräfte, die sich im Extruder bei der angewandten Schneckenkonfiguration ergeben, stärker als die Scherkräfte im Knetter sind. Es lässt sich auch vermuten, dass die Reduzierung der Anzahl von Knetelementen zur Steigerung der Faserlänge bei der Behandlung im Extruder führen kann. In der Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die Lichtmikroskopie-Aufnahmen der Proben mit dem Substitutionsgrad von 0,1 und 1,2 entsprechend abgebildet.

Die Ergebnisse demonstrieren auch gut, dass die Faserlänge und der Substitutionsgrad von acetylierten Fasern umgekehrt proportional zueinander sind. Es hängt damit zusammen, dass, einerseits, die Zerstörung von kristallinen Bereichen der Cellulose und, andererseits, die Zerstörung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Acetylierung stattfinden.

Bei der Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator wurde die Faserstruktur fast komplett abgebaut. Nach der Reaktion ergaben sich Faserlängen von nur noch 0,25 mm und einem Feinstoffanteil von 96,1%. Die Lichtmikroskopie-

Aufnahme bestätigt das (Abbildung 29).

Abbildung 26.
Faserlänge $L(l)$ in
Abhängigkeit vom
Substitutionsgrad

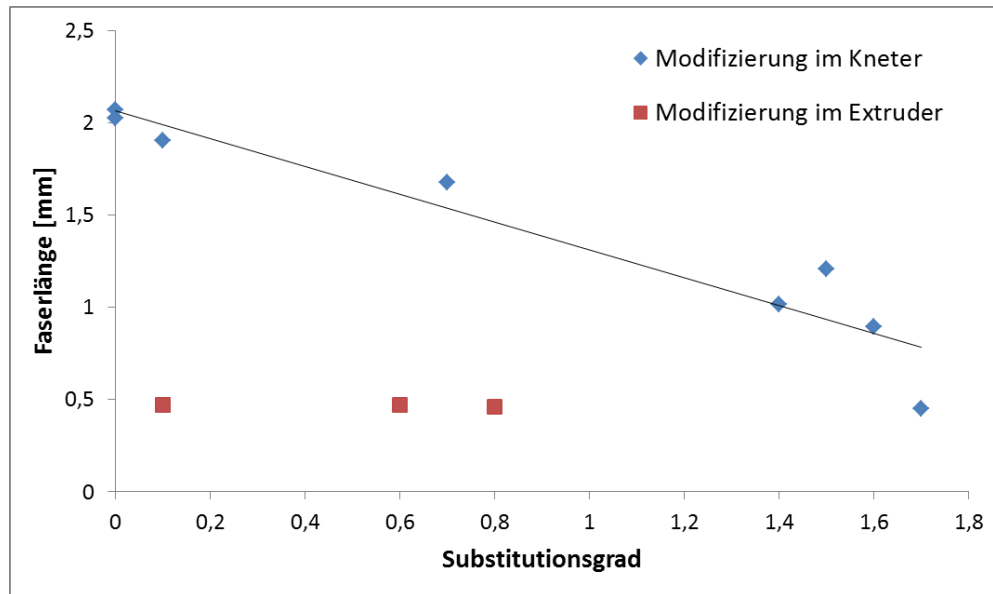


Abbildung 27.
Probe mit dem
Substitutionsgrad
von 0,1 unter dem
Lichtmikroskop

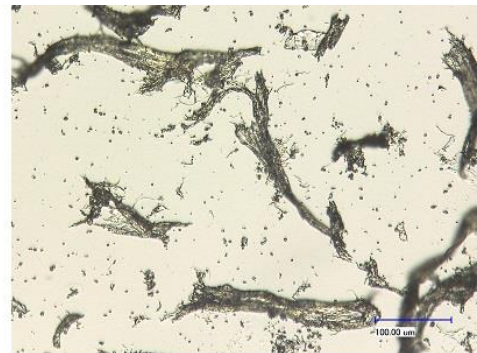


Abbildung 28.
Probe mit dem
Substitutionsgrad
von 1,2 unter dem
Lichtmikroskop



Abbildung 29.
Probe mit dem
Substitutionsgrad
von 2,9 unter dem
Lichtmikroskop

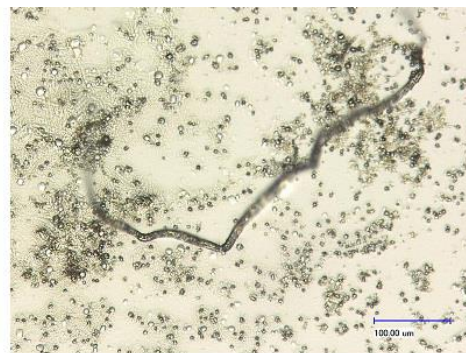


Tabelle 16.
Morphologische
Charakterisierung
des
Faserstoffabbaus
durch Acetylierung
im Extruder

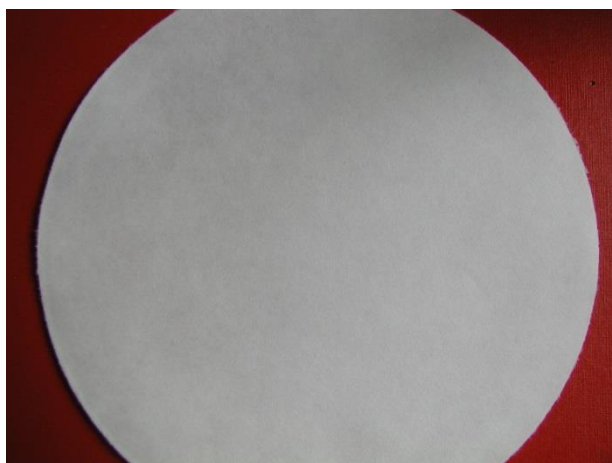
Versuch, #	Faserlänge L(l)	Fibrillierung	Feinstoffgehalt fines (n)
	[mm]	[%]	[%]
33	-	-	96,10
34	0,47	1,30	60,07
35	0,47	0,81	64,92
36	0,47	0,54	59,86
37	0,46	0,93	55,82

Laborblatt- bildung

Die Acetylierung von Cellulose mit Schwefelsäure als Katalysator führte zum kompletten Abbau der Faserstruktur (siehe Probe 33), und das hergestellte Pulver war für die Blattbildung nicht geeignet. Die Laborblattbildung aus seinen Mischungen mit unbehandelten Fasern war möglich, aber die Formation der Blätter war sehr schlecht.

Die Acetylierung von Cellulose mit Iod als Katalysator führte zum partiellen Abbau der Faserstruktur (Proben 34 bis 37). Die acetylierten Fasern waren für die Blattbildung geeignet, obwohl die geringe Faserlänge und die Hydrophobie von Fasern die schlechte Festigkeit von Laborblättern beeinflusst.

Abbildung 30.
Laborblatt aus
acetylierten
Fasern



Anmerkungen und Fazit

Die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid konnte erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde Reaktionsbedingungen ermittelt mit denen der Substitutionsgrad gesteuert werden kann. Im Extruder trat dabei jedoch eine deutliche Faserkürzung ein, die zum einen auf die Scherwirkung zurückzuführen ist und zum anderen auf den chemischen Abbau der Cellulose.

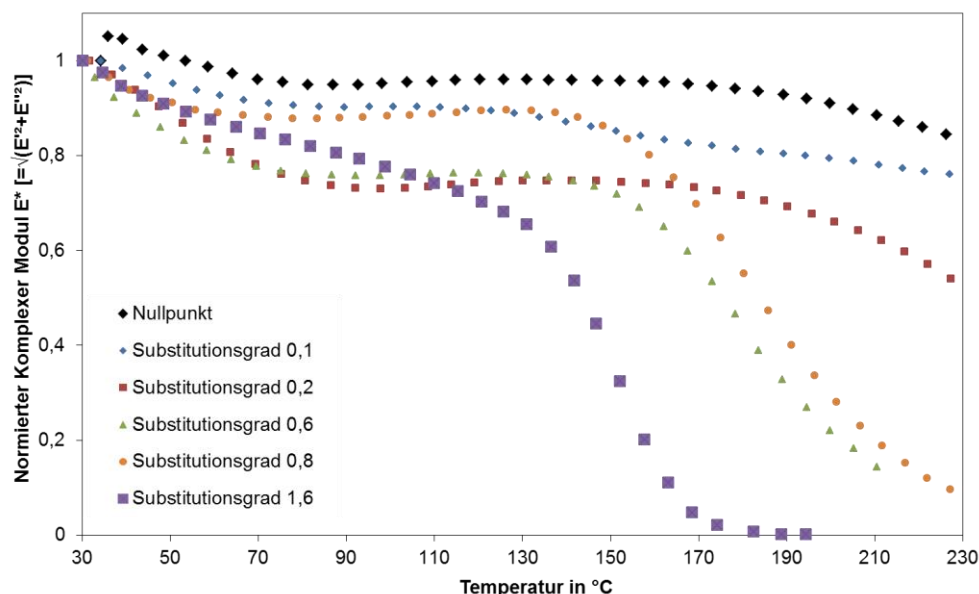
4.3.2 Thermoplastische Eigenschaften

DMA nach Acetylierung

Ziel der DMA-Messungen war die Bestimmung des Erweichungsverhaltens der Laborblätter in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Das Schubspeichermodul gibt Auskunft über die Steifigkeit oder „Härte“ des untersuchten Materials in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Der Erweichungsbeginn zeigt sich durch einen sprunghaften Phasenübergang, wodurch die Proben deutlich an Steifigkeit verlieren.

In Abbildung 31 ist der komplexe Modul der Proben mit einem Substitutionsgrad von 0,1 bis 1,6 in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet. Dabei kann man erkennen, dass die Proben mit einem Substitutionsgrad von 0,1-0,2 bis 200 °C nicht erweichen. Die Erweichungstemperatur der Proben mit einem Substitutionsgrad von 0,6 bis 0,8 liegt bei 180-190 °C. Durch die Erhöhung des Substitutionsgrads auf 1,6 lässt sich die Probe bei 150-160 °C erweichen.

Abbildung 31.
Vergleich des normierten komplexen Moduls der dynamisch mechanischen Analyse bei verschiedenen Substitutionsgraden

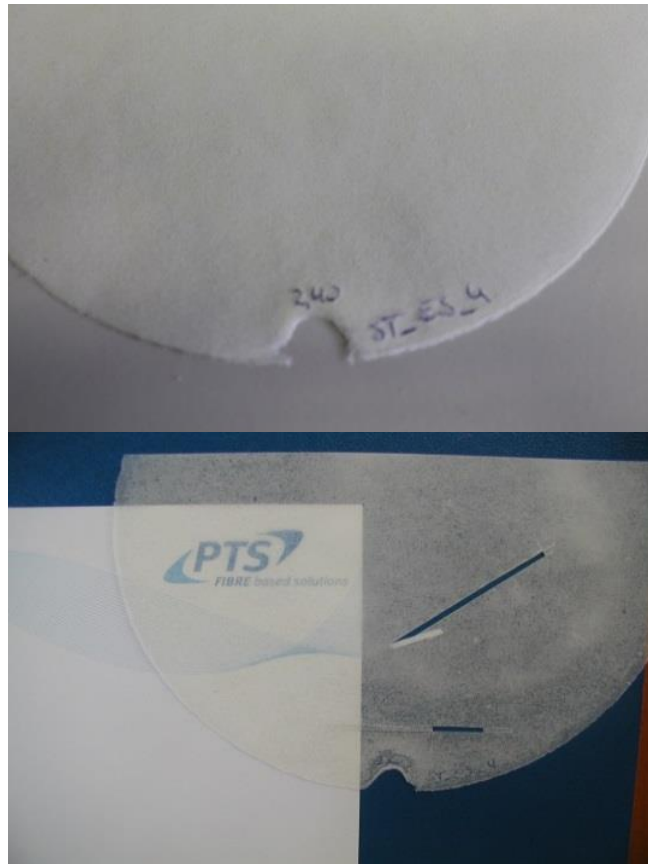


Heißverpresste Blätter

Die Proben mit dem Substitutionsgrad von 1,2 und 1,6 erweichen deutlich ohne die Fließgrenze zu erreichen. Sie können jedoch unter Druck und Temperatur verformt werden. Somit kann man anhand der heiß verpressten Laborblätter nachweisen, dass diese Proben thermoplastische Eigenschaften besitzen (Abbildung 32). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von der Blattoberfläche sowie von dem Blattquerschnitt zeigten, dass nach der Heißverpressung einzelne Fasern miteinander verschmolzen sind und sich eine homogene Schicht ausbildet (Abbildung 33).

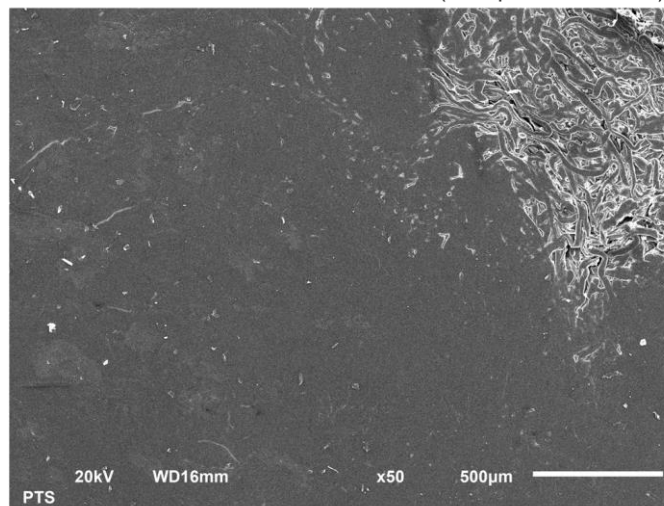
Abbildung 32.

Laborblatt aus
acetylierten
Fasern ohne
Heißverpressung
(oben) und nach
Heißverpressung
(unten)

**Abbildung 33.**

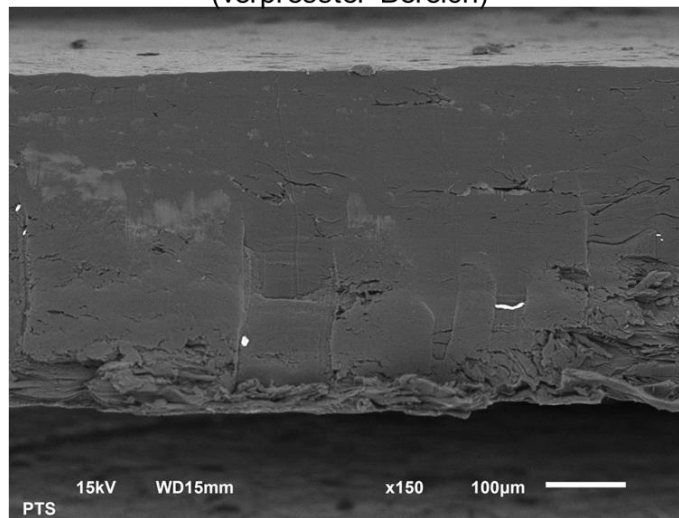
Rasterelektronen-
mikroskopische
Aufnahmen von
einem
heißverpressten
Blatt aus
acetylierten Fasern
(Oberfläche -
oben, Querschnitt -
unten)

einzelne unverschmolzene Fasern
(unverpresster Bereich)



miteinander verschmolzene Fasern
(verpresster Bereich)

miteinander verschmolzene Fasern
(verpresster Bereich)



Anmerkungen und Fazit

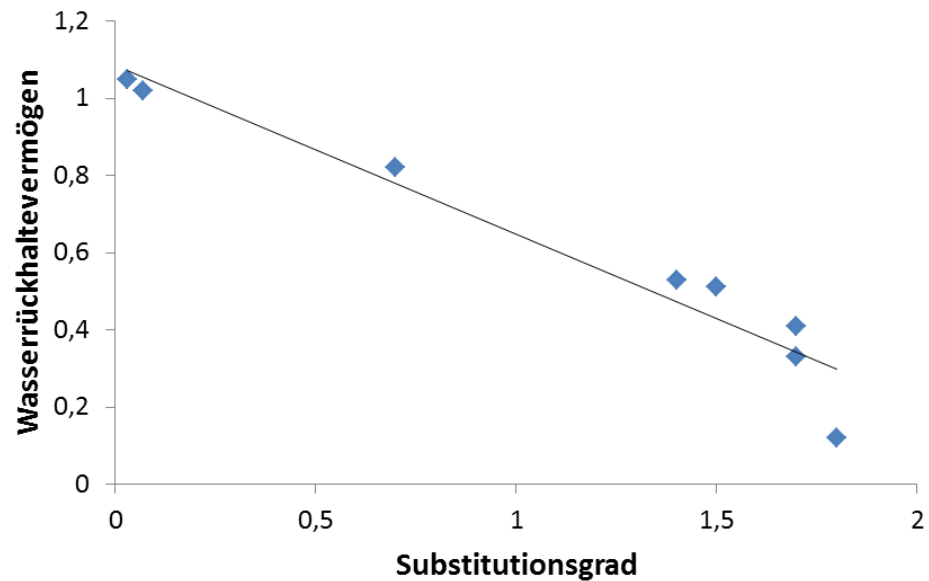
Die Blätter aus acetylierten Fasern mit dem Substitutionsgrad $> 1,2$ weisen thermoplastische Eigenschaften auf. Bei der Probe mit dem Substitutionsgrad von 1,6 wurde die Erweichungstemperatur von 160-170 °C beobachtet. Die Heißverpressung von Blättern aus dem acetylierten Faserstoff (DS 1,6) führt zu homogenen halbtransparenten Folien.

4.3.3 Verhalten gegenüber Wasser und Feuchte

Wasseraufnahme Nach der Acetylierung des Faserstoffs stieg dessen hydrophober Charakter. Ein Parameter dafür ist das Wasserrückhaltevermögen, das mit dem steigenden Substitutionsgrad sinkt (Abbildung 34). Das liegt daran, dass mit höherem Substitutionsgrad mehr OH-Gruppen der Cellulose funktionalisiert sind und somit weniger OH-Gruppen für Wassermoleküle zugänglich sind.

Bei der Reaktion von Fasern mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure als Katalysator wurde ein Wasserrückhaltevermögen von 0,12 g/g erreicht.

Abbildung 34.
Wasserrückhalte-
vermögen von
modifizierten
Fasern in
Abhängigkeit vom
Substitutionsgrad



Feucht- und Wasseraufnahme

Die Acetylierung von Faserstoffen hat einen deutlichen Einfluss auf die Feuchtabsorption von gebildeten Laborblättern (Abbildung 35). Bei der Steigerung der relativen Feuchtigkeit von 30% auf 90% bei 20 °C nehmen Blätter aus acetylierten Fasern weniger Luftfeuchte als die Blätter aus unmodifizierten Fasern auf.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Menge der aufgenommenen Feuchte sinkt mit dem steigenden Substitutionsgrad.

Die DVS-Messungen (Abbildung 36) deuten auch darauf hin, dass die Blätter aus den acetylierten Faserstoffen deutlich weniger Luftfeuchte (3,5-4% bei 80% rel. Luftfeuchte) im Vergleich mit den Blättern aus nicht-modifizierten Fasern aufnehmen (11-12% bei 80% rel. Luftfeuchte).

Abbildung 35.
Feuchtigkeitsauf-
nahme von
unverpressten
Blättern von
20°C/30%rLF zu
20°C/90%rLF in
Abhängigkeit vom
DS
Essigsäureanhy-
drid acetylierter
Proben

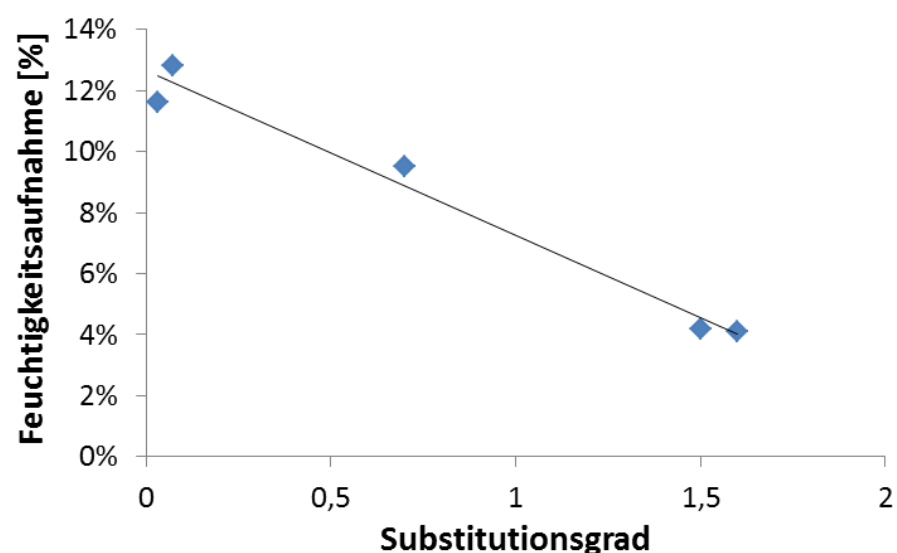
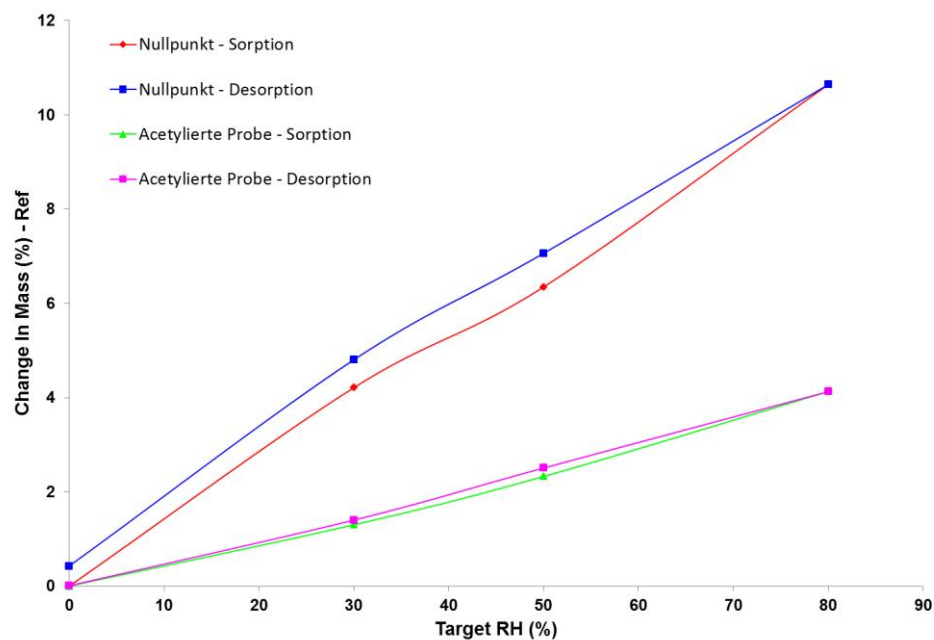


Abbildung 36.
Vergleich der
dynamischen
Dampfsorption der
acetylierten Probe
mit dem Nullpunkt

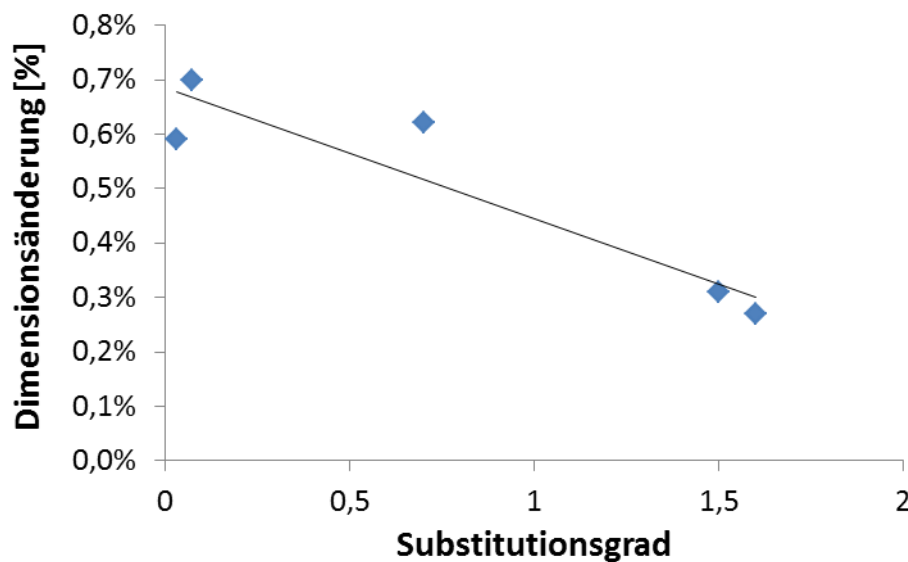


Dimensions- änderung

Abbildung 37 zeigt die Dimensionsänderung von Laborblättern aus acetylierten Fasern bei einer Änderung der Luftfeuchte von 20% auf 90% rel. Luftfeuchte. Die Temperatur wurde mit 20 °C konstant gehalten.

Da die Blätter aus acetylierten Fasern weniger Wasser und Luftfeuchte aufnehmen, verhindert die Acetylierung von Faserstoffen deren Quellung. Als Folge davon sinkt die gemessene Dimensionsänderung von Blättern aus acetylierten Fasern mit dem steigenden Substitutionsgrad.

Abbildung 37.
Dimensionsänderung von
unverpressten
Blättern von
20°C/30%rLF zu
20°C/90%rLF in
Abhängigkeit vom
DS



Randwinkelbe- stimmung

Ab dem Substitutionsgrad von 2,4 kann die Hydrophobie von Fasern und Blätter auch mittels der Randwinkelbestimmung ermittelt werden (Abbildung 38).

Abbildung 38.
Wasserrandwinkel
messungen von
unmodifizierter
Probe (links) und
acetylierter Probe
(rechts)



**Anmerkungen
und Fazit**

Die Hydrophobität von acetylierten Fasern und davon gebildeten Blätter steigt mit der Erhöhung des Substitutionsgrades. Das liegt daran, dass bei fortschreitender Reaktion mehr OH-Gruppen der Cellulosefasern umgesetzt werden. Die Papiere der Proben sind deutlich hydrophober als der Nullpunkt.

4.4 Erzeugung von Cellulosepalmitaten

4.4.1 Substitutionsgrad und Faserabbau

Ergebnisse

Die wesentlichen Ergebnisse aus der Produktcharakterisierung sind in der unten stehenden Tabelle dargestellt und werden im Folgenden diskutiert.

Versuch, #	Palmitat- Gehalt	Substitutionsgrad	Faserlänge	WRV	SR-Wert
	[%]	[-]	[mm]	[g/g]	[-]
38	12,2	0,109	2,085	0,61	15
39	15,7	0,101	1,515	0,66	12
40	12,0	0,110	1,660	0,37	12
41	65,2	1,32	0,270	0,30	10
42	21,7	0,20	0,375	0,32	10
43	47,4	0,65	0,28	0,28	10

**Palmitat-Gehalt
und
Substitutions-
grad**

Der höchste Substitutionsgrad wurde für die Probe 41 bestimmt. Entsprechend lässt sich schlussfolgern, dass für die Reaktion ein Aufheizen auf mindestens 60°C erforderlich ist.

Faserlänge

Mit Fortschreiten der Reaktion wird die Faserlänge reduziert. Dies wird deutlich an der Probe 41, die einen hohen Substitutionsgrad aufweist. Die mittlere Faserlänge wird von 2,10 mm auf 0,27 mm reduziert. Die Proben 38 bis 40 weisen Faserlängen über 1,0 mm auf. Alle anderen Proben liegen deutlich unter 1,0 mm.

WRV und SR-Werte

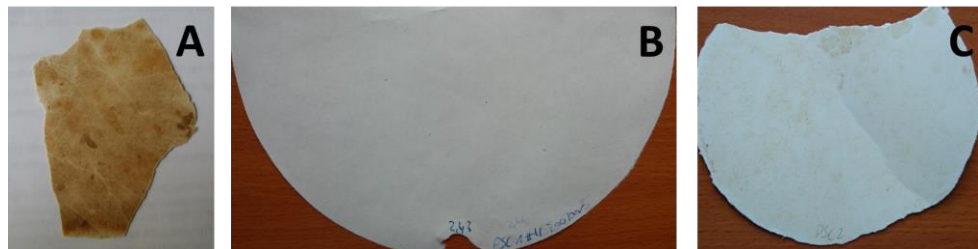
Die Veresterung der Fasern mit Palmitinsäurechlorid führt zur deutlichen Verminderung des Wasserrückhaltevermögens und des SR-Wertes.

Laborblattbildung

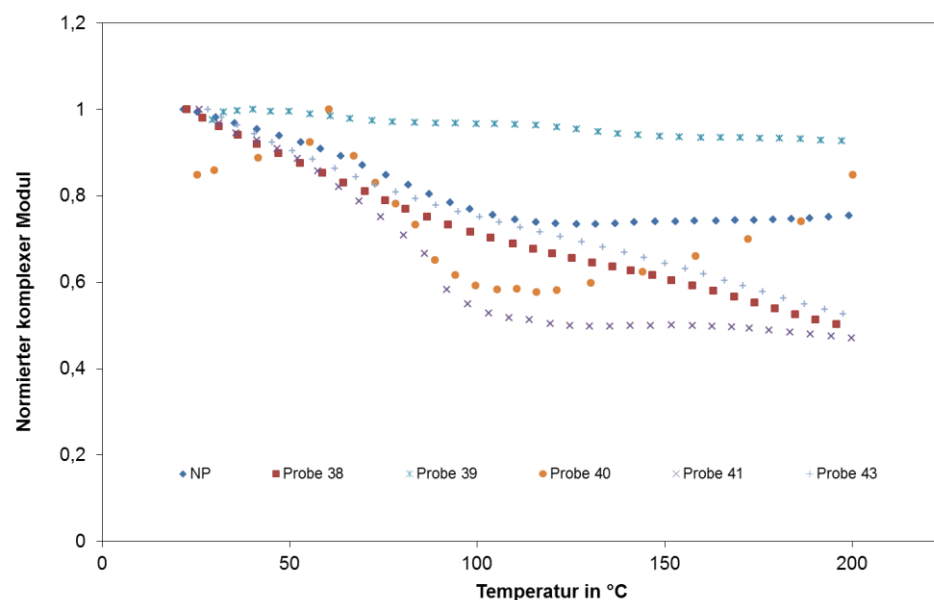
Aufgrund der fehlenden Festigkeit der Cellulose-Palmitate mit hohem DS-Wert wurden Laborblätter nur aus Proben 38 bis 40 gebildet. Der Grund für die fehlende Festigkeit liegt an der reduzierten Faserlänge und an der hohen Hydrophobität von den modifizierten Fasern. Von der Probe 41 bis 43 wurden Filterkuchen erzeugt, die bei 200 °C und einem Flächendruck von 2000 N/cm² verpresst wurden (Abbildung 39).

Abbildung 39.

(A) Heißverpresster Filterkuchen aus Probe 41,
(B) Laborblatt aus Probe 40 und
(C) Heißverpresster Filterkuchen aus Probe 43

**DMA-Ergebnisse**

Das Erweichen wurde wiederum mittels DMA untersucht (Abbildung 40). Das stärkste Erweichen wurde für die Probe 41 (blau) mit dem höchsten Substitutionsgrad ab 150 °C gefunden. Die geringer substituierten Proben zeigten keine Erweichung.

Abbildung 40.
DMA-Ergebnisse normiert**Bewertung**

Ein Erweichen der Proben findet erst beim Substitutionsgrad von 1,3 statt. Bei diesem Substitutionsgrad findet allerdings ein starker Faserabbau statt. Eine Anwendung für die Blattbildung erscheint somit weniger vielversprechend als mit den Celluloseacetaten, bei denen die Faserlänge bei der Reaktion erhalten werden konnte.

4.5 Compoundierung von cellulosischen und Kunststofffasern im Extruder

Übersicht Eine weitere Möglichkeit, thermoplastische Eigenschaften bei papierbasierten Produkten zu gewinnen, ist cellulosische Fasern mit Kunststoffen zu vermischen. Im Gegensatz zur Reaktiv-Extrusion findet keine kovalente Modifizierung von Hydroxylgruppen bei der Compoundierung statt, sondern werden die Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen Fasern mittels Kunststofffasern nur rein mechanisch getrennt.

4.5.1 Compoundierung mit Stärkepalmitat

Compoundierung von Stärkepalmitat mit Faserstoff Als eine Arbeitshypothese wurde es vorausgesetzt, dass die Beschichtung von cellulosischen Fasern mit einem thermoplastischen Kunststoff durch die Vermischung von beiden Komponenten oberhalb der Glasübergangstemperatur des Kunststoffes stattfinden. Um dies zu prüfen, wurde 10 wt% Stärkepalmitat mit dem NBSK-Zellstoff oberhalb der Glasübergangstemperatur vom Stärkepalmitat bei 80 °C vermischt, und daraus resultierte Papiere erzeugt. Die hergestellten Papiere wurden heiß verpresst, und ihre thermoplastische Eigenschaften wurden mittels DMA gemessen.

Die heiß verpressten Laborblätter wiesen eine schlechte Homogenität auf (Abbildung 41) und haben einen hohen Gehalt von halbtransparenten Fragmenten aus beschichteten mit Stärkepalmitat Fasern. Aufgrund der schlechten Homogenität wiesen die resultierenden Papiere keine thermoplastischen Eigenschaften auf (Abbildung 42).

Abbildung 41.
Heißverpresstes
Laborblatt aus der
Mischung von
Stärkepalmitat und
Faserstoff
(Probe 44)

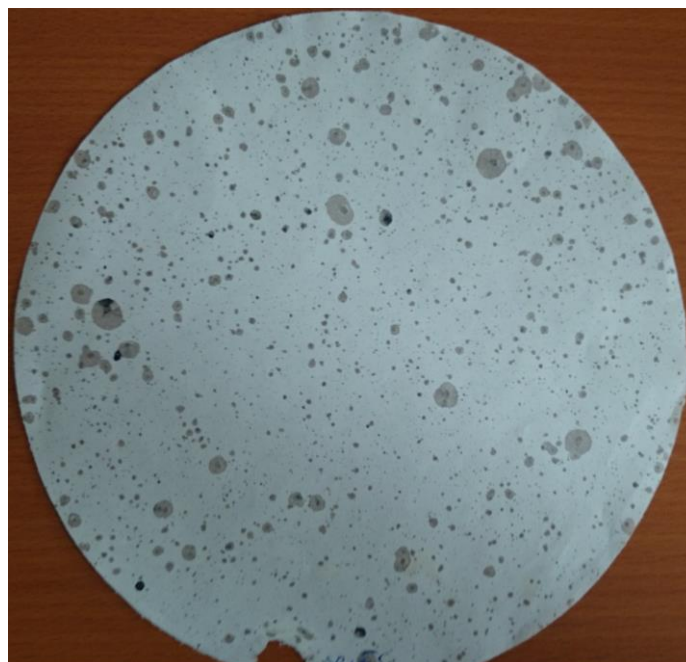
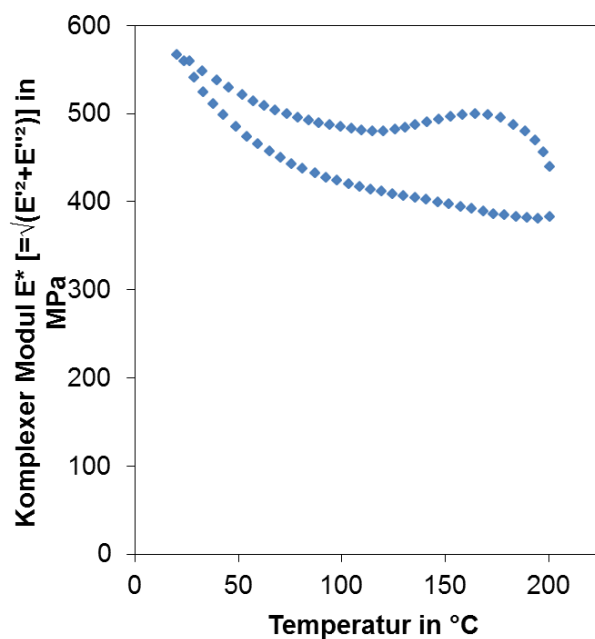


Abbildung 42.
Komplexer
E-Modul von
Probe 44



4.5.2 Compoundierung mit Polyethylen und Polypropylen

Morphologische Charakterisierung von Kunststoff-Faser- Compounds

Bei der Compoundierung im Extruder wurden jeweils 24% Kunststoff-Fasern bezogen auf den cellulosischen Faserstoff zudosiert. Die Faserlängen der Proben betrugen mit Polyethylen-Fasern 0,77 mm und mit Polypropylen-Fasern 0,69 mm. Es kommt zu einer starken Verkürzung der Fasern und zu einer starken Fibrillierung von 3,0%. Auch der Feinstoff-Gehalt ist durch die starke Faserkürzung mit über 50% hoch.

In Abbildung 43 und Abbildung 44 sind die Fasern der Proben 46 (compoundiert mit PE-Fibriden) und 45 (compoundiert mit PP-Fibriden) unter dem Lichtmikroskop abgebildet. Zu beobachten sind dabei die vielen Feinstoffe, die durch die Faserkürzung gebildet wurden. Außerdem eine starke Fibrillierung durch absteigende Fibrillen an den längeren Fasern ersichtlich. Die in den Abbildungen durchsichtigen Fasern entsprechen den Kunststoff-Fasern.

Abbildung 43.
Lichtmikroskopie-
Aufnahme
Probe 45

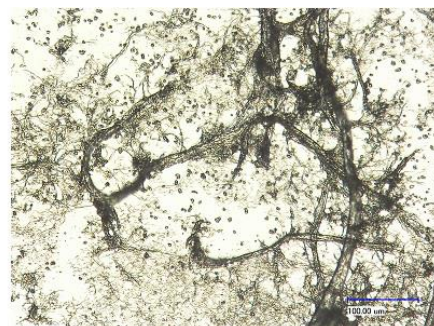
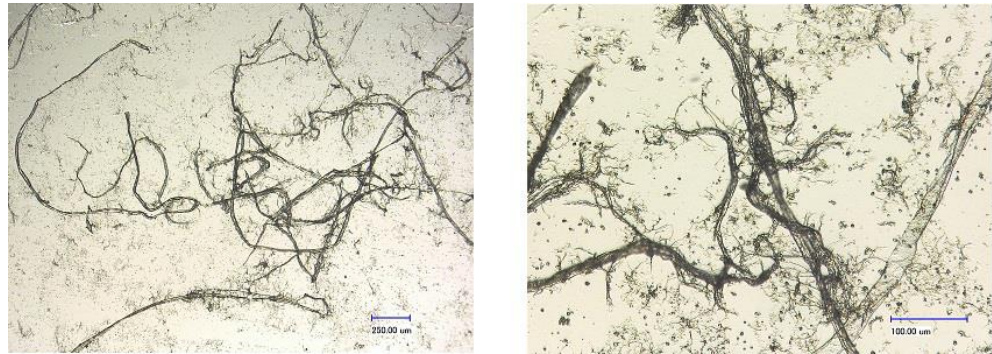


Abbildung 44.
Lichtmikroskopie-
Aufnahme
Probe 46



Thermoplastische Eigenschaften

In Abbildung 45 ist der normierte komplexe Modul der dynamisch mechanischen Analyse der Proben 45 und 46 im Vergleich zu Probe 6 in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet. Dabei kann man erkennen, dass die Erweichungstemperatur der Proben 45 und 46 bei ca. 120 °C liegt.

In Abbildung 46 ist der Verlustfaktor $\tan\delta$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Probe 46 mit Polyethylen-Fasern erreicht einen Wert über 1,0 und ist somit fließfähig, während die Probe mit Polypropylen-Fasern den Wert von 1,0 nicht erreicht. Somit zeigt die Probe mit Polyethylen deutliche Flüssigkeitseigenschaften während die Probe mit Polypropylen Feststoffeigenschaften besitzt.

Abbildung 45.
Vergleich des
nominierten
komplexen Moduls
der dynamisch
mechanischen
Analyse von PE-
(Probe 45) und
PP-haltigen
(Probe 46) Blättern
im Vergleich mit
unmodifizierter
Probe 6

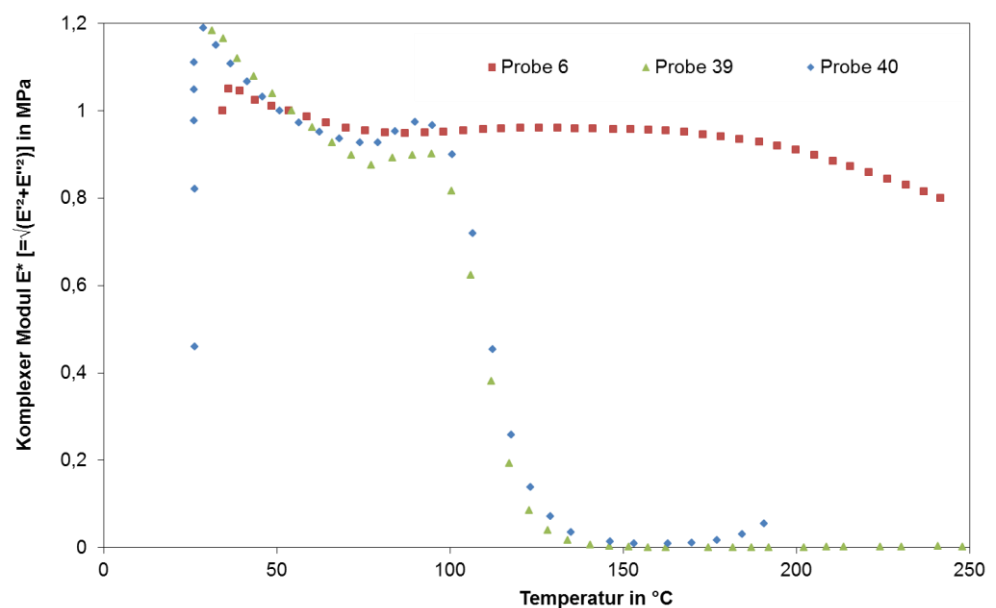
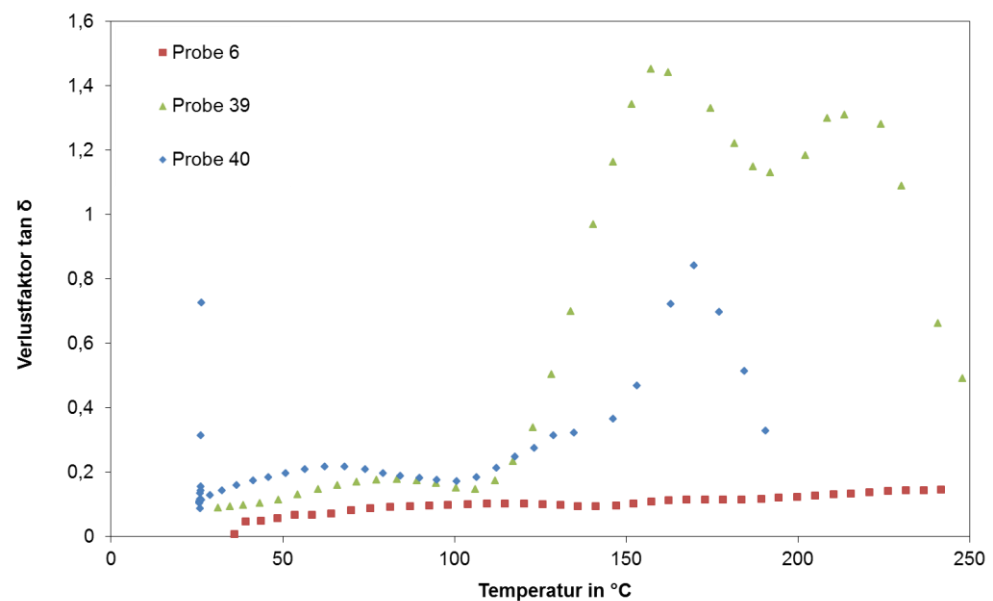


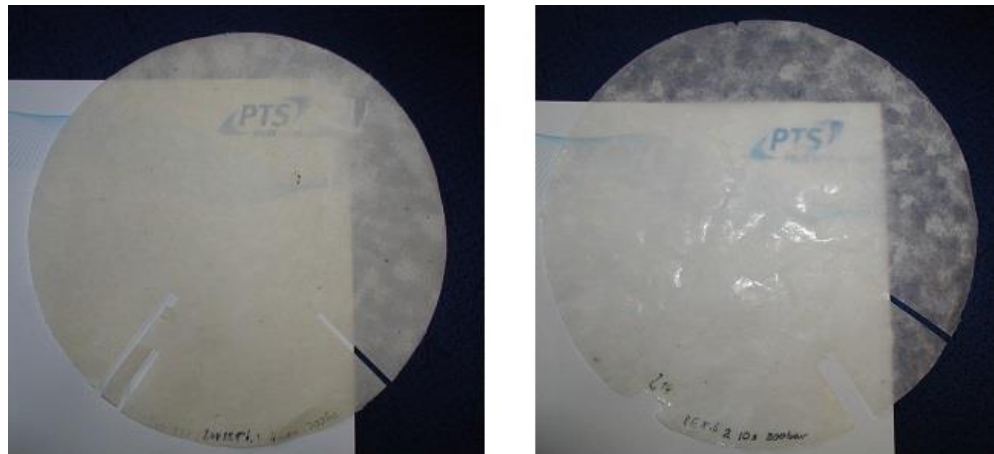
Abbildung 46.
Vergleich des Verlustfaktors der dynamisch mechanischen Analyse von PE- (Probe 45) und PP-haltigen (Probe 46) Blättern im Vergleich mit unmodifizierter Probe 6



Nachverarbeitung: Heißverpressung

Für einen Vergleich der Proben wurden die gebildeten Laborblätter verpresst und verglichen, siehe Abbildung 47. Durch die Verpressung konnten die Proben unter Druck und einer Temperatur von 200 °C transparent verformt und somit thermoplastische Eigenschaften nachgewiesen werden. Dabei konnte ein besseres Ergebnis mit den Polypropylen-Fasern compoundingten cellulosischen Fasern festgestellt werden.

Abbildung 47.
Vergleich der verpressten Laborblätter der Proben 45 und 46



Wasser- und Feuchtaufnahme

Um ein hydrophobes Verhalten der compoundingten Fasern festzustellen, wurden das Wasserrückhaltevermögen und der Mahlgrad gemessen. Im Vergleich mit acetylierten Proben weisen die compoundingten Proben deutlich höhere WRV- und SR-Werte auf, da die Hydroxyl-Gruppen nicht kovalent modifiziert wurden (Tabelle 17).

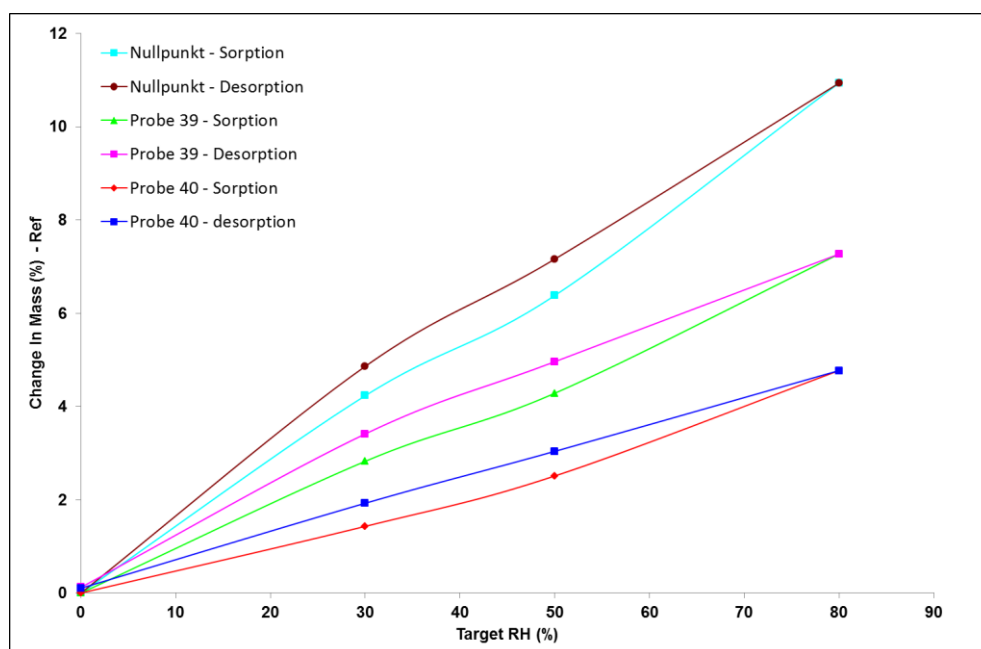
Ein hydrophoberes Verhalten von Proben 45 und 46 konnte nur durch die dynamische Dampfsorption nachgewiesen werden. Dazu wurden die Laborblätter aus Proben 45 und 46 verpresst und mittels dynamischer Dampfsorption untersucht, siehe Abbildung 48. Es zeigt sich, dass die Blätter aus den Proben 45 und 46 weniger Feuchte als Blätter aus unmodifizierten Fasern aufnehmen. Ein Grund dafür ist, dass die zugänglichen Bereiche für Feuchte durch die Verpressung und

Verschmelzung von Kunststofffasern blockiert wurden.

Tabelle 17.
Wasserückhalte-
vermögen und
Entwässerungs-
grad von im
Extruder acety-
lierten und com-
poundierten Pro-
ben

Versuch, #	WRV	SR
	[g/g]	[-]
Nullpunkt	0,99	15
44	0,40	7
45	1,22	45
46	1,06	42

Abbildung 48.
Vergleich der
dynamischen
Dampfsorption der
Proben 45 und 46
mit dem Nullpunkt



4.5.3 Compoundierung mit acetylierten Fasern

Compoundierung von acetylierten und nicht- acetylierten Fasern

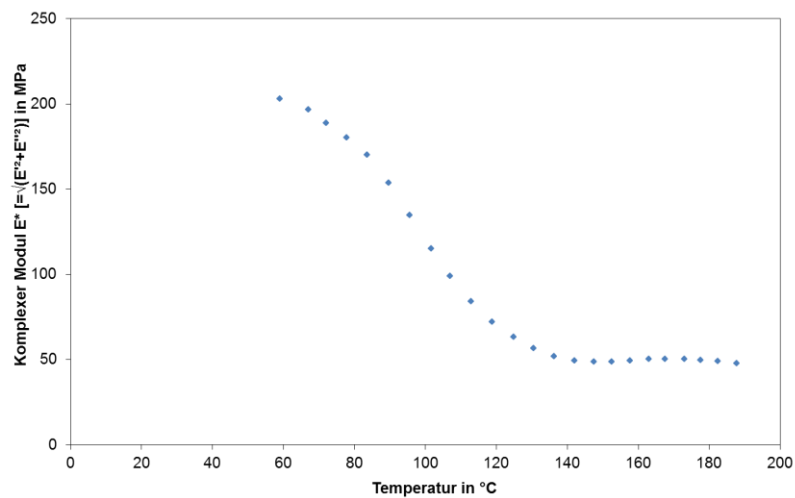
Es wurde vorausgesetzt, dass der Nachteil von Blättern aus acetylierten Fasern (geringe Festigkeit) durch die Herstellung von gemischten Blättern aus acetylierten und nicht acetylierten Faserstoffen vermieden werden kann. Um dies zu prüfen, wurden 50 wt% acetylierten Fasern (DS 2,7) mit dem unbehandelten NBSK-Zellstoff geknetet, und daraus resultierte Papiere wurden erzeugt. Die hergestellten Papiere wurden heiß verpresst.

Die hergestellten und heiß verpressten Blätter wurden stark inhomogen (Abbildung 49). Die schlecht redispergierten acetylierten Fasern erkennt man als braune Flecken. Trotz der schlechten Homogenität, wiesen diese Blätter thermoplastische Eigenschaften auf (Abbildung 50).

Abbildung 49.
Heiß verpresstes
Laborblatt aus der
Mischung von
acetylierten und
nicht-acetylierten
Fasern (Probe 47)



Abbildung 50.
Komplexer E-
Modul von Probe
47



4.5.4 Anmerkungen und Fazit

Die Compoundierung von cellulosischen Faserstoffen mit Kunststoffen ist eine unkomplizierte Methode, thermoplastische Eigenschaften bei Papierprodukten zu gewinnen. Da die Mischungen zum Teil aus unbehandelten Fasern bestehen, erfolgt die Blattbildung ohne Schwierigkeiten. Die bisher hergestellten Blätter weisen schlechte Homogenität auf, die in folgenden Projekten verbessert werden soll.

5 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsprojektes war es, temperaturabhängige Bindungsmechanismen im Papier über eine oberflächennahe Fasermodifikation mit thermoplastischen Additiven oder einer heterogenen Fasermodifikation unter Nutzung von Extruder- und Compoundiertechnologien aufzubauen. Damit sollte überprüft werden, ob dieser Weg es ermöglicht, die thermoplastische Umformbarkeit und die Dimensionsstabilität des Werkstoffs Papier signifikant zu verbessern.

Das Potenzial der chemischen Modifizierung vom NBSK-Faserstoff mit Alkylketendimeren, Essigsäureanhydrid und Palmitinsäurechlorid sowie das Potenzial der Compoundierung vom NBSK-Faserstoff mit verschiedenen thermoplastischen Kunststoffen (Polyethylen, Polypropylen und Stärkepalmitat) sowie mit acetylierten Fasern für die Herstellung von thermoplastischen Papieren wurde ermittelt.

Die chemische Modifizierung vom NBSK-Faserstoff mit Alkylketendimeren, Essigsäureanhydrid und Palmitinsäurechlorid führt zur folgenden Auswirkungen: Faserhydrophobierung (als Folge davon – Senkung des SR-Wertes) und Faserabbau (als Folge davon – Faserverkürzung und Steigerung des Feinstoffanteils). Faserstoffe bzw. davon gebildete Blätter weisen mit einem bestimmten Massenanteil von hydrophoben Gruppen (ca. 40%) einen Glasübergang auf und formen halbtransparente homogene Folien nach Heißverpressung. Bei einem zu hohen Anteil von hydrophoben Gruppen ist die Laborblattbildung nicht mehr möglich, da die Anzahl von Wasserstoffbrückenbildungen für die Adhäsion zwischen einzelnen Fasern zu gering ist.

Die Compoundierung vom NBSK-Faserstoff mit thermoplastischen Kunststoffen (Polyethylen, Polypropylen und Stärkepalmitat) sowie mit acetylierten Fasern ist im Vergleich mit der chemischen Modifizierung eine wenig komplizierte Methode für die Gewinnung von thermoplastischen Eigenschaften. Die Laborblattbildung war in meisten Fällen möglich. Die Compoundierung unter den untersuchten Bedingungen führte zu den optisch inhomogenen Laborblättern, die trotzdem einen Glasübergang auswiesen. In weiteren Projekten soll die Vermischung bzw. die Dispergierung von unpolaren Kunststoffen verbessert werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Seth R.S. Understanding sheet extensibility. Pulp & Paper Canada, 20, T31-T38, 2005.
- 2 Cluett S.L., Troy N.Y. Modified Paper and Method for its Manufacture. US Patent 2,624,245, 1947.
- 3 Ankerfors M., Lindström T. Mouldable Material. Patent, WO 2011/087438 A1, 2010.
- 4 Vuoti, S., Laatikainen H., Johansson L.-S., Saharinen E., Retuilainen E. Chemical modification of cellulosic fibers for better convertibility in packaging applications Carbohydrate Polymers, 90, 549-559, 2013.
- 5 Sawai D., Nozoe, Y., Yoshitani, T., Tsukada Y. Development of New Cellulose-based Polymers with Excellent Melt-processability. Fujifilm Research & Development, 57, 55-58, 2012.
- 6 Bhandari P. Chemical modification of polysaccharides using reactive extrusion. Dissertation, University of Nebraska, 2012.
- 7 Oca P. M. Vergleichende Charakterisierung verschiedener Polymere mit Hilfe von dynamisch mechanischer Analyse (DMA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Forschungsarbeit. TU München, 2013.
- 8 Ehrenstein, G.W. Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung. Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- 9 URL: http://www.inf.fh-bonn-rhein-sieg.de/annamedia/Bilder/projekte/Dentalmassen/Funktionsprinzip_DSC_DMA_DEA.pdf
- 10 Trawiel P., Ehrenstein G.W., Riedel G. Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, München, 2003. 2. Auflage
- 11 Tieke B. Makromolekulare Chemie. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. 2. Auflage.
- 12 Plew P. Nachweis synthetischer Leimungsmittel im Papiererzeugungsprozess mittels NIR-Technik. Abschlussbericht, PTS Heidenau, 2001.
- 13 Popa V. I., Ciolacu D., Ciolacu F. Amorphous cellulose - structure and characterization. Cellulose Chem. Technol., 45 (1-2):13-21, 2011.