



INFOR-Projekt Nr. 193

**Steigerung der Energieeffizienz bei der Trocknung von
Papier und Papierstrichen durch intelligente, schaltbare
Polymere**

Schlussbericht

Dezember 2017

Papiertechnische Stiftung – PTS
Heidenau

Technische Universität Darmstadt
Makromolekulare Chemie
und Papierchemie (MAP)

Prof. Dr. Frank Miletzky
Projektbearbeiter:
M. Sc. Andreas Geißler

Prof. Dr. Markus Biesalski
Projektbearbeiter:
Maximilian Nau

INFOR-Projekt Nr. 193

**Steigerung der Energieeffizienz bei der Trocknung
von Papier und Papierstrichen durch intelligente,
schaltbare Polymere**

INFOR-Projekt Nr. 193

Steigerung der Energieeffizienz bei der Trocknung von Papier und Papierstrichen durch intelligente, schaltbare Polymere

- Abschlussbericht -

Forschungsstellen

Papiertechnische Stiftung (PTS), Heidenau

Andreas Geißler

TU Darmstadt, Makromolekulare Chemie und Papierchemie (MAP)

Maximilian Nau

Projektlaufzeit: 01.07.2016 – 30.06.2017

(kostenneutrale Verlängerung bis Ende 2017)

Heidenau, Dezember 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
	Abbildungsverzeichnis	7
	Tabellenverzeichnis	10
2	Ausgangssituation und Problemstellung bei Antragstellung	11
3	Forschungsziel	13
4	Lösungsweg bei Antragstellung	14
5	Ergebnisse	17
5.1	AP1 – Rohstoffauswahl.....	17
5.2	AP2 – Charakterisierung der Rohstoffe.....	23
5.3	AP3 – Versuchs- und Messtechnikaufbau	27
5.4	AP4.1 – Einsatz als Massebestandteil im Papierprodukt	31
5.5	AP4.2 – Einsatz als Streichfarbenbestandteil	40
5.6	AP5 – Funktionsprüfung und Auswahl des Einsatzbereiches.....	44
5.7	AP6 – Einfluss der Polymere auf die Produkteigenschaften	62
5.8	AP7 – Optimierung / Technikumsversuch.....	68
6	Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung.....	73
7	Literaturverzeichnis	74
8	Anhang.....	75

1 Zusammenfassung

Projektziel Es existieren Polymere, welche bei erhöhten Temperaturen in Lösungsmitteln, so genannte „Mischungslücken“ zeigen. Das heißt bei einer Temperaturerhöhung kollabieren die solvatierten Polymere und verdrängen so die Lösungsmittelmoleküle aus den hydrodynamischen Volumina. Dieses Lösungsmittel (Wasser) liegt bei der Trocknung in „freier“ Form vor und benötigt somit keine zusätzliche Energie wie sie bei der Verdampfung gebundenen Wassers erforderlich ist.

Diese in der Polymerliteratur als LCST-Polymere (LCST = Lower Critical Solution Temperature) bekannten Makromoleküle können so aufgebaut sein, dass sie im Temperaturbereich von 30 °C bis über 80 °C entmischen (kollabieren). Systematisch wurde diese Struktur-Eigenschafts-Beziehung u.a. an Methacrylat-Copolymeren herausgearbeitet [1]. Mit analogen LCST-Eigenschaften ausgestattet und zudem sehr attraktiv, weil kostengünstig, kommerziell verfügbar und ökologisch unbedenklich sind die durch polymeranaloge Umsetzung zugänglichen Celluloseether. Speziell die Methyl-, Ethyl- und Hydroxypropylether der Cellulose sind gängige Vertreter und werden u. a. als Verdicker, Kleister, Gleit- und Schmiermittel verwendet. Die LCST der Cellulosederivate kann durch die Art der Substituenten durch den Substitutionsgrad und auch durch die Molmasse des Polymers in weiten Bereichen beeinflusst werden. Üblicherweise liegen die LCST der meisten Celluloseether ebenfalls im Bereich von ca. 30 bis 80 °C [2, 3].

Ziel des INFOR-Projekts ist es, in einer *proof-of-concept* Studie diese Polymere, in Hinblick auf ihre Nutzbarkeit in der Papierindustrie zu prüfen. Durch ihre intrinsischen Eigenschaften besitzen diese Polymere das Potenzial, die Abgabe und Desorption von Wasser zu erleichtern und so zu Einsparungen an Trocknungsenergie zu führen. Im Rahmen dieses Projektes soll dieser Effekt anhand von Modellpapieren und Papierstrichen untersucht werden.

Zielgruppen

Tabelle 1: Zielgruppe(n) der Projektergebnisse und Grad der Nutzbarkeit

Grad der Nutzbarkeit in verschiedenen Branchenbereichen	1	2	3	4	5 (stärkste Nutzbarkeit)
Graphische Papiere					
Verpackungspapiere					
Hygienepapiere					
Spezialpapiere					

Lösungsweg

Durch eine vorgelagerte Versuchsserie sollten zunächst vielversprechende Cellulosederivate für weitere Untersuchungen ausgewählt werden. Zielfunktion war die Beeinflussung des Trocknungsverhaltens von Papiererzeugnissen zur Steigerung der energetischen Effizienz. Zu diesem Zweck waren Charakterisierung hinsichtlich des Lösungsverhaltens (Viskosität) und der thermischen Schaltbarkeit (LCST) erforderlich. Mit einer Auswahl vielversprechender Derivate sollte in der Folge detailliert die Möglichkeit zum Einsatz in der Papierindustrie analysiert werden. Der Lösungsweg der im Rahmen dieses Vorhabens verfolgt wurde, sah sowohl das Einarbeitung von Celluloseethern in die Papiermasse als auch in den Strich der Papiere vor. Zur Bewertung der Funktionsfähigkeit sollten während der Trocknungsprozesse geeignete Messungen durchgeführt werden. Speziell über zeitaufgelöste Masseverluste sollten Veränderungen der Trocknungskinetik detektiert und interpretiert werden. Durch ergänzende papierspezifische Analysen sollte zudem eine etwaige negative Beeinflussung der Materialcharakteristika ausgeschlossen werden.

Ergebnisse

Im Rahmen der Vorversuche stellten sich die kommerziell verfügbaren Produkte Methylcellulose (MC) und Hydroxyethylcellulose (HEC) als geeignete Additive für die Durchführung der Untersuchungen heraus. Speziell die Celluloseether MC 1600cPs und HEC 250k wurden aufgrund ihrer positiven Eigenschaften bevorzugt. Die Lage der LCST war für beide Substanzen mit $> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr vorteilhaft um einen Schaltvorgang während der Trocknung zu realisieren.

In den Laboruntersuchungen zur Bewertung des Trocknungsverhaltens von Papieren konnten mehrere positive Effekte bei Verwendung der genannten Polymere festgestellt werden. Beim Einsatz des Laborblattbildners war, durch den Additiveinsatz in Masse, eine Reduktion der initialen Feuchtigkeit und eine gesteigerte Trocknungsgeschwindigkeit von bis zu 12 % zu detektieren.

Das Einarbeiten der Cellulosederivate in Strichformulierungen und gleichzeitig die Substitution von üblicherweise eingesetzten Viskositätsreglern gelang ebenfalls problemlos. Der Nachweis positiver Trocknungseffekte konnte jedoch bei dieser Anwendung nicht erbracht werden.

Um die positiven Resultate, die beim Masseinsatz der Celluloseether beobachtet wurden zu verifizieren, wurde das Experiment auf die Versuchspapiermaschine im Technikum Heidenau übertragen. In diesem Zusammenhang traten Negativ-Effekte in Erscheinung, die zuvor nicht in diesem Maße zum Tragen kamen. Neben der Klebrigkeit und der Schaumneigung der Celluloseether muss speziell das Schrumpfungsverhalten der gefertigten Papiere angesprochen werden. Dimensionsveränderungen in der Trockenpartie wirkten sich auf der Technikumsanlage sehr viel deutlicher aus, was schließlich zu Spannungen und Einrissen der Papierbahn führte. Aufgrund der technologischen Unterschiede zwischen dem Laborblattbildner und der Versuchspapiermaschine war es im Rahmen der Untersuchungen nicht möglich die Steigerung der Trocknungseffizienz bei der Fertigung der Papiere auf der Versuchsanlage zu bestätigen. Unter anderem lies die geringe Verweilzeit der Papierbahn über den Saugkästen, den beim Laborblattbildner beobachteten Effekt einer geringeren Initialfeuchte nicht in Erscheinung treten.

Schlussfolgerungen

Durch die Bearbeitung des Projektes haben sich vielfältige Erkenntnisse, jedoch auch bedeutsame Fragestellungen ergeben. Ohne Klärung der kritischen Sachverhalte erscheint der Einsatz der Additive bei der Papiererzeugung im industriellen Maßstab noch nicht zielführend. Durch weitere Untersuchungen sollte beispielsweise die Wirkung, der erhöhten Viskosität einer Faserstoffsuspension, auf die Formation des frisch gebildeten Faserfließes und damit auch auf die strukturellen Eigenschaften der Papiere geprüft werden. Auch die auf der Langbahn sehr hinderlichen Schrumpfungseffekte sollte im Rahmen weiterer Experimente gezielt analysiert werden. Potential zur Einflussnahme könnte hier in der Reduktion der Polymermolmasse liegen.

Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Die Trocknung stellt innerhalb der Papierproduktion sowohl energetisch wie auch in Bezug auf den Bauraumbedarf höchste Ansprüche. Optimierungen innerhalb der Trocknungspartie stellen aus diesem Grund prozesstechnisch das größte Einsparpotenzial dar und wurden entsprechend oft adressiert. Effizienzsteigerungen wurden bisher maßgeblich durch optimierte Pressenpartien (und damit geringere Eingangsfeuchten in die Trocknung) sowie durch Isolierungsmaßnahmen und Wärmerückgewinnung realisiert. Diese technologischen Ansätze sind weitestgehend ausgereizt. Der im vorliegenden Projekt verfolgte Ansatz über die Nutzung effizienzsteigernder Additive ist neu und könnte große wirtschaftliche Bedeutung erlangen. Im Gegensatz zu maschinenbaulichen Lösungen erweisen sich chemische Additive als sehr kostengünstig und flexibel in den Produktionsprozess integrierbar.

Förderung & Danksagung

Die Autoren danken dem Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP für die Förderung des INFOR-Projekts Nr. 193 in den Jahren 2016/2017.

Ein besonderer Dank geht auch an die Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses (in alphabetischer Reihenfolge)

- Dr. G. Maxein (Metsä Tissue GmbH)
- Dr. B. Seger (Glatfelter Gernsbach GmbH)
- K. Spielmann (Vereinigung Pack- und Wellpappenpapiere)
- Dipl.-Ing. (FH) R. Walter (Pfleiderer Teisnach GmbH & Co. KG)
- Dr. M. Wildberger (Papierfabrik August Koehler SE)

für die Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Hinweise während der Projektbearbeitung.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Trocknungsverlaufskurve für ein hydrophiles und poröses Substrat wie Papier.	12
Abbildung 2: Die Verdampfungsenergie für Wasser als Funktion des Trockengehaltes bei der Trocknung von Papier.	12
Abbildung 3: Die Arbeitspakete des Projektes.	14
Abbildung 4: Allgemeine Darstellung der Derivatisierung von Cellulose mit einem Epoxid im basischen Milieu.	18
Abbildung 5: Oben: Schematische Darstellung der Veretherung von Cellulose mit Methyl- oder Ethylchlorid im basischen Milieu. Unten: Schematische Darstellung der Veretherung von HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid im sauren Milieu.	19
Abbildung 6: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Reaktion von HPC und Glycidyltrimethylammoniumchlorid zu GAC-HPC.	21
Abbildung 7: Fällung des GAC-HPC und Beobachtung eines blauen Schimmers um den Feststoff herum.	22
Abbildung 8: Auftragung der Retention in Milligramm gegen den verwendeten Celluloseether im Zellstoff (schwarze Quadrate). Weiterhin werden die eingesetzten Massen (Sollwert) zum Vergleich als rote Kreise dargestellt.	24
Abbildung 9: Auftragung der Retention in Milligramm gegen den verwendeten Celluloseether im Zellstoff. Die schwarzen Quadrate beziehen sich auf Proben mit 100 mg und die magenta Dreiecke mit 400 mg eingesetzten Additiv.	25
Abbildung 10: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Filtrate ohne Additiv (rot) und mit HEC 90k 20 mg (blau). Zusätzlich wird der Bereich von 3,55 ppm aus diesem und dem des reinen HEC 90k (schwarz) vergrößert dargestellt. Die Proben wurden in D_2O gelöst und bei 300 MHz als ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.	26
Abbildung 11: Aufbau zur Bestimmung der LCST der Celluloseether. Auf der rechten Seite ist das Wasserbad mit eingetauchtem Schnappdeckelglas zu sehen, in dem sich das Polymer, einen Magnetrührstab, ein Thermoelement und das Glasfaserkabel des Photometers befinden. Auf der linken Seite sind das Photometer und der Aufbau der Kamera zu sehen. Darunter die erhaltenen Messwerte.	28
Abbildung 12: Messtechnik zum Aufzeichnen der Trocknungsverläufe.	30
Abbildung 13: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 400 mg additivierten. MC 15 cPS (roter Punkt), MC 400 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), MC 1600cPS (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HPMC (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	32
Abbildung 14: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additivierten. MC 4000cPS (roter Punkt), MC 8000 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), HEC 90k (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HEC 720k (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	32
Abbildung 15: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additivierten. HPC (roter Punkt), GAC-HPC 6h (blaues Dreieck, Spitze nach oben), GAC-HPC 3h (magenta Dreieck, Spitze nach unten). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	33
Abbildung 16: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 400 mg additivierten. MC 15cPS (roter Punkt), MC 400 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), MC 1600cPS (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HPMC (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	33
Abbildung 17: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additivierten. MC 4000cPS (roter Punkt), MC 8000 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), HEC 90k (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HEC 720k (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	34

Abbildung 18: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additvierten. HPC (roter Punkt), GAC-HPC 6h (blaues Dreieck, Spitze nach oben), GAC-HPC 3h (magenta Dreieck, Spitze nach unten. Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.	34
Abbildung 19: Auftragung der spez. Trocknungszeit gegen eingesetztes Additiv.	36
Abbildung 20: Auftragung der rel. Trocknungsraten. Der Zweck ist die initiale Feuchtigkeit mit in die Betrachtung einfließen zu lassen.	36
Abbildung 21: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Reaktion von HPC und Glycidyltrimethylammoniumchlorid zu GAC-HPC.	37
Abbildung 22: Vergleich der NMR-Spektren von HPC (rot), GAC 3h (grün) und GAC 6h (blau). Die Proben wurden in DMSO-d ₆ gelöst und bei 300 MHz als ¹ H-Spektren aufgenommen.	38
Abbildung 23: Wasserrückhaltevermögen in 2 g der gemahlenen Faserstoffmischung PM-M1 nach 1 Minute Entwässerung unter Schwerkraft.	39
Abbildung 24: Wasserrückhaltevermögen in 2 g der gemahlenen Faserstoffmischung PM-M1 nach 5 Minuten Entwässerung mit Vakuumunterstützung. Das Wirkvakuum differierte während dieser Zeit im Bereich von 810 – 850 mPa.	40
Abbildung 25: Trocknungsdauer von gestrichenen Papierproben (50 x 50 mm). Die Proben wurden mit den beiden Testformulierungen „Sterocoll“ und „MC“ in Schichtdicken von 100, 300 und 500 µm beschichtet.	42
Abbildung 26: Fotografie Methylcellulose-haltiger Strichmasse im Wägetiegel nach vollständiger Trocknung (a) und vergleichende Trocknungskurven von jeweils 20 g der Strichformulierungen „Sterocoll“ und „MC“.	43
Abbildung 27: Beispielhafter Verlauf eines Trocknungsverlaufs anhand der Kombination LF HEC 720 kg/mol 5 %.	45
Abbildung 28: Näherung der Trocknungskurve von LF HEC 720kg/mol 5 % nach Gl. (2).	46
Abbildung 29: Verlauf der relativen Restfeuchte für die Kombination KF HEC 720kg/mol 5 %.	48
Abbildung 30: Übersicht aller Parameter a der Näherungsfunktionen für alle Faserstoff-Additiv-Kombinationen.	49
Abbildung 31: Übersicht der Ausgangsfeuchte m_0 nach der Filtration.	50
Abbildung 32: Übersicht der spezifischen Trocknungszeiten v_i mit eingezeichneten Fehlerbalken.	51
Abbildung 33: Übersicht der spezifischen Trocknungsgeschwindigkeiten v_e bezogen auf die Endmasse des Blattes.	52
Abbildung 34: Übersicht der spezifischen Trocknungsgeschwindigkeiten v_0 bezogen auf die Ausgangsfeuchte.	52
Abbildung 35: Übersicht der absoluten Trocknungsraten gegen die Zeit für alle Additive mit KF.	54
Abbildung 36: Übersicht der absoluten Trocknungsraten jeweils der ersten Minute für alle Additive mit KF.	55
Abbildung 37: Übersicht der absoluten Trocknungsraten zwischen Minute zwei und vier für alle Additive mit KF.	55
Abbildung 38: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv.	56
Abbildung 39: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv in der ersten Minute.	56
Abbildung 40: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv zwischen der zweiten und vierten Minute.	57
Abbildung 41: Übersicht der relativen Trocknungsraten gegen die Zeit für alle Additive mit KF.	57
Abbildung 42: Übersicht der relativen Trocknungsraten gegen die erste Minute für alle Additive mit KF.	58
Abbildung 43: Übersicht der absoluten Trocknungsraten zwischen der zweiten und vierten Minute für alle Additive mit KF.	58
Abbildung 44: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv.	59
Abbildung 45: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv in der ersten Minute.	59
Abbildung 46: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv zwischen der zweiten und vierten Minute.	59

Abbildung 47: Übersicht der Fitparameter der Näherungsfunktion der relativen Restfeuchte in jeglicher Faserstoff-Additiv-Kombination.	60
Abbildung 48: Die Trockenbruchkraft wird für ein Nullblatt (ohne Additiv) und verschiedenen Prüfblättern mit jeweils 100 mg Celluloseether aufgetragen.	63
Abbildung 49: Die Nassbruchkraft wird für ein Nullblatt (ohne Additiv) und verschiedenen Prüfblättern mit jeweils 100 mg Celluloseether aufgetragen.	63
Abbildung 50: Porengrößenverteilung der Versuchspapiere	64
Abbildung 51: Penetration von Wassertropfen (2 µl) während der Kontaktwinkelmessung auf den Versuchspapieren mit und ohne Additiv.	66
Abbildung 52: Fotografien (a) der Trocknungspartie der Versuchspapiermaschine und (b) einer exemplarischen Probennahme aus der Mitte der Papierbahn zwischen den Trocknungszylindern.	68
Abbildung 53: Fotografien des Siebtisches mit Saugkästen an der Versuchspapiermaschine, (a) trocken, (b) bei maximaler Vakuumleistung und ausgeprägt kurzer Entwässerungslinie, (c) bei ungleichmäßigem Entwässerungsverhalten und (c) mit sehr langer Entwässerungsfront bis kurz vor die Gautschpartie.	69
Abbildung 54: Breitenbezogene Bruchkraft der Technikumpapiere, differenziert in die Einstellung der Entwässerungslinie bei der Fertigung („lang“ rechter Teil, „kurz“ linker Teil) und die jeweiligen Additive: MC (Methylcellulose), HEC (Hydroxyethylcellulose) und Ref. (Referenz ohne Additiv). Dargestellt sind zudem die Prüfergebnisse für den Zug im MD (schwarz) und CD (rot).	70
Abbildung 55: Fotografien von unerwünschten Effekten die während des Maschinenversuches mit Additivzudosierung beobachtet wurden. (a) Unvollständiges Ablösen des Faserfließes vom Gautschfilz, (b) inhomogenes Trocknungsbild, (c) hohe Spannungen und Einrisse der Papierbahn und intensives Schäumen des Sieb- und Waschwassers.	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zielgruppe(n) der Projektergebnisse und Grad der Nutzbarkeit	4
Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Additive, sowie deren gewichtsmittleren Molmasse, Viskosität einer 2 %-tigen Lösung in Wasser und Hersteller.	20
Tabelle 3: Fasercharakterisierung mittels Fiberlab für die gemahlene Faserstoffmischung PM-M1.	27
Tabelle 4: Zusammensetzung der Streichfarben.	41
Tabelle 5: Charakteristik der Streichfarben.	41
Tabelle 6: Übersicht der absoluten Trocknungszeiten für die verschiedenen Faserstoff-Additiv- Kombinationen.	47
Tabelle 7: Resultate der Quecksilberporosimetrie für die Papiere mit und ohne Polymeradditiv....	64
Tabelle 8: Resultate der Weißgrad- und Luftdurchlässigkeitsmessungen.	65
Tabelle 9: Kontaktwinkel gegen Wasser und Oberflächenenergie der Papiersubstrate.	65
Tabelle 10: Benetzungsverhalten der Modellstriche auf Folie.	67
Tabelle 11: Benetzungsverhalten der Modellstriche auf Papier *.	67
Tabelle 12: Faserkonturlängen der gemahlenen Faserstoffmischung.	75
Tabelle 13: Projizierte Faserlängen der gemahlenen Faserstoffmischung.	75
Tabelle 14: Parameter und Resultate des Papiermaschinenversuches	76

2 Ausgangssituation und Problemstellung bei Antragstellung

Ausgangssituation

Vor dem Hintergrund zunehmender Ressourcenverknappung, steigender Rohstoff- und Produktkosten und der politisch geforderten Nachhaltigkeit von Prozessen und Produkten müssen rohstoff- und energieintensive Industrien wie die Papierindustrie unter diesem Druck „ihren Herstellungsprozess neu erfinden“ [4]. Die energieeffiziente Produktion spielt für die Papierindustrie als eine der fünf energieintensivsten Branchen in Deutschland eine entscheidende, wenn nicht existenzielle Rolle. Fast 6 % des Bruttoproduktionswertes machen Energiegesamtkosten aus. Aufgrund der höheren Kosten für CO₂-Zertifikate und Brennstoffe, der EEG-Umlage und dem Ausbau der Stromnetze wird eine Steigerung des Strompreises in den nächsten 20 Jahren um knapp 70 % prognostiziert, was die Produktionskosten zusätzlich in die Höhe treibt [5, 6]. Technologieverbesserungen und Produktinnovationen sind deshalb Möglichkeiten für Effizienzsteigerungen. Durch Einsatz z. B. neuer Technologien wird für die Papierindustrie ein Effizienzsteigerungspotenzial bis zum Jahr 2030 um 30 % abgeschätzt [6].

Ein Großteil der Energie in der Papierherstellung wird für Trocknungsprozesse verwendet. Im Zuge der Energiewende wurden viele verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Energieeinsparung wie beispielsweise effizientere Trocknungsanlagen weiter optimiert. Im Vergleich mit vorangegangenen Prozessstufen bei der Papierherstellung muss zum Beispiel bei der Strichtrocknung zwar der geringste Anteil an Feuchte ausgetragen werden, dies geschieht jedoch mit dem höchsten technischen Aufwand und im Verhältnis zum Effekt mit einem sehr hohen energetischen Input. Aus diesem Grund sind neue Produkte, die diesen Energieaufwand reduzieren könnten, eine Möglichkeit, den Prozess zu optimieren.

Problemstellung

Einsparungen von Trocknungsenergie auf der Basis verfahrenstechnischer Maßnahmen sind in vielen Bereichen der Papierherstellung fast ausgeschöpft und bieten kaum noch Potenzial. Zusätzlich lässt das ungünstige Kosten-Nutzen-Verhältnis kaum positive Investitionsentscheidungen für andere Technologien zu. Der Trocknungsprozess erstreckt sich auf alle Formen, in denen Wasser im Papier oder in Streichfarben vorkommen kann. Man unterscheidet dabei freies Wasser, dessen Moleküle nur mit benachbarten Wassermolekülen wechselwirken und gebundenes Wasser, dessen Moleküle der Wechselwirkung mit angrenzenden Oberflächen oder gelösten Substanzen unterliegen.

Der gesamte Ablauf der Trocknung lässt sich grafisch in Form einer Trocknungsverlaufskurve darstellen. Hier wird die Trocknungsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit aufgezeichnet (Abbildung 1). Unter der Voraussetzung, dass der zugeführte Wärmestrom konstant ist, ergibt sich der in nachfolgender Abbildung 1 dargestellte Verlauf mit drei Einzelphasen. Der zusätzliche Energiebedarf, der bei der Trocknung von gebundenem Wasser aufgebracht werden muss, ist in Abbildung 2 dargestellt. Sowohl die Knickpunktsfeuchte (Abbildung 1) als auch der zusätzliche Energiebedarf (Abbildung 2) ist von der Art und dem Zustand der eingesetzten Rohstoffe abhängig und nicht von der Verfahrenstechnik.

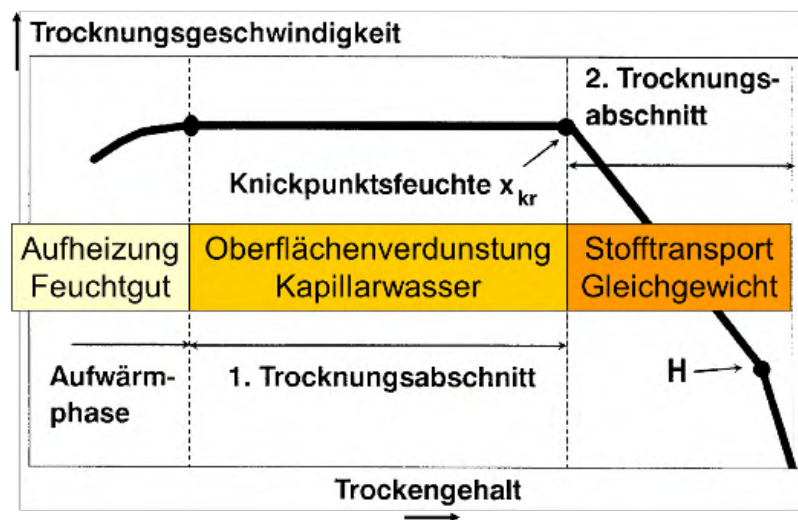


Abbildung 1: Schematische Trocknungsverlaufskurve für ein hydrophiles und poröses Substrat wie Papier.

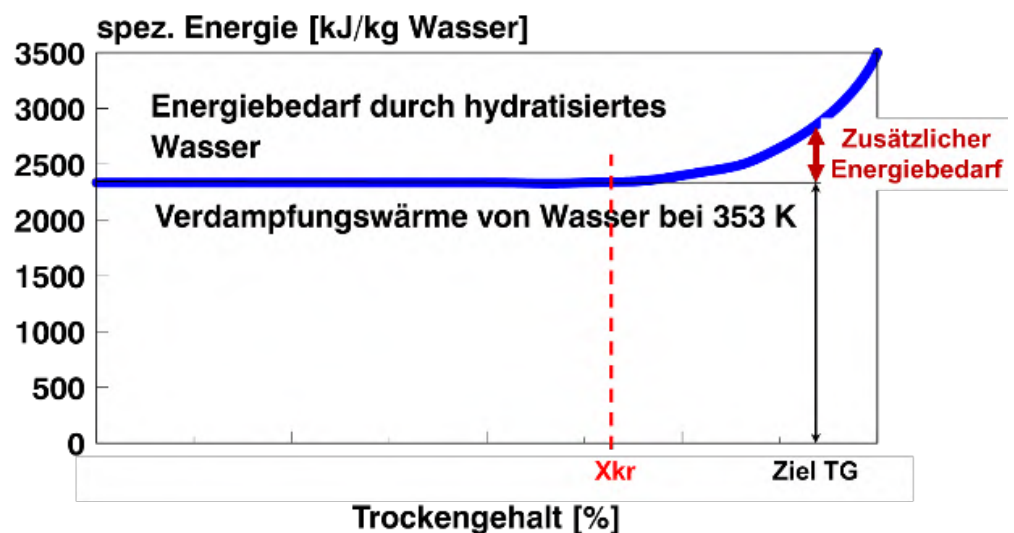


Abbildung 2: Die Verdampfungsenergie für Wasser als Funktion des Trockengehaltes bei der Trocknung von Papier.

Aus den o.g. Zusammenhängen wird das prinzipielle Problem deutlich. Trocknungsenergie kann mit Hilfe neuer Additive eingespart werden. Eine Möglichkeit wäre, sog. schaltbare Polymere als solche Funktionsadditive einzusetzen. Prinzipiell sollten diese Materialien in der Lage sein, den Anteil gebundenen Wassers bei der Papierherstellung zu reduzieren. Dabei wird sich ihre Funktion zu Nutze gemacht, beim Trocknen über ein thermisches Schalten ihre Eigenschaften von hydrophil nach hydrophob zu ändern.

3 Forschungsziel

Projektziel

Ziel des INFOR-Projekts ist es, in einer *proof-of-concept* Studie diese Polymere, unmodifiziert und modifiziert (höhere LCST), zu testen. Durch ihre intrinsischen Eigenschaften besitzen diese Polymere das Potenzial, die Abgabe und Desorption von Wasser zu erleichtern und so zu Einsparungen an Trocknungsenergie zu führen. Im Rahmen dieses Projektes soll dieser Effekt anhand von Modellpapieren und Papierstrichen untersucht werden. Dafür werden von der TU Darmstadt die Polymere hergestellt und hinsichtlich ihrer unteren kritischen Lösungstemperatur optimiert. Die Polymere werden dann im experimentellen Maßstab als Papieradditiv bzw. als Streichfarbenbestandteil eingesetzt. Durch vergleichende Bewertung des Trocknungsverhaltens der so gefertigten Proben soll das Potential dieses Ansatzes eruiert werden. Im Rahmen ergänzender Untersuchungen wird der Einfluss der Additive auf ausgewählte Materialeigenschaften analysiert.

4 Lösungsweg bei Antragstellung

Vorbemerkung Die Projektbearbeitung basiert im Wesentlichen auf acht Arbeitspaketen, die aufeinander aufbauen und eine erfolgreiche Projektbearbeitung versprechen:

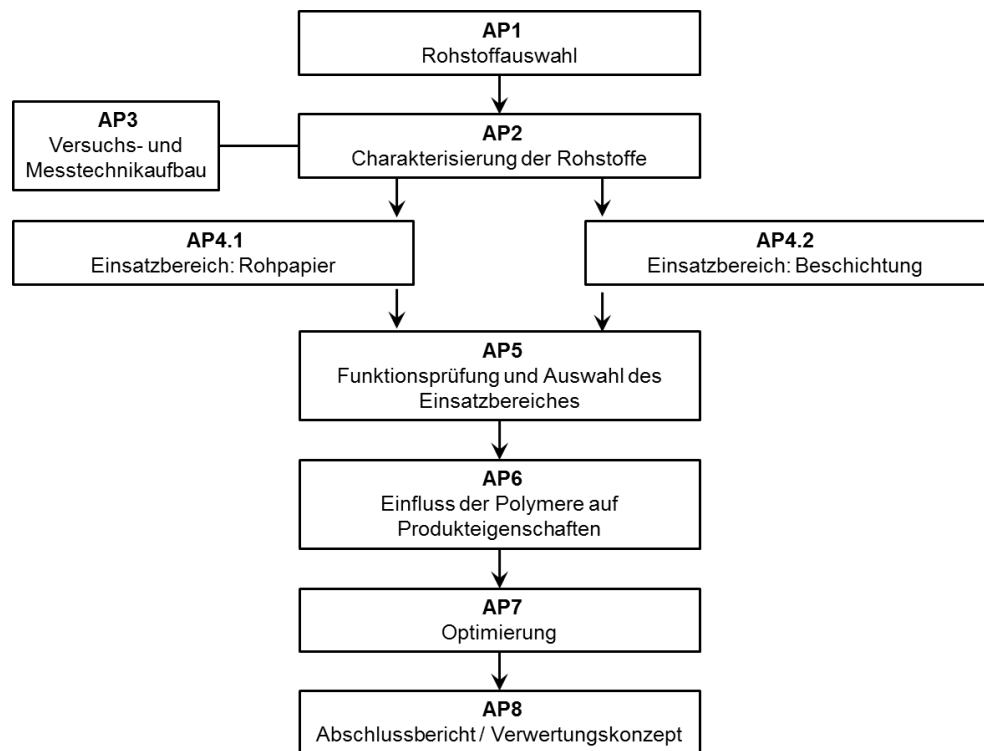


Abbildung 3: Die Arbeitspakete des Projektes.

Die Aktualisierung der Arbeitspakete aufgrund der Festlegungen in der 1. Projektbegleitersitzung ist im vorliegenden Kap. 4 bereits berücksichtigt.

AP1 - Rohstoffauswahl

Ziel des A1 ist die Auswahl geeigneter Rohstoffe für das Projektvorhaben. Die Materialien umfassen:

- geeignete LCST-Polymere für die thermische Schaltung,
- repräsentative Faserstoffe für die Versuche zum Masseeinsatz und
- Pigmente, Binder sowie Viskositätsregler zur Formulierung von Papierstrichen.

Darüber hinaus sind Papier- und Foliensubstrate für die Applikation von Strichen und deren anschließende Analytik zu wählen.

**AP2 –
Charakterisierung
der
Rohstoffe**

Für eine zielgerichtete Umsetzung des Vorhabens ist es erforderlich grundlegende Untersuchungen zu den projektrelevanten Eigenschaften der Rohstoffe durchzuführen. Speziell das Löslichkeitsverhalten der Polymere (Viskosität und Lage der LCST-Temperatur) soll in diesem Zuge adressiert werden. In Abgleich mit den technologischen Gegebenheiten soll die Polymerauswahl daraufhin angepasst werden. Unter Umständen ergibt sich aus diesen Erkenntnissen bereits die Notwendigkeit zur chemischen Modifikation der Substanzen.

In Hinblick auf die Faserstoffe bezieht sich die Charakterisierung vor allem auf Faserlängen und Faserlängenverteilungen, auf das Entwässerungsverhalten sowie auf mechanische Charakteristika.

**AP3 – Versuchs-
und
Messtechnik-
aufbau**

Für die Bewertung der Wirksamkeit von LCST-Polymeren in Hinblick auf die Steigerung der Trocknungseffizienz ist es Voraussetzung zunächst geeignete Messtechnik zu installieren. Zielführend ist für diese Belange eine Möglichkeit zur Aufzeichnung des Trocknungsverhaltens entsprechender Proben. In beiden Forschungsstellen sollen handelsübliche Trockenwaagen um die Möglichkeit zur Aufzeichnung des Trocknungsverlaufes erweitert werden.

Die Messplätze sind dann durch vergleichende Untersuchungen zu validieren um eine fundierte Interpretation der individuellen Resultate zu ermöglichen.

**AP4.1 –
Einsatzbereich 1
„Masse“**

Durch Einsatz ausgewählter Polymere als Additiv bei der Blattbildung und anschließender Analyse des Trocknungsverhaltens soll das Potential dieses Einsatzbereiches eruiert werden. Im Rahmen dieses Teilarbeitspaketes sollen verschiedene Polymere auf ihre Wirksamkeit geprüft werden. Dabei sind die vorab bereits aufgeworfenen Fragestellungen zum Retentionsverhalten und der erforderlichen Polymereinsätze zu klären. Die Interaktion von Faserstoff und Polymer wird aus Gründen der Effizienz zunächst durch labormaßstäbliche Vakuumfiltrationen realisiert.

**AP4.2 –
Einsatzbereich 1
„Strich“**

Anhand einer repräsentativen Strichformulierung bestehend aus Pigment, Binder und Viskositätsregler sollen die Verwendungsmöglichkeiten der Polymere in diesem Bereich evaluiert werden. Um den zusätzlichen Eintrag von Wasser zu vermeiden wird die Substitution einzelner Strichbestandteile angestrebt. Durch Auswahl geeigneter Molmassen und durch Variation der Polymerkonzentration erscheint speziell der Austausch des Viskositätsreglers als vielversprechend.

AP5 – Funktionsprüfung und Auswahl des Einsatzbereiches

Das Verwendungspotential der Polymere in den beiden angesprochenen Einsatzbereichen wird durch praktische Versuche geprüft. Als Maßgabe für eine Funktionalität wird das jeweilige Trocknungsverhalten bewertet. Durch Aufzeichnung von Trocknungskurven und vergleichende Interpretation der Trocknungsdauer bzw. der Trocknungsgeschwindigkeit sollen etwaige Effekte der LCST-Polymere detektiert werden. Neben der Variation des Polymereinsatzes ist beabsichtigt auch das Trocknungsverhalten von reinem Wasser, dispergiertem Faserstoff und Polymerlösungen als Referenzen zu untersuchen.

Schließlich ist das Anwendungsgebiet mit dem größten Potential zu benennen und im Rahmen intensiver Untersuchungen zu bearbeiten.

AP6 – Einfluss der Polymere auf die Produkteigenschaften

Um sicher zu gehen, dass die Polymeradditive unabhängig von ihrer Trocknungswirkung, nicht zu ungewünschten Veränderungen der Produkteigenschaften führen sollen auch diese geprüft werden. Es ist daher beabsichtigt, durch geeignete analytische Methoden den Einfluss des Polymereinsatzes auf die optischen und mechanischen Produkteigenschaften zu untersuchen. Speziell die mechanische Festigkeit von Prüfblättern und die Oberflächengüte beschichteter Substrate stehen in diesem Zusammenhang im Fokus.

AP7– Optimierung

Durch Variation von relevanten Einflussparametern, wie beispielsweise den Einsatzmengen der Polymere, deren Molmassen oder aber den Trocknungsbedingungen können etwaige Effekte beeinflusst werden. Im Zuge eines iterativen Prozesses ist es beabsichtigt die angestrebte Wirkung des Additive in Hinblick auf die Effizienzsteigerung bei der Trocknung zu verstärken. Der Optimierungsprozess soll sich in diesem Zusammenhang primär im Spannungsfeld: Funktion, Wirtschaftlichkeit und Prozessfähigkeit bewegen.

AP8 – Abschlussbericht und Verwertungskonzept

Als Ergebnis der vorangegangenen Arbeitspakete werden Einsatzmöglichkeiten geeigneter LCST-Polymere als Papier- bzw. Strichadditiv zur Effizienzsteigerung bei der Trocknung vorgeschlagen. Sämtliche Ergebnisse werden in einem Abschlussbericht ausführlich dokumentiert.

5 Ergebnisse

5.1 AP1 – Rohstoffauswahl

Anlass & Ziel Um effizienzsteigernde Effekte der Additive während der Trocknungsprozesse zu detektieren war es zunächst erforderlich repräsentative Rohstoffe für dieses Vorhaben zu wählen. Neben den Polymeren als funktionale Komponente war dies speziell für den Faserstoff und die Streichfarbenbestandteile der Fall.

Um repräsentative Aussagen zu ermöglichen wurden bei der Auswahl möglichst unspezifische Systeme präferiert.

Festlegungen der PB-Sitzungen Im Rahmen der ersten Projektbegleitersitzung wurde der Einsatz von wasserlöslichen und untoxischen Cellulosederivaten als funktionales Additiv beschlossen. Entgegen der ursprünglichen Planungen wurde davon abgesehen auf Methacrylaten basierende synthetische Polymere zu verwenden. Die unklare Biokompatibilität und die mangelnde Verfügbarkeit für größere Versuche haben zu dieser Entscheidung beigetragen. Die kommerzielle Verfügbarkeit der Celluloseether hingegen, deren bereits etablierter Einsatz in Bau-, Nahrungsmittel- und Kosmetikindustrie sowie die gleichwertigen unteren kritischen Lösungstemperaturen (LCST) machen diese Polymere für das Projektvorhaben besonders geeignet.

Bei der 2. Projektbegleitersitzung in Darmstadt wurde ergänzend zum bis dato verwendeten Mischfaserstoff die Betrachtung auch der Einzelkomponenten Lang- bzw. Kurzfasern angeregt. Der Einsatz eines Referenzsubstrates z.B. reiner Baumwollfasern wurde ebenfalls diskutiert, jedoch aufgrund mangelnder Marktrelevanz vorerst verworfen.

Die Modifikation von Celluloseethern mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid ist ein nachvollziehbarer Ansatz um die Retention der ladungsneutralen Polymere zu erhöhen. Labortechnisch ist dieses Vorgehen akzeptabel. In Hinblick auf einen industriellen Einsatz derartiger Derivate ist eine Herstellung in ausreichender Quantität jedoch problematisch und kostspielig. Es existieren nur wenige Unternehmen die Synthesen in diesen Dimensionen durchführen. Für das Forschungsvorhaben erscheint die Verwendung von kommerziell verfügbaren, unmodifizierten Polymeren als vorteilhaft, selbst wenn diese zunächst nur geringe Effekte bewirken. In etwaigen Folgeprojekten kann bei Bedarf detaillierter auf die Optimierung der Polymere eingegangen werden.

Ergebnisse & Diskussion

Faserstoff und Strichbestandteile

Es wurde um Industrienähe und breite Einsatzmöglichkeiten abzubilden ein unspezifischer Faserstoff als Substrat gewählt. Die gemeinsam gemahlene Kurz- und Langfasermischung bestand aus je 50 % (gravimetrisch) Eukalyptus- und Fichte/Kieferzellstoffen. Die Roh-Faserstoffe wurden von Fibria bzw. Stendal bezogen und im Technikum der PTS in Heidenau vermahlen. Die Mahlung erfolgte mit einem Schnittwinkel von 60°, einer spezifischen Kantenbelastung von 1 Ws/m und einem Energieeintrag von 150 kWh/t. Das resultierende Fasergemisch wurde auf der Versuchspapiermaschine entwässert und in Bogenform zur Verfügung gestellt.

Bei den Pigmenten, Bindern und Viskositätsreglern die zur Formulierung von Papierstrichen genutzt wurden, handelt es sich durchweg um kommerziell verfügbare und verbreitete Produkte.

Als Pigment wurde ein Calciumcarbonat (Omya, HYDROCARB® 60) genutzt. Als Binder kam eine wässrige Polystyren-Butadien-Copolymer Dispersion (Synthomer, LITEX PX 9330) zum Einsatz, und als Viskositätsregler wurde ein alkalilösliches Acrylatcopolymer (BASF, Sterocoll® FS) verwendet.

Celluloseether (CE) und modifizierte Hydroxypropylcellulose (HPC)

CE werden durch Substitution der Wasserstoff-Atome in den Hydroxy-Gruppen Erzeugt. Der schematische Verlauf einer solchen Reaktion ist in Abbildung 4 gezeigt. Cellulose verfügt über 3 reaktive Hydroxy-Gruppen pro Wiederholungsgruppe, welcher verethert werden können. Der Substitutionsgrad ist entscheidend für die Löslichkeit des Celluloseethers. Ab einem Wert von 1,6 sind die meisten Ether im Wasser nur noch quellbar [7]. Bekannte Beispiele für Celluloseether sind Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Hydroxyethylcellulose (HEC) und Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC).

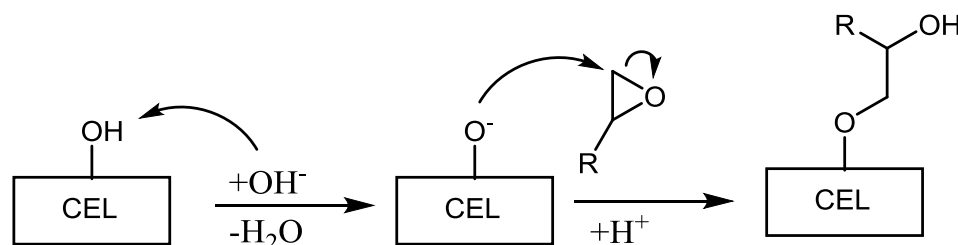


Abbildung 4: Allgemeine Darstellung der Derivatisierung von Cellulose mit einem Epoxid im basischen Milieu.

Viele CE zeigen eine LCST, welche durch Modifikation der Substitutionsgrade eingestellt werden kann. Eingesetzt werden Celluloseether hauptsächlich als Klebstoffe, Schutzkolloide, Verdickungsmittel, Emulgatoren und Stabilisatoren. Dadurch finden sie Anwendung in der Bauindustrie, der Kosmetik, der Pharmazie, der Landwirtschaft und vielen weiteren Gebieten. Neben den kommerziell verfügbaren CE's wurde im Labor HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid umgesetzt, um einen CE mit hoher Retentionsrate zu erzeugen. Dabei wird nicht die Hydroxy-Gruppe der HPC deprotoniert, sondern der Sauerstoff des Epoxids protoniert und somit ein nucleophiler Angriff gefördert. Der Ablauf der Reaktion ist in Abbildung 5 gezeigt.

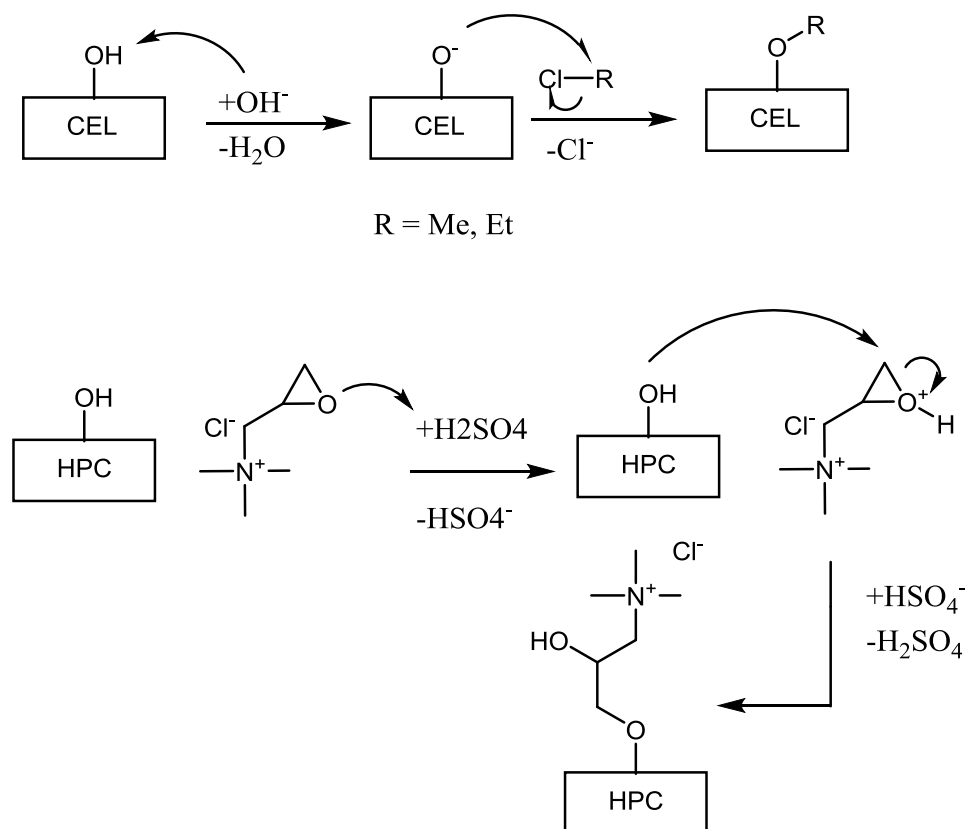


Abbildung 5: Oben: Schematische Darstellung der Veretherung von Cellulose mit Methyl- oder Ethylchlorid im basischen Milieu. Unten: Schematische Darstellung der Veretherung von HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid im sauren Milieu.

Für dieses Projekt werden insgesamt 12 verschiedene Additive untersucht und von jedem eine Maßlösung (1 wt. %) angesetzt. Dafür werden 1g Additiv in einem Messkolben abgewogen, 80 mL dest. Wasser hinzugefügt und mit einem Magnetrührer gerührt. Nachdem alles gelöst ist, wird der Magnet entfernt und die Lösung auf 100 mL aufgefüllt. Als Additive wurden die in Tabelle 2 notierten Substanzen untersucht.

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Additive, sowie deren gewichtsmittleren Molmasse, Viskosität einer 2 %-tigen Lösung in Wasser und Hersteller.

Additiv	Stoff	M _w [g/mol]	Viskosität 2 % in H ₂ O [cPS]	Hersteller
1	Methylcellulose		15	Acros Org. ¹
2	Methylcellulose		400	Alfa Aesar
3	Methylcellulose		1.600	Alfa Aesar
4	Methylcellulose		4.000	Alfa Aesar
5	Methylcellulose		8.000	Alfa Aesar
6	2-Hydroxyethylcellulose	90.000		Aldrich C. ²
7	2-Hydroxyethylcellulose	250.000		Aldrich C. ²
8	2-Hydroxyethylcellulose	720.000		Aldrich C. ²
9	2-Hydroxypropyl- methylcellulose		7.500- 14.000	Alfa Aesar
10	2-Hydroxypropylcellulose	100.000		Alfa Aesar
11	GAC-HPC 3h	nicht bekannt		Synthese
12	GAC-HPC 6h	nicht bekannt		Synthese

¹ Acros Organics, ² Aldrich Chemistry

Die Additive 11 und 12 sind mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid modifizierte 2-Hydroxypropylcellulose-Varianten. Diese wurden innerhalb dieser Arbeit durch polymeranaloge Umsetzungen synthetisiert.

Synthese modifizierter HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid

Für die Synthese wird ein 250 mL Rundkolben, ein Heizrührer und ein Rückflusskühler verwendet. 100 mL HPC-Lösung (5 g HPC in 100 mL THF, 10 mmol, 1 äq) und 4,5 g Glycidyltrimethylammoniumchlorid (10 mmol, 1 äq) werden in den Rundkolben gegeben und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die zwei sich bildenden Phasen werden mittels Magnetrührer emulgiert und zum Reflux erhitzt. Die Synthese wurde zweimal durchgeführt, wobei die Reaktion einmal nach 3 und einmal nach 6 Stunden abgebrochen wurde. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 6 gezeigt. Die Veretherung kann an jeder Hydroxygruppe stattfinden, jedoch wird zur besseren Darstellung eine Ethergruppe beispielhaft am C₂-Atom gezeigt.

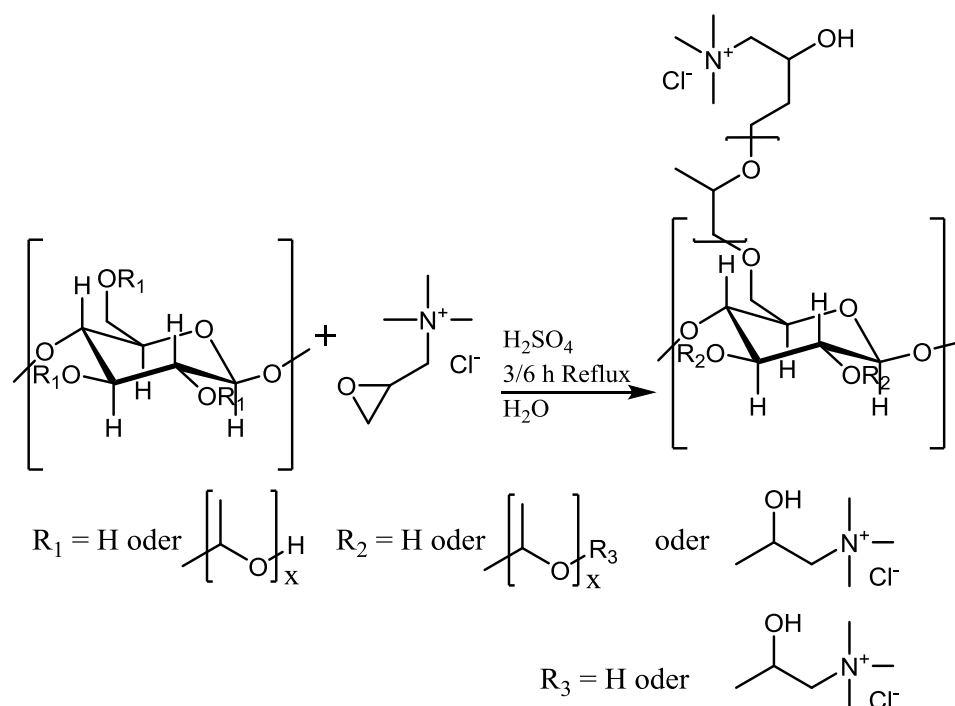


Abbildung 6: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Reaktion von HPC und Glycidyltrimethylammoniumchlorid zu GAC-HPC.

Nach der Reaktion wird der komplette Inhalt in 600 mL gekühltem Toluol gefällt. Das gefällte Produkt schimmert im Licht bläulich. Dieses in Abbildung 7 gezeigte Phänomen ist typisch für HPC-Derivate und eine Folge der Ausbildung von flüssigkristallinen Domänen. Die Flüssigkeit wird anschließend abdekantiert und der Feststoff in 150 mL Ethanol gelöst. Die Fällung wird insgesamt drei Mal durchgeführt. Das Polymer wird anschließend in einem Vakuumschrank bei 2 mbar Restdruck und 40 °C getrocknet. Die Analyse findet mittels ^1H -NMR statt.

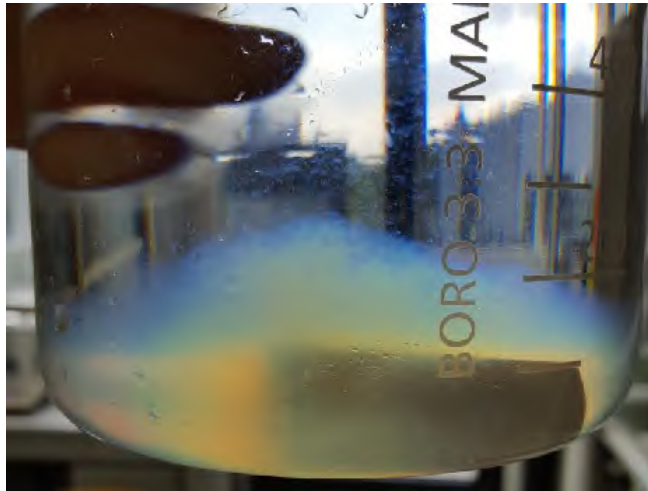


Abbildung 7: Fällung des GAC-HPC und Beobachtung eines blauen Schimmers um den Feststoff herum.

5.2 AP2 – Charakterisierung der Rohstoffe

Anlass & Ziel Für eine zielgerichtete Umsetzung des Vorhabens ist es erforderlich grundlegende Untersuchungen zu den projektrelevanten Eigenschaften der Rohstoffe durchzuführen. Speziell das Löslichkeitsverhalten der Polymere (Viskosität und Lage der LCST) sowie deren Retentionsverhalten soll in diesem Zuge adressiert werden. In Abgleich mit den technologischen Gegebenheiten soll die Polymerauswahl daraufhin angepasst werden.

Polymere

Der wichtigste, einfach zugängliche, Parameter zur Charakterisierung ist das Retentionsverhalten der Celluloseether. Dies ist die Grundvoraussetzung dafür, dass ein Polymer eine Wirkung auf das Trocknungsverhalten haben kann. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche sind in Abbildung 8 aufgetragen. Die Retention wird mit Hilfe des Filtrats der Blattbildung bestimmt. Zuerst wird die Probe Zentrifugiert, damit Schwebstoffe abgetrennt werden können. Der Überstand wird abdekantiert und in einen tarierten Messkolben überführt. Anschließend wird die Probe lyophilisiert und der Rundkolben erneut gewogen. Da die verwendeten Faserstoffe wasserlösliche Bestandteile, vornehmlich Hemicellulosen enthalten wurde auch bei den Versuchen ohne Additiv ein Feststoff isoliert. Dessen Masse wird bei allen übrigen Messungen abgezogen, um den reinen Anteil an Additiv im Filtrat zu bestimmen.

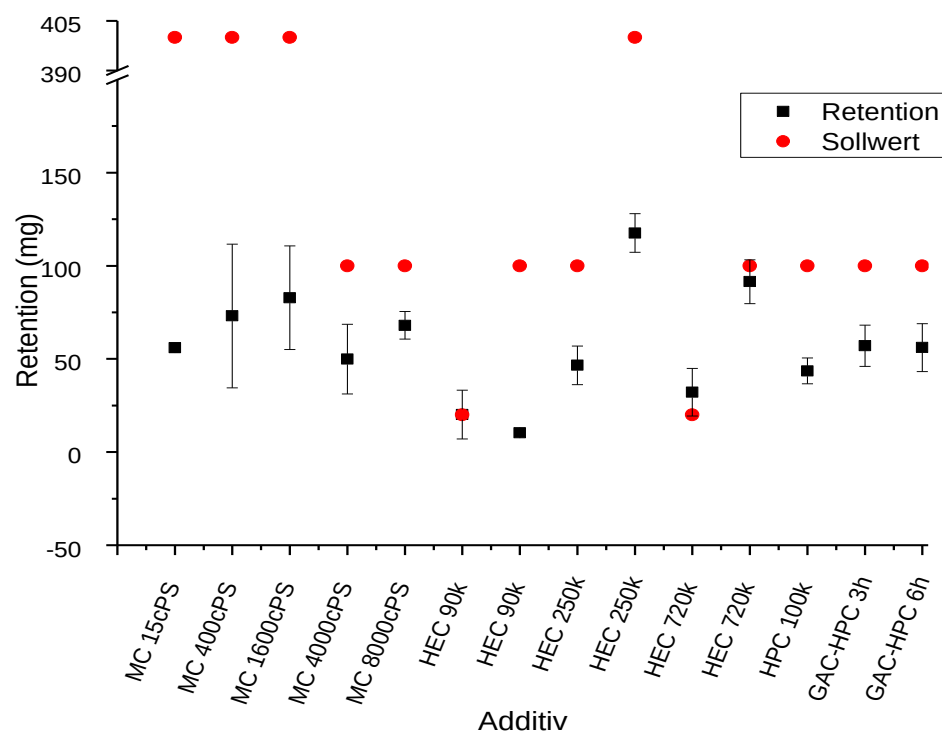


Abbildung 8: Auftragung der Retention in Milligramm gegen den verwendeten Celluloseether im Zellstoff (schwarze Quadrate). Weiterhin werden die eingesetzten Massen (Sollwert) zum Vergleich als rote Kreise dargestellt.

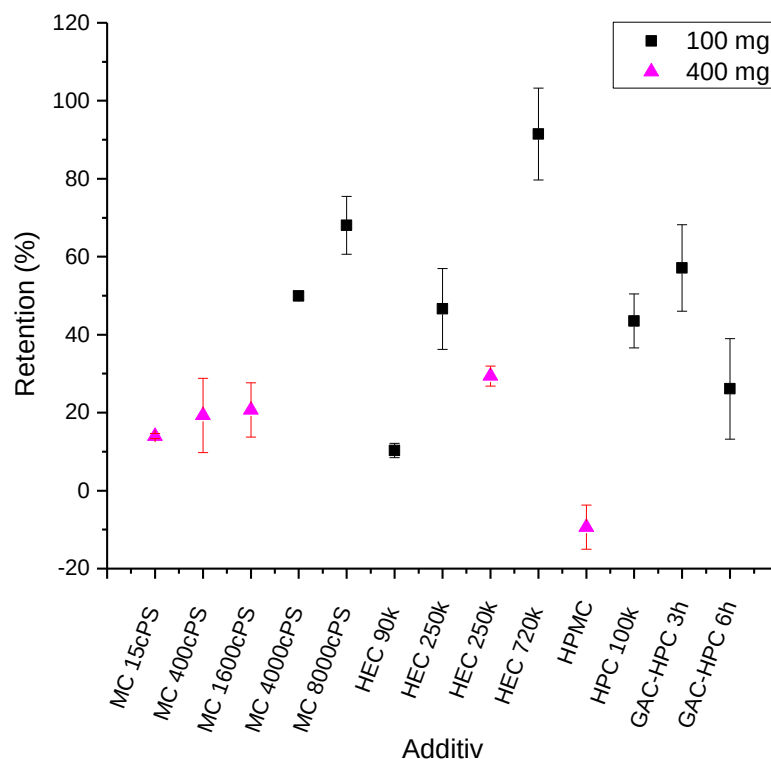


Abbildung 9: Auftragung der Retention in Milligramm gegen den verwendeten Celluloseether im Zellstoff. Die schwarzen Quadrate beziehen sich auf Proben mit 100 mg und die magenta Dreiecke mit 400 mg eingesetzten Additiv.

In Abbildung 9 sind die Retentionen prozentual aufgetragen, hier zeigt HEC die höchsten Retentionsraten.

Bei der Auftragung wurden die beiden Proben mit 20 mg Additiv (HEC 90k und HEC 720k) vernachlässigt. Dies liegt daran, dass sich aufgrund der geringen Einsatzmenge der Fehler der „extractables“ Werte von über 100 % Retention ergeben.

Mittels ^1H -NMR wurde geklärt, ob noch HEC im Filtrat vorliegt. Hierfür werden die Proben mit und ohne HEC 90k miteinander verglichen. Das überlagerte Spektrum ist in Abbildung 10 gezeigt.

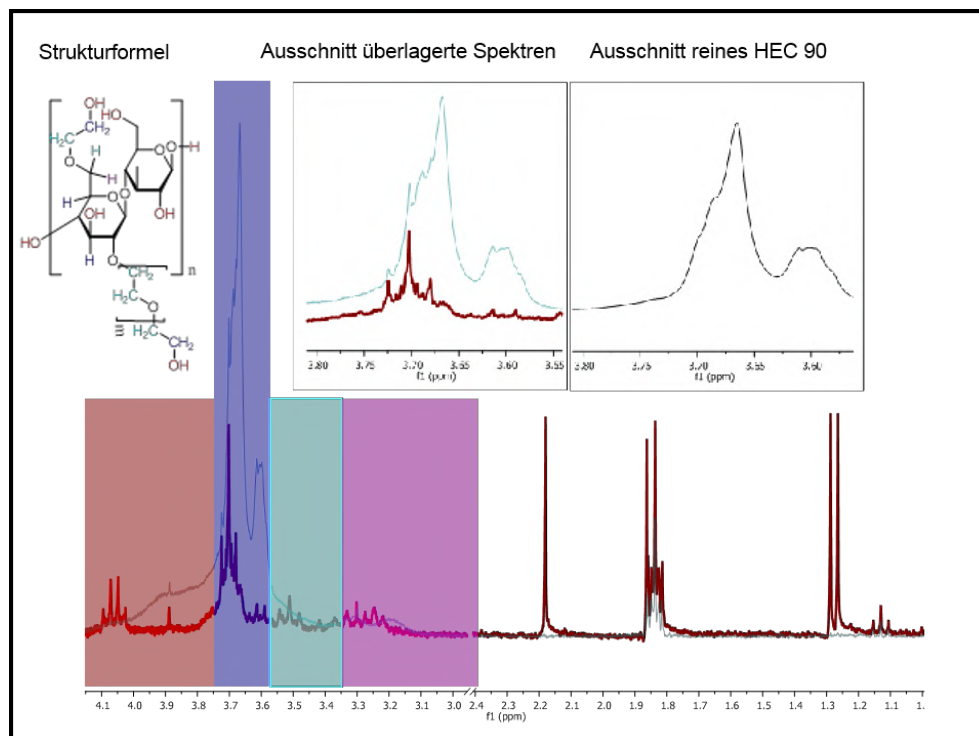


Abbildung 10: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Filtrate ohne Additiv (rot) und mit HEC 90k 20 mg (blau). Zusätzlich wird der Bereich von 3,55 ppm aus diesem und dem des reinen HEC 90k (schwarz) vergrößert dargestellt. Die Proben wurden in D₂O gelöst und bei 300 MHz als ¹H-NMR-Spektren aufgenommen.

Das rote Spektrum zeigt die „extractables“ des Zellstoffs und das blaue das Ergebnis mit Zugabe von 20 mg HEC 90k. Besondere Beachtung gilt den beiden Signalen bei 3,67 und 3,60 ppm, welche vergrößert im kleinen Fenster dargestellt sind. Diese sind auch im reinen HEC 90k Spektrum zu sehen, welches im rechten Ausschnitt gezeigt ist. Dies beweist, dass im Filtrat noch Additiv vorhanden ist und somit keine vollständige Retention vorliegt.

Aufgrund der eben gezeigten Probleme mit kleineren Mengen, werden im Folgenden die Retentionswerte verglichen, die mit 100 mg Additiv durchgeführt wurden. Bei diesen Versuchen zeigen verschiedene Celluloseether eine Retention von rund 50 % und mehr. Diese sind MC 4000cPs, MC 8000cPS, HEC 250k, HEC 720k, HPC 100k und GAC-HPC 3h. Aufgrund der hohen Retention zeigen diese Additive Potential für die Verwendung als Trocknungsverbesserer.

Faserstoff

Die Oberflächenladung des Faserstoffes wurde nach der Methode Wagberg/Ödberg bestimmt [8]. Die Ladung der gemahlene Faserstoffmischung beträgt $24,1 \pm 3 \mu\text{eq/g}$.

Tabelle 3: Fasercharakterisierung mittels Fiberlab für die gemahlene Faserstoffmischung PM-M1.

Mes- sung	Durch- messer	Wand- stärke	Coarse- ness	Curl- Index	CSA (Quer- schnitt)	Volume- Index	Fibril- lierungs- Index	Knick- Index (n)
	μm	μm	mg/m	%	μm^2	$10^6 \mu\text{m}^3$	%	1/m
1a	17,5	4,4	0,000	14,8	151	0,144	5,0	464
1b	17,7	4,4	0,000	14,9	155	0,152	4,2	960
1c	18,5	4,6	0,000	14,5	175	0,215	2,5	610
2a	17,4	4,2	0,000	15,2	143	0,142	4,1	497
2b	17,4	4,2	0,000	15,0	143	0,142	4,6	1124
2c	17,5	4,3	0,000	14,8	150	0,158	4,4	1079

Ergänzend zu den in Tabelle 3 angeführten strukturellen Kennwerten sei auf die im Anhang befindliche Tabelle 12 und die Tabelle 13 verwiesen. Beide Tabellen enthalten Informationen zu den Faserlängen und Faserlängenverteilungen.

Strichbestandteile

Auf explizite Analytik der Strichkomponenten: Pigment, Binder und Verdicker wurde verzichtet. Für die in AP1 genannten Materialien liegen ausreichend detaillierte Produktinformationen der Hersteller vor.

5.3 AP3 – Versuchs- und Messtechnikaufbau

Anlass & Ziel

Für die Bewertung der Wirksamkeit von LCST-Polymeren als Additiv, in Hinblick auf die Steigerung der Trocknungseffizienz war es Voraussetzung zunächst geeignete Messtechnik an den beiden Forschungsstandorten zu installieren. Zielführend erwies sich für diese Belange die Nutzung von Trockenwaagen die um die Möglichkeit einer zeitaufgelösten Aufzeichnung erweitert wurden.

Darüber hinaus waren Methoden wie die Präparation von Prüfkörpern, die Bewertung mechanischer Eigenschaften und die Bestimmung der polymerspezifischen LCST zu vereinbaren.

Festlegungen der PB-Sitzungen

Übereinstimmend wurde festgestellt, dass die Auswertung und Interpretation der Trocknungsversuch basierend auf den Trocknungszeiten nicht ausreichend ist um Differenzen im Trocknungsverhalten aufzulösen. Vielmehr soll durch die Betrachtung von Trocknungsgeschwindigkeiten bzw. durch die Integration entsprechender Trocknungskurven detaillierter auf die Kinetik der Prozesse eingegangen werden.

Vorgehen an den Forschungsstandorten

Messung der LCST

Für die Messung der LCST werden 15-20 mL der zu messenden Probe in ein 50 ml Weithals-Rollrandglas gefüllt und mit einem Magnetrührstab versehen. Anschließend werden die Messsonde eines Photometers und ein Thermofühler durch den Deckel des Rollrandglases in die Lösung getaucht. Im Abstand von ca. einem Zentimeter zum Ende des Kabels befindet sich ein Spiegel, der das ausgestrahlte Licht zurückspiegelt. Der Verlust der Lichtstärke wird im Photometer detektiert und als Prozentwert ausgegeben. Der Boden des Schnappdeckelglases wird in ein auf 80 °C erhitztes Wasserbad getaucht und anschließend die LCST über den Verlust der Transmission mit zunehmender Temperatur bestimmt. Hierfür werden die Temperatur und die Transmission per Video festgehalten und zu ausgewertet. Jede Probe wird dreimal vermessen. Der Aufbau der Messung ist in Abbildung 11 gezeigt.

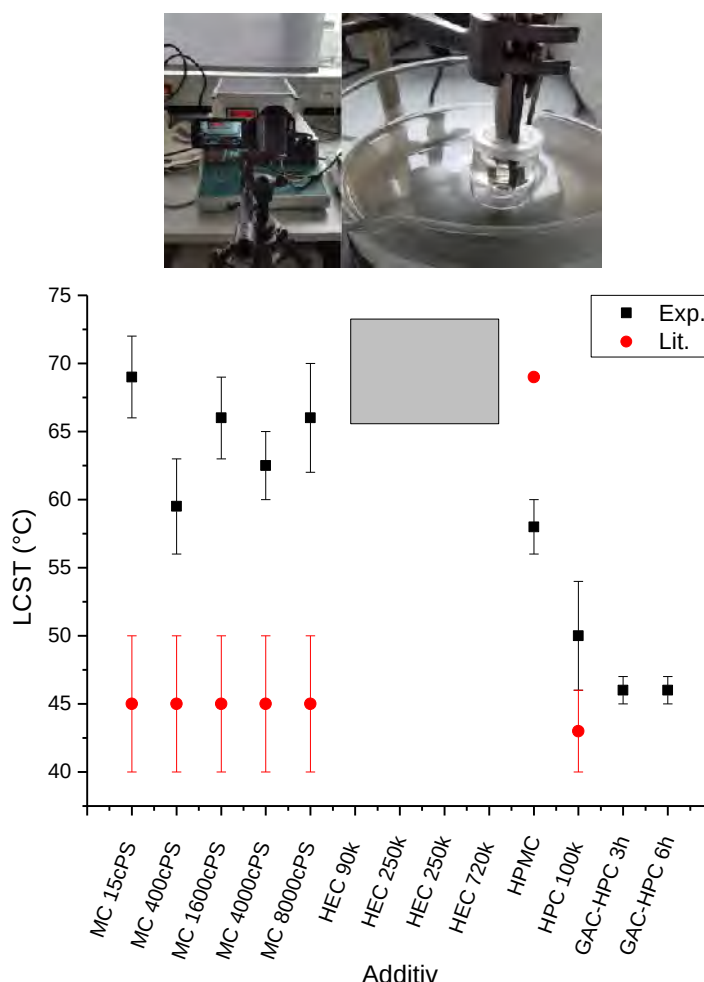


Abbildung 11: Aufbau zur Bestimmung der LCST der Celluloseether. Auf der rechten Seite ist das Wasserbad mit eingetauchtem Schnappdeckelglas zu sehen, in dem sich das Polymer, einen Magnetrührstab, ein Thermoelement und das Glasfaserkabel des Photometers befinden. Auf der linken Seite sind das Photometer und der Aufbau der Kamera zu sehen. Darunter die erhaltenen Messwerte.

Zug-Dehnungs-Messung

Für die Herstellung der Prüfblätter wird die Suspension, welche für die Trocknungsversuche verwendet wurde eingesetzt. Damit eine bessere Homogenität innerhalb der Suspension vorliegt, wird diese auf 0,5 Gew.% verdünnt. Die gebildeten Prüfblätter sollen je 80 g/m² Zellstoff beinhalten, weswegen zur Kontrolle 3 Nullblätter gebildet und das zu entnehmende Volumen entsprechend angepasst werden. Um die Additive gut zu verteilen, wird die Suspension mithilfe eines KPG-Rührers bei 750 rpm 10 s lang gerührt. Daraufhin wird die Suspension in den Rapid-Köthen Blattbildner überführt und die Blätter nach DIN EN ISO 5269-2 hergestellt.

Die zu untersuchenden Prüfblätter werden für die folgende Festigkeitsmessung in 15 mm breite Streifen zugeschnitten. Diese werden bis zur Verwendung in einem Normklimaraum bei 23 °C und 50 % rel.-Luftfeuchtigkeit gelagert. Anschließend werden die Papierstreifen in das Prüfgerät (Zwick Roell 1.0) eingespannt und bis zum Bruch mit definierter Geschwindigkeit auseinandergezogen.

Hierfür werden mindestens fünf Streifen einer Probe gemessen. Weiterhin werden fünf weitere Streifen der gleichen Probe für 5 min in destilliertes Wasser getaucht und im Anschluss ebenfalls auf Zugfestigkeit untersucht.

Blattbildung zur Überprüfung des Trocknungsverhaltens

Für die Herstellung von Prüfblättern werden 48 g (otro) Zellstoff in 2,5 L Leitungswasser eingelegt und anschließend in einem Aufschlaggerät (Estantit) aufgeschlagen. Die Suspension wird auf 4 L verdünnt und mit einem KPG-Rührer weiter gerührt. Die herzustellenden Blätter sollen jeweils 2 g Zellstoff enthalten. Um dies zu gewährleisten, werden bei jedem Ansatz 3 Nullblätter gebildet und die erhaltene Abweichung korrigiert. Im Idealfall werden jeweils 166 mL Suspension benötigt.

Für die Bildung der Blätter wird zuerst drei Mal je ein Liter Suspension entnommen und zurückgeführt. Anschließend wird das zu entnehmende Volumen abgemessen, mit der jeweiligen Menge an Additiv (2 mL, 10 mL, 40 mL) versetzt und mit Leitungswasser auf 2,5 L aufgefüllt. Das Gemisch wird mit einem KPG-Rührer homogenisiert, 5 Minuten ruhen gelassen und dann erneut gerührt. Direkt im Anschluss wird die Suspension zügig in eine Filtriernutsche (Durchmesser 95 mm, Porengröße 2) überführt. Sofort nach Füllen der Nutsche wird ein Sollvakuum von 300 mbar für exakt 10 Minuten angelegt.

Das gebildete „Blatt“ wird anschließend einer Trocknungswägung unterzogen. Wichtig hierbei ist, dass die Waage zum Beginn der Messung kalt ist. Für eine Auswertung des Trocknungsverhaltens wird bei jeder Trocknung ein Video aufgenommen, welches die Massenänderung mit der Zeit aufnimmt. Für die spätere Analyse werden Messwerte im Abstand von 30 Sekunden verwendet.

Zeitaufgelöste Aufzeichnung der Trocknung

Die Trockenwaage Sartorius MA 35 wurde über ein geeignetes Netzkabel mit einem Laptop verbunden. Durch die Software „Sartorius Wedge“ war es in der Folge möglich Datenaufzeichnungen durchzuführen. Zeitaufgelöste Datenreihen konnten mit einer maximalen Frequenz von 1 Hz gespeichert werden. Für die im Rahmen des Forschungsvorhabens dargestellten Ergebnisse wurden Aufzeichnungsintervalle von 2 s genutzt.

Die elektrische Leistung der Trockenwaage betrug 400 W. Die untersuchten Prüfkörper wurden stets kreisrund mit einem Durchmesser von 9,5 cm gefertigt.

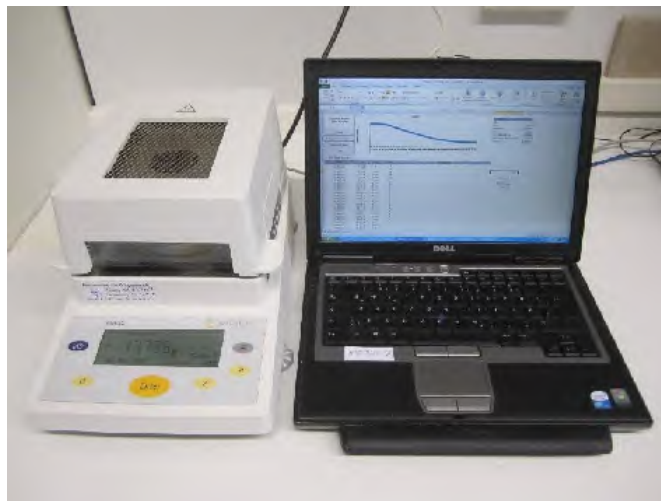


Abbildung 12: Messtechnik zum Aufzeichnen der Trocknungsverläufe.

5.4 AP4.1 – Einsatz als Massebestandteil im Papierprodukt

Anlass & Ziel Durch Einsatz ausgewählter Polymere als Additiv bei der Blattbildung und anschließender Analyse des Trocknungsverhaltens soll das Potential dieses Einsatzbereiches eruiert werden.

Festlegungen der PB-Sitzungen Das Ziel des Polymereinsatzes ist primär die Trocknungseffizienzsteigerung! Dennoch wird zusätzlich angestrebt aktuell eingesetzte Additive und deren Funktion zu substituieren bzw. einen Mehrwert am Produkt zu generieren. Mögliche Einflussnahme wäre hinsichtlich Festigkeit, optischer Eigenschaften oder Benetzungseigenschaften denkbar.

Die initialen Untersuchungen zum Einfluss der Additive auf die Trocknungskinetik werden mittels Strahlungstrocknung durchgeführt. Die einseitige IR-Strahlung einer standardmäßigen Trockenwaage entspricht nicht den Industriebedingungen, ist aber zur Identifikation von Effekten ausreichend. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten ist die Kombination Strahlungstrocknung und Luftströmung nicht anzuraten.

Für realistischere Trocknungsszenarios stehen der Laborblattbildner bzw. die Versuchspapiermaschine im Technikum zur Verfügung. Beim Rapid Köthen Blattbildner wird statisch über eine Kombination von Kontaktrocknung und Vakuum getrocknet. Bei der Papiermaschine erfolgt der gesamte Prozess dynamisch, wobei zunächst mechanisch gepresst und dann über beheizte Zylinder getrocknet wird.

Um die Realitätsnähe der Versuche zu erhöhen ist es Ziel die Faserstoffe ausgehend von höheren Feststoffgehalten (~ 40 – 50 %) in die thermische Trocknung zu überführen. Da mittels reiner Vakuumentwässerung bisher nur Feststoffgehalte von ca. 20 % zu realisieren waren, erscheint ein Abgautschen der feuchten Faservliese als zielführend.

Wäre es möglich die LCST so wählen, dass das Polymer bereits in (bzw. kurz vor) der Presse schaltet, könnten direkt bei der Entwässerung höhere TG erzielt werden. Dadurch wäre der anschließende Trocknungsaufwand erheblich reduziert!

Ergebnisse & Diskussion **Trocknungsverlauf und spezifischer Trocknungsverlauf, bestimmt im Rahmen des Initialen Polymerscreenings mit Nutschenblättern**

Mit verschiedenen Polymeren und variablen Einsatzmengen wurden Prüfblätter gefertigt und von diesen dann Trocknungskurven aufgenommen. In Abbildung 13 bis Abbildung 15 werden die Verläufe für reinen Zellstoff und Proben mit Polymer-Additiven dargestellt. Für eine bessere Lesbarkeit werden die Proben mit 400 mg und 100 mg getrennt voneinander aufgetragen. Von letzterem werden noch die HPC und dessen Derivate gesondert dargestellt. Weiterhin werden von den Kurven jeweils die erste Ableitung gebildet und in den Abbildung 16 bis Abbildung 18 Dargestellt.

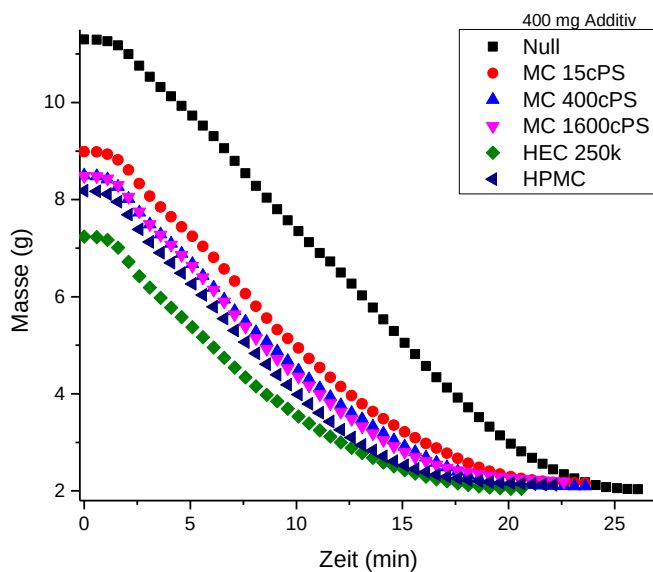


Abbildung 13: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 400 mg additierten. MC 15 cPS (roter Punkt), MC 400 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), MC 1600cPS (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HPMC (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

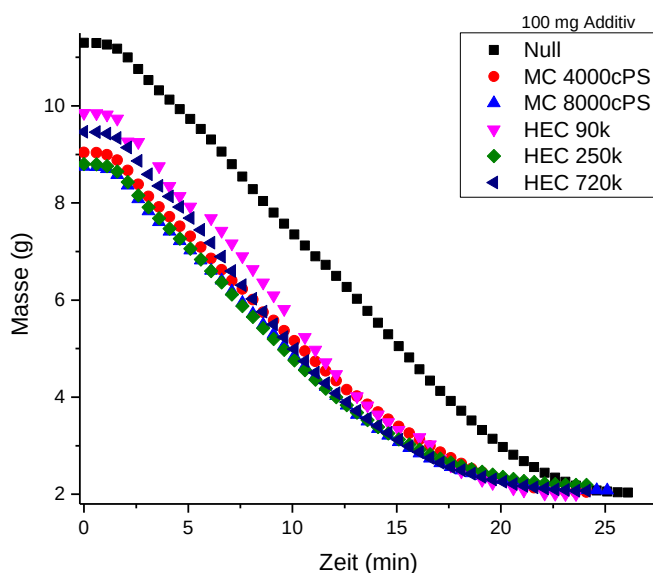


Abbildung 14: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additierten. MC 4000cPS (roter Punkt), MC 8000 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), HEC 90k (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HEC 720k (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

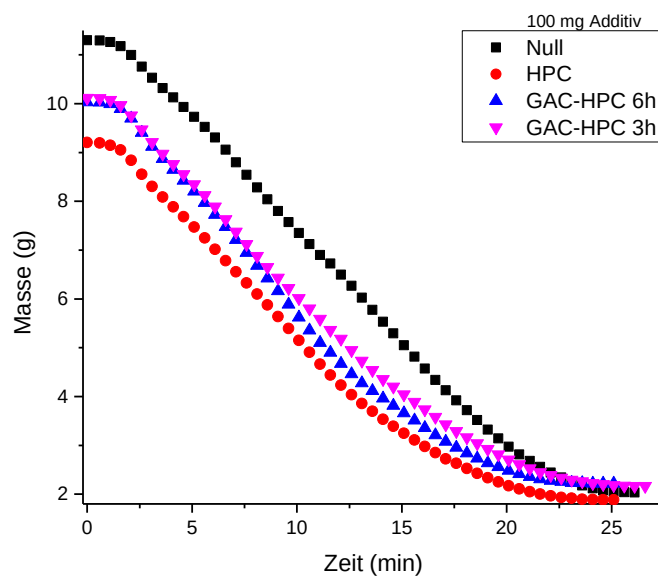


Abbildung 15: Darstellung der Trocknungskurven von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additierten. HPC (roter Punkt), GAC-HPC 6h (blaues Dreieck, Spitze nach oben), GAC-HPC 3h (magenta Dreieck, Spitze nach unten). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

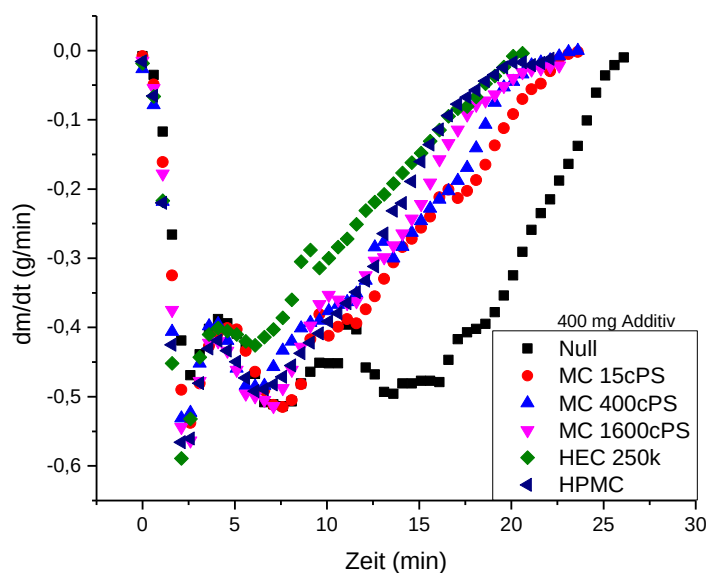


Abbildung 16: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 400 mg additierten. MC 15cPS (roter Punkt), MC 400 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), MC 1600cPS (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HPMC (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

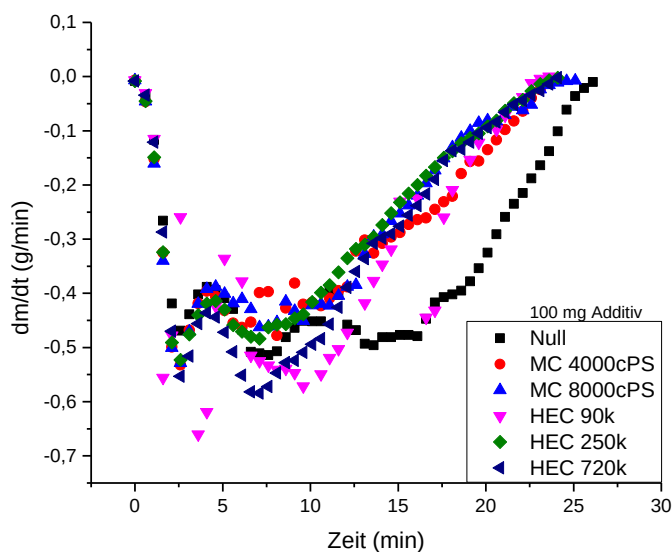


Abbildung 17: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additierten. MC 4000cPS (roter Punkt), MC 8000 (blaues Dreieck, Spitze nach oben), HEC 90k (magenta Dreieck, Spitze nach unten), HEC 250k (grüne Raute), HEC 720k (navy Dreieck, Spitze links). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

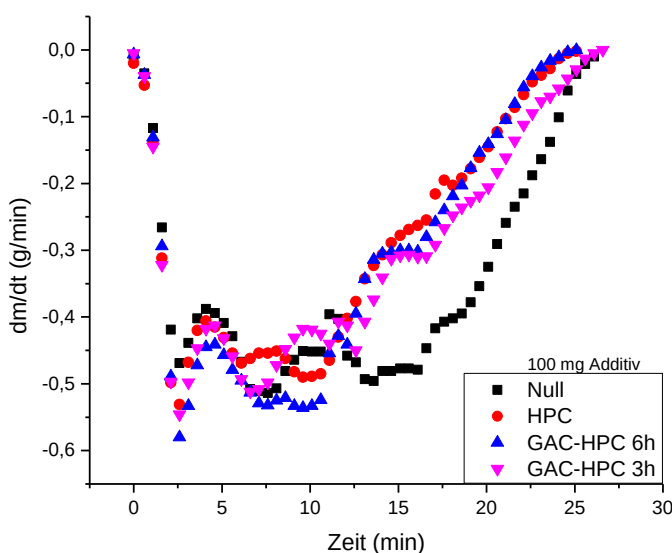


Abbildung 18: Darstellung der Trocknungsrate von reinem Zellstoff (schwarze Quadrate) und mit 100 mg additierten. HPC (roter Punkt), GAC-HPC 6h (blaues Dreieck, Spitze nach oben), GAC-HPC 3h (magenta Dreieck, Spitze nach unten). Auf der Ordinate wird die Masse des Prüfblattes und auf der Abszisse die Zeit aufgetragen.

In allen Fällen fängt die Trocknungsrate bei null an und steigert sich zu einem Maximum bei rund 2,5 Minuten. Beim weiteren Verlauf wird die Trocknungsrate bei allen Proben geringer, bis sie bei ca. 4 Minuten ein lokales Minimum haben. Die beiden Extrema lassen sich mittels der Heizkurve und dem in Abbildung 1 gezeigten Trocknungskurvenverlauf erklären. Die Trockenwaage erwärmt sich innerhalb von 2,5 Minuten auf 95-100 °C und beginnt das Wasser an der Oberfläche des Blattes zu verdunsten (Aufwärmphase und Beginn der 1. Trocknungsphase). Anschließend benötigt die Waage noch rund eine Minute, um eine konstante Temperatur von 105 °C zu erreichen. Da dies mehr Energie benötigt und zudem Wasser aus dem Blatt durch Diffusion an die Oberfläche gelangen muss, sinkt die Trocknungsrate kurzfristig.

Nach 7 bis 10 Minuten beginnt die 2. Trocknungsphase. Die Abnahme der Trocknungsrate erfüllt die Erwartungen gemäß der in der Einleitung beschriebenen Trocknungsabschnitte 2, während die Trocknungsrate abnimmt ist ein „Knick“ in der Kurve zu erkennen, dieser Knick wird vom Übergang der transportlimitierten Trocknung zur Desorption des oberflächengebundenen Wassers erklärt. Zu Beginn der Trocknung weisen beide Experimente mit Polymer eine deutlich niedrigere initiale Feuchtigkeit auf. Das hat zur Folge, dass dem reinen Zellstoff zu jedem Zeitpunkt mehr Wasser entzogen werden kann, weshalb die absolute Trocknungsrate für reinen Zellstoff i.d.R. höher ist als für additvierten Zellstoff. Zudem konnte beobachtet werden, dass mit steigender Menge an Additiv die initiale Feuchtigkeit abnimmt. Es wird vermutet, dass dies an einer Verdichtung des Faserfließes bei Additivzugabe liegt, in späteren Projektstadien wird diese Vermutung durch Hg-Porositätsmessungen an Rapid-Köthen-Laborblättern untersucht.

Da das o.tro-Gewicht der Blätter aufgrund der Polymerretention und Abweichungen der eingesetzten Zellstoffmenge (~ 2 %) nicht gleich ist werden nicht Trocknungszeit und Verlauf miteinander verglichen, sondern die spezifische Trocknungszeit. Diese beschreibt die Zeit der Trocknung pro Gramm o.tro-Gewicht des fertigen Blattes.

Alle Additive zeigen, bei dieser Betrachtung, einen positiven Effekt bezogen auf das Nullblatt (grüner Stern). Weiterhin kann die Tendenz beobachtet werden, dass eine höhere Menge an Celluloseether einen stärkeren Einfluss auf die spez. Trocknungszeit hat. Diese Betrachtungsweise ignoriert allerdings die Unterschiede in den initialen Feuchtigkeiten, weshalb in Abbildung 20 die Trocknungsrate aufgetragen wurde.

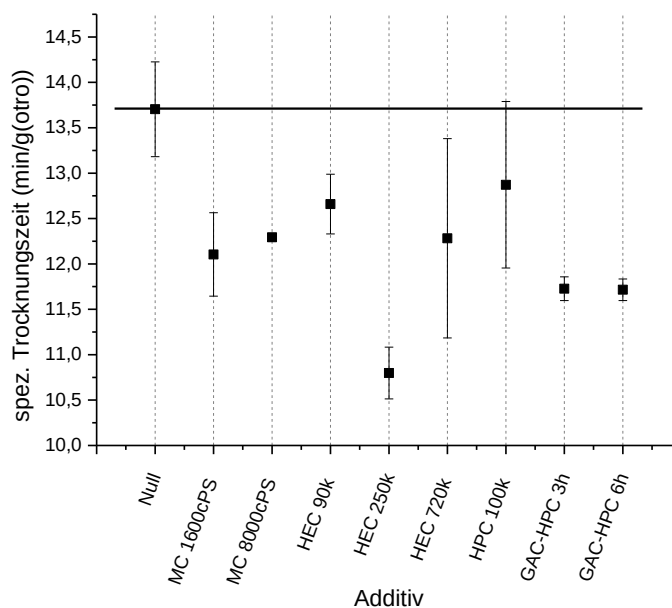


Abbildung 19: Auftragung der spez. Trocknungszeit gegen eingesetztes Additiv.

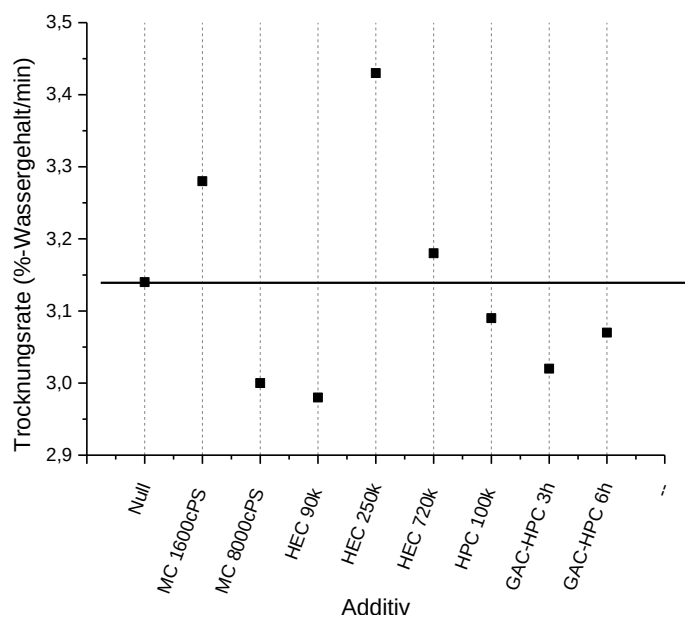


Abbildung 20: Auftragung der rel. Trocknungsraten. Der Zweck ist die initiale Feuchtigkeit mit in die Betrachtung einfließen zu lassen.

Dies zeichnet ein deutlich anderes Bild, und ermöglicht aus allen getesteten Polymeren MC 1600 cPs, HEC 250k und HEC 720k als vielversprechendste Additive für weitere Untersuchungen zu identifizieren.

Verbesserung des Retentions- und Trocknungsverhaltens durch Dervatisierung von HPC

Im Verlauf dieser Arbeit wurde HPC derivatisiert um die Retention zu verbessern. Hierfür wurde HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid versetzt und einmal für 3 und einmal für 6 Stunden unter Säurekatalyse refluxiert. Die schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 21 gezeigt. Zur Reaktionskontrolle wurden die teilsynthetischen Polymere mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht.

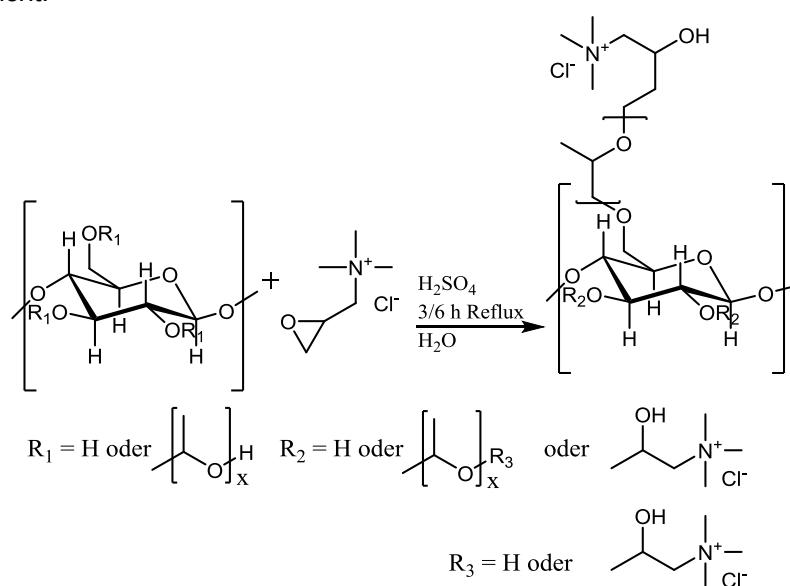


Abbildung 21: Schematische Darstellung der säurekatalysierten Reaktion von HPC und Glycidyltrimethylammoniumchlorid zu GAC-HPC.

Für einen Vergleich der Proben werden die NMR-Spektren von reinem HPC (rot) und dessen Derivaten (GAC 3h grün und GAC 6h blau) überlagert und in Abbildung 22 gezeigt.

Die Spektren sind auf dem ersten Blick sehr ähnlich, jedoch zeigt GAC 3h zwei Signale bei 3,12 ppm und 3,16 ppm, welche bei HPC nicht zu sehen sind. Diese Signale stammen von den Methylgruppen der Ammoniumgruppe.

Es ist aus früheren Arbeiten bekannt, dass die verwendete HPC einen molekularen Substitutionsgrad (MS) von 5,57 besitzt. Dabei wurde für die Methylprotonen des Hydroxypropyls (1,1 ppm) ein Integral von 16,7 gemessen. Die Protonen im Bereich von 2,8 ppm bis 5 ppm werden zusammengefasst. Diese bestehen aus den 7 Protonen für die Glucoseeinheit und den 3 Protonen des Hydroxypropyls multipliziert mit dem MS. Die Bestimmung des MS wurde wie folgt durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 MS_{\text{HPC}} &= \frac{\#(\text{Protonen } 2,8 \text{ bis } 5,0 \text{ ppm}) - 7(\text{Protonen Glucoseeinheit})}{3(\text{Protonen pro Hydroxypropyleinheit})} \\
 &= \frac{23,73 - 7}{3} = 5,57
 \end{aligned}$$

Bei der Reaktion von HPC mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid kommen im Bereich von 1,1 ppm keine weiteren Signale hinzu. Deswegen kann dessen Integral auf 16,7 normiert werden (3 mal 5,57). Alle neuen Signale liegen im Bereich von 2,8 ppm bis 5 ppm. Deswegen kann mit folgender Gleichung den MS_{GAC} bestimmt werden.

$$MS_{GAC} = \frac{\#(\text{Protonen } 2,8 \text{ bis } 5,0 \text{ ppm}) - 7(\text{Protonen Glucoseeinheit}) - 16,7}{14 (\text{Protonen pro GAC - Einheit})}$$

$$MS_{GAC3h} = \frac{31,76 - 7 - 16,7}{14} = 0,58$$

$$MS_{GAC6h} = \frac{39,95 - 7 - 16,7}{14} = 1,16$$

MS der Probe GAC 6h ist doppelt so groß, wie von Probe GAC 3 h. Somit kann eine erfolgreiche Umsetzung von HPC mit GAC bestätigt werden.

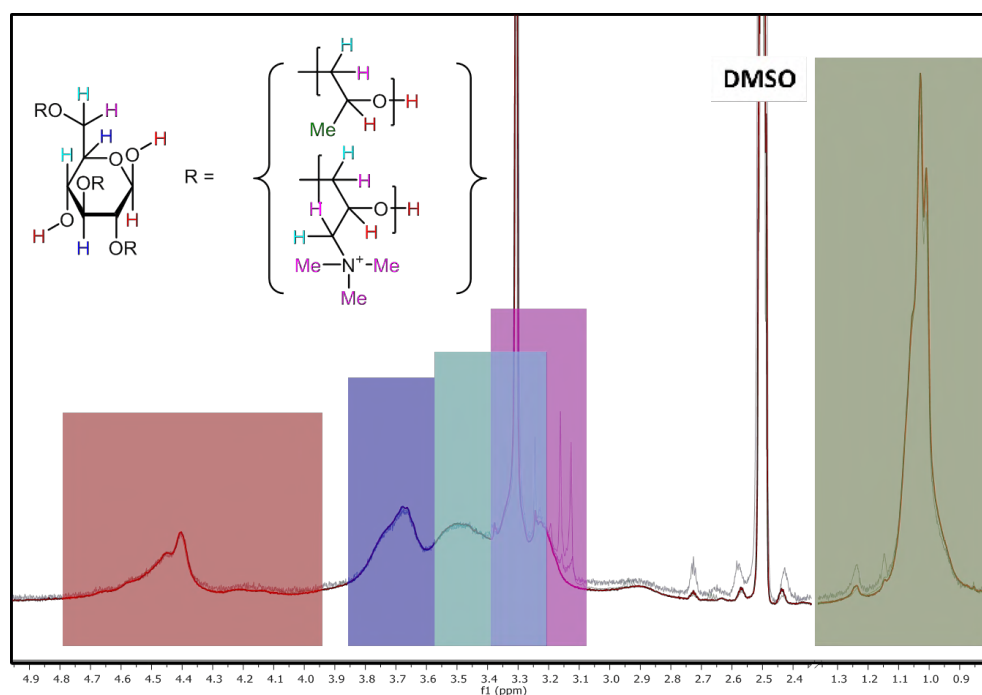


Abbildung 22: Vergleich der NMR-Spektren von HPC (rot), GAC 3h (grün) und GAC 6h (blau). Die Proben wurden in DMSO-d6 gelöst und bei 300 MHz als 1H-Spektren aufgenommen.

Einfluss der Polymere auf das Wasserrückhaltevermögen

Im Zuge der Versuche war festzustellen, dass die polymeren Additive erheblichen Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen der Faserstoffe besaßen. Wie aus Abbildung 23 zu entnehmen, erhöhte sich mit steigendem Polymereinsatz das zurückgehaltene Wasser. Dies war prinzipiell für alle Polymere der Fall. Unterschiedlich Ausprägungen dieses Effektes lassen sich über die Molmasse und das Löslichkeitsverhalten der eingesetzten Additive relativieren. Der Sachverhalt eines erhöhten Wasserrückhaltes bei Additiveinsatz entspricht den Erwartungen und wurde im Rahmen der Projektbegleitersitzung auch detailliert diskutiert.

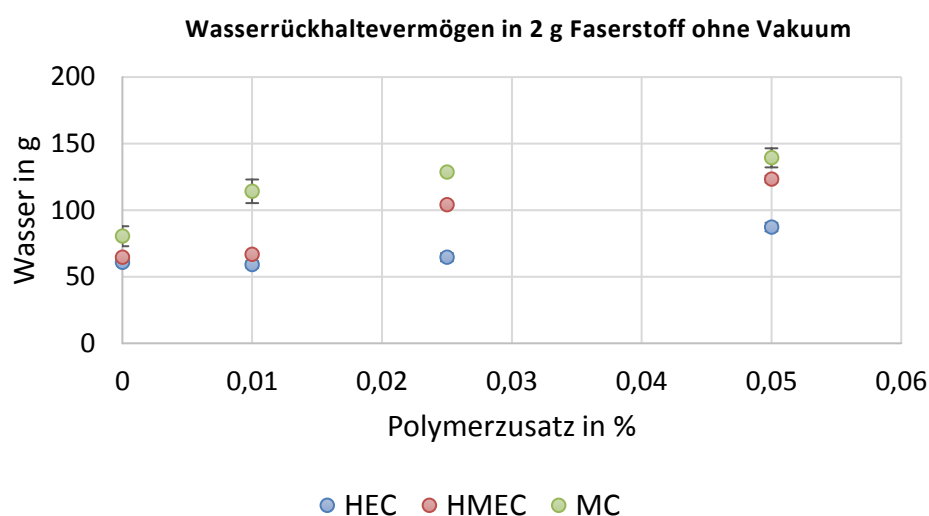


Abbildung 23: Wasserrückhaltevermögen in 2 g der gemahlenen Faserstoffmischung PM-M1 nach 1 Minute Entwässerung unter Schwerkraft.

Werden identische Faserstoffsuspensionen jedoch nicht ausschließlich unter Schwerkraft entwässert, sondern wird dieser Prozess durch das Anlegen von Unterdruck unterstützt, so kehrt sich der beschriebene Zusammenhang um. Wie in Abbildung 24 dargestellt führen die in der Faserstoffsuspension gelösten Polymere zu Faserfliesen geringeren Wassergehaltes. Höhere Polymereinsätze und damit höhere Lösungsviskositäten steigern diesen Effekt. Zurückzuführen ist diese Tatsache primär auf ein erhöhtes Wirkvakuum, das sich beim Entwässern dieser Proben unterhalb Fasermatte ausbilden kann. In wie weit eine Änderung der Faserformation bzw. die filmbildenden Eigenschaften der Polymere und damit die Luftdurchlässigkeit des Fasergeleges für diesen Effekt von Relevanz sind, werden geprüft.

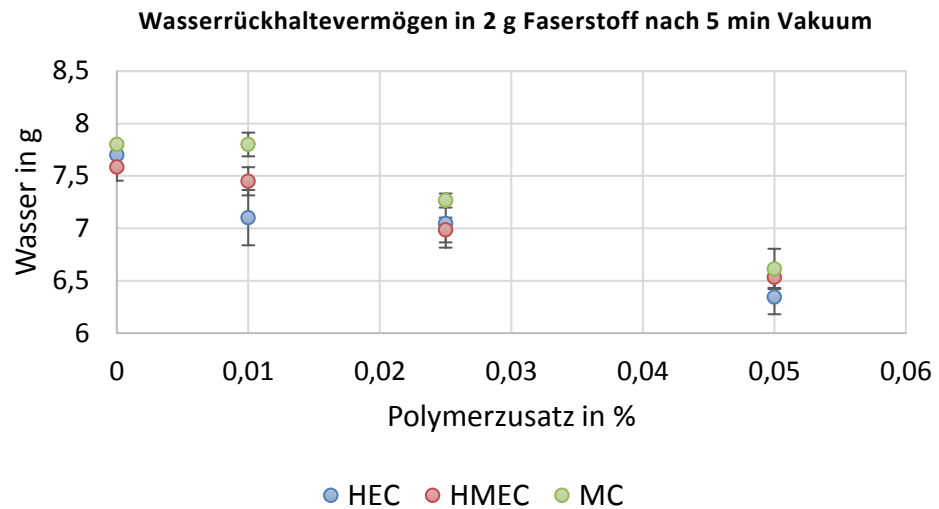


Abbildung 24: Wasserrückhaltevermögen in 2 g der gemahlenen Faserstoffmischung PM-M1 nach 5 Minuten Entwässerung mit Vakuumunterstützung. Das Wirkvakuum differierte während dieser Zeit im Bereich von 810 – 850 mPa.

5.5 AP4.2 – Einsatz als Streichfarbenbestandteil

Anlass & Ziel

Ein ebenfalls energieintensiver Trocknungsprozess ist nach dem Strich von Rohpapieren erforderlich. Um auch im Rahmen dieses Anwendungsbereiches das Potential der LCST-Polymere als Additiv zur Effizienzsteigerung zu bewerten, sind Strichversuche durchzuführen. In repräsentativen Strichformulierungen, bestehend aus Pigment, Binder und Viskositätsregler sollen zu diesem Zweck die genannten Polymere eingearbeitet werden. Um den zusätzlichen Eintrag von Wasser gemeinsam mit dem Polymer zu vermeiden wird die Substitution einzelner Strichbestandteile (bevorzugt des Viskositätsreglers) angestrebt.

Durch vergleichende Trocknungsversuche der frisch beschichteten Substrate bzw. der reinen Strichmassen können dann Aussagen zur Wirksamkeit getroffen werden.

Ergebnisse & Diskussion

In Vorbereitung der geplanten Versuche wurden zunächst Streichfarben bereitet. Wie bereits im AP1 erwähnt setzten sich diese grundsätzlich aus den Komponenten: Wasser, Pigment, Binder und Viskositätsregler zusammen. Um die Wirksamkeit von LCST-Polymeren in diesem Anwendungsbereich zu bewerten wurden 2 Strichansätze unterschieden. In der Referenz wurde der Viskositätsregler „Sterocoll“ als kommerziell verfügbares Produkt genutzt. In der Probe „MC“ wurde hingegen die Viskosität durch Zugabe von Methylcellulose eingestellt. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen der beiden Streichfarben zusammengestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Streichfarben.

Strichbezeichnung	Pigment (Teile)	Binder (Teile)	Viskositätsregler (% Masse)
„Sterocoll“	HC 60 (100)	Litex PX9330 (10)	Sterocoll (~ 0,05)
„MC“	HC 60 (100)	Litex PX9330 (10)	Methylcell. (0,3)

Um eine Vergleichbarkeit in Hinblick auf das Applikations- und das Trocknungsverhalten gewährleisten zu können, wurden Feststoffgehalt und Viskosität der beiden Streichfarben möglichst identisch justiert. Aus Tabelle 5 sind die Eigenschaften der für die Experimente eingesetzten Formulierungen ersichtlich.

Tabelle 5: Charakteristik der Streichfarben.

Strichbezeichnung	pH-Wert	Feststoffgehalt	Viskosität	Dichte
„Sterocoll“	8,81	60,63 %	1362 mPa*s	~ 1,48 g/cm ³
„MC“	8,43	60,79 %	1452 mPa*s	~ 1,48 g/cm ³

Beide Rezepturen wurden mittels Laborrakel bei einer Auftragsgeschwindigkeit von 25 mm/s auf verschiedene Testsubstrate appliziert. Neben geeigneten Folien als Referenz wurden vor allem Rohpapiere als Substrat eingesetzt. Besonders bevorzugt, wurde das auf der Versuchspapiermaschine entwässerte Substrat PM-M1 mit der Grammatur 106 ± 2 g. Variationen der Auftragsmasse wurden durch die Wahl des Rakelspaltes justiert. Zu Vergleichszwecken wurden Aufträge sowohl mit 100, 300 und 500 µm Rakelspalt realisiert.

Aus den beschichteten Papierproben wurden für die nachfolgenden Untersuchungen quadratische Segmente der Abmessung: 50 x 50 mm isoliert. In dreifacher Ausführung erfolgte anhand dieser die Bewertung des Trocknungsverhaltens.

Wie aus Abbildung 25 ersichtlich, verändert sich das zu verdampfende Wasser proportional zur Strichdicke. Für die gewählte Probengröße und die in Tabelle 5 zusammengestellten Streichfarbencharakteristika bedeutet dies näherungsweise eine Masse von 0,1 g Wasser pro 100 µm Rakelspalt.

Die Substitution des Viskositätsreglers Sterocoll durch Methylcellulose erwies sich als problemlos durchführbar und erübrigte sogar die für Sterocoll obligatorische pH-Wert-Korrektur. In Hinblick auf das Trocknungsverhalten konnte jedoch durch den Einsatz eines LCST-Polymers kein signifikanter Effekt detektiert werden.

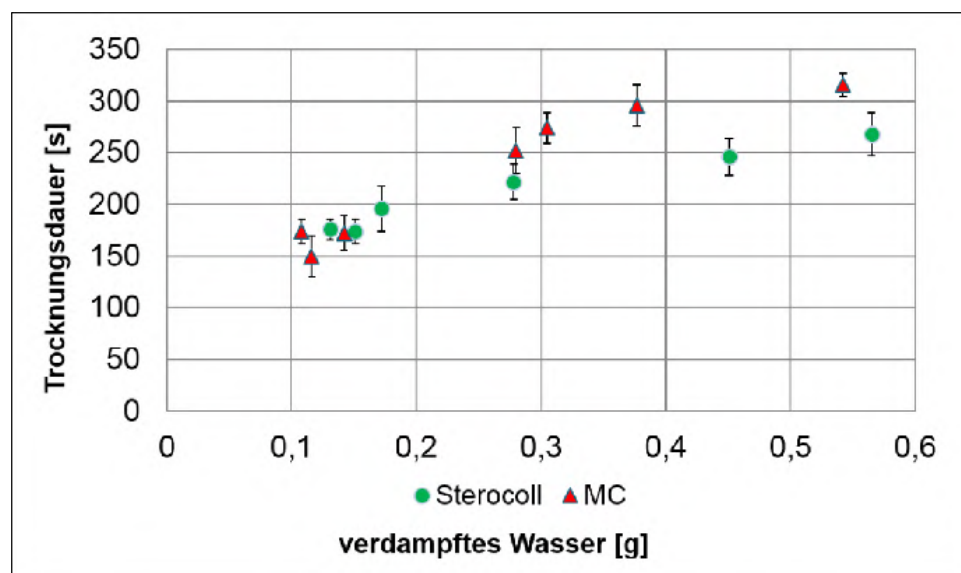


Abbildung 25: Trocknungsdauer von gestrichenen Papierproben (50 x 50 mm). Die Proben wurden mit den beiden Testformulierungen „Sterocoll“ und „MC“ in Schichtdicken von 100, 300 und 500 µm beschichtet.

Um auszuschließen, dass die geringen Strichmassen lediglich eine Detektion der Effekte behinderten und weil sich eine weitere Steigerung der Strichdicke als nicht zielführend erwies, wurden daraufhin Trocknungsversuche mit reinen Streichfarben durchgeführt. In Abbildung 26 (b) sind 2 repräsentative Trocknungskurven dieser Versuche dargestellt.

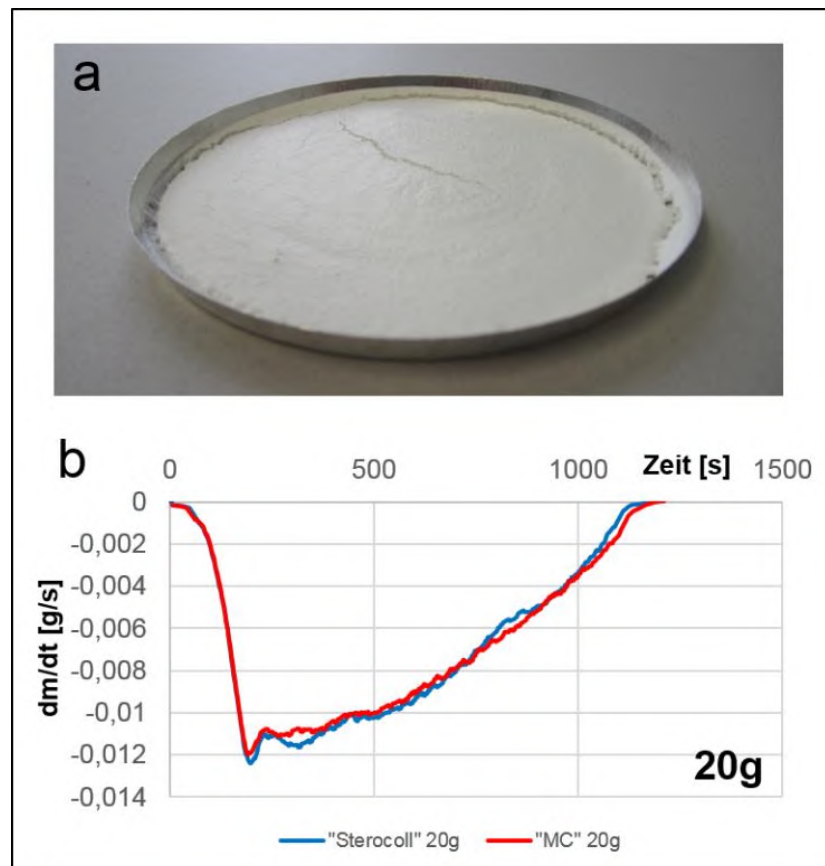


Abbildung 26: Photographie Methylcellulose-haltiger Strichmasse im Wägetiegel nach vollständiger Trocknung (a) und vergleichende Trocknungskurven von jeweils 20 g der Strichformulierungen „Sterocoll“ und „MC“.

Bei der Trocknung von Strichformulierungen „Sterocoll“ und „MC“, konnte anders als bei den Versuchen mit reinen Polymerlösungen kein signifikanter Unterschied im Trocknungsverhalten festgestellt werden. Es ist zu vermuten, dass die geringe Einsatzmenge von 0,3 % des Polymers für diesen Sachverhalt verantwortlich ist. Durch die Verwendung des Polymers als Viskositätsregler ist eine weitere Erhöhung der Einsatzmengen jedoch ausgeschlossen, weil anderenfalls die Viskosität der Formulierung für den Einsatzzweck nicht mehr zielführend wäre.

Gleichzeitig ist zu erwähnen, dass die relativ großen Einflüsse auf die Messmethodik, wie die Aufheizphase der Trockenwaage, deren Starttemperatur und die zur Verfügung stehende Materialoberfläche eine relativ große Variation der Ergebnisse verursachen.

5.6 AP5 – Funktionsprüfung und Auswahl des Einsatzbereiches

Anlass & Ziel Das Potential der LCST-Polymere zur Steigerung der Trocknungseffizienz wird durch praktische Versuche geprüft. Als Maßgabe für eine Funktionalität wird das jeweilige Trocknungsverhalten bewertet. Durch Aufzeichnung von Trocknungskurven und vergleichende Interpretation der Trocknungsdauer bzw. der Trocknungsgeschwindigkeit werden etwaige Effekte der polymeren Additive in den beiden angesprochenen Einsatzbereichen detektiert. Basierend darauf soll das Anwendungsgebiet mit dem größten wirtschaftlichen Nutzen benannt und im Rahmen intensivierter Untersuchungen bearbeitet werden.

Polymere, die im Rahmen dieses Arbeitspaketes genutzt werden sollten, waren die im Vorfeld als vielversprechend bewerteten Substanzen: MC 1600 cPs, HEC 250k und HEC 720k.

**Festlegungen
der PB-
Sitzungen**

In Rücksprache mit den anwesenden Projektbegleitern beim 2. Treffen wurde die Bedeutung des Strich- und des Masseeinsatzes bewertet. Obwohl für beide Anwendungsgebiete Interesse geäußert wurde, wurde dem Masseeinsatz eine höhere Priorität beigemessen. Trotz der bestehenden Herausforderung bezüglich der Polymerretention lassen die höheren Volumina an zu verdampfendem Wasser bei der Papiertrocknung ausgeprägtere Effekte erwarten.

Die ersten Resultate die durch den Masseeinsatz der Polymere erzielt wurden, ließen eine tiefergehende Bearbeitung dieser Forschungsthematik zudem als gerechtfertigt erscheinen.

Ergebnisse & Diskussion

Trocknungsverlauf

Um den Trocknungsverlauf beobachten zu können, werden die Prüfblätter als gesamtes System aus dem Trockner entfernt und gewogen. Die Einwaagen werden gemittelt und abzüglich des Gewichts von Gautschkarton und Deckblatt auf das Gewicht des trockenen Prüfblattes normiert. Somit kann der Verlauf der Trocknung als Funktion des Massenanteils w in Abhängigkeit der Zeit t dargestellt werden (Abbildung 27).

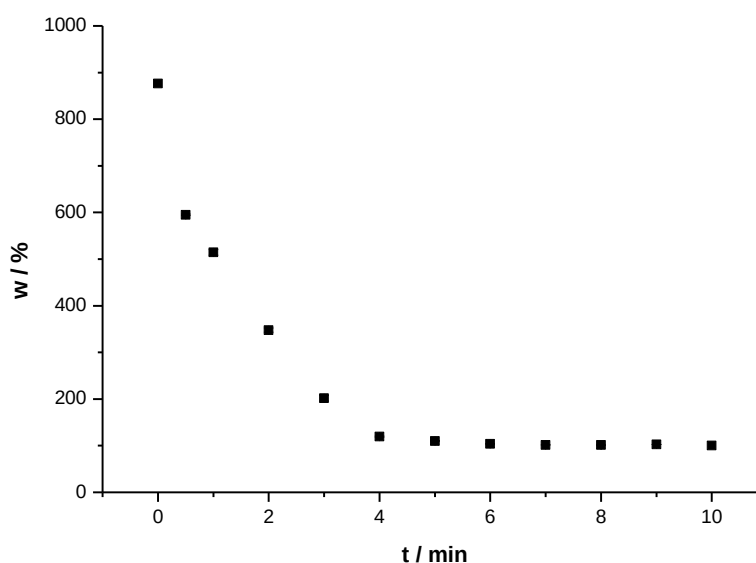


Abbildung 27 :Beispielhafter Verlauf eines Trocknungsverlaufs anhand der Kombination LF HEC 720 kg/mol 5 %.

Diese Trocknungskurve kann über verschiedene Funktionen angenähert werden wobei wir uns für (Gl. 2) entschieden haben, da sie ein hohes Bestimmtheitsmaß und gleichzeitig einen kleinen Fehler für die Parameter aufweist.

$$y = a \cdot e^{b \cdot x} + c \quad (2)$$

Dabei ist a die Amplitude des Exponentialterms und beschreibt, wie viel Wasser nach der Filtration im nassen Blatt zurückbleibt. Als Streckung der Näherungsfunktion entlang der Abszisse kann der Parameter b beschrieben werden. Somit gibt dieser die Trocknungszeit an, die benötigt wird, um das Blatt zur Ofentrockne zu bringen. Der Parameter c beschreibt einen Korrekturfaktor, da nach der Trocknung das Blatt zurückbleibt und nicht verdampfen kann. Somit müsste der Wert des Parameters 1 betragen. Allerdings weicht dieser für LFKF (50:50 Faserstoffmischung aus Langfaser und Kurzfaser) um etwa 40 % und für LF um etwa 25 % ab. Für KF entfällt dieser Parameter komplett. Die Ursache hierfür stammt aus der Approximation, dass der Parameter c nach einer großen Zeit ($t \rightarrow \infty$) erreicht wird. Die Trocknung endet hingegen nach wenigen Minuten. Somit wird nach der Trocknungszeit nicht der Parameter c , sondern 1 erreicht.

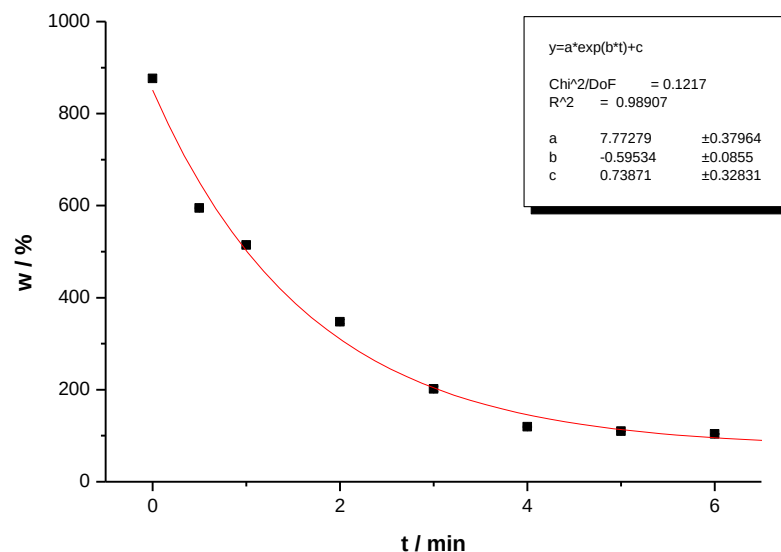


Abbildung 28: Näherung der Trocknungskurve von LF HEC 720kg/mol 5 % nach Gl. (2).

Bei dieser Näherung in Abbildung 28 fällt auf, dass das Bestimmtheitsmaß R^2 mit 0,989 ebenfalls sehr gut ist, die Fehler der Parameter jedoch deutlich kleiner sind als die Parameter selbst.

Diese Näherungsfunktion wurde mit Hilfe des Programms OriginLab® differenziert. Die so erhaltenen Trocknungsraten werden gegeneinander aufgetragen und so verglichen. Das beschriebene Verfahren bezieht sich auf die relative Trocknungsrate $\frac{dw(t)}{dt}$. Dieses Vorgehen wird ebenfalls für die absolute Trocknungsrate $\frac{dm(t)}{dt}$ wiederholt.

Trocknungszeiten

Für die Auswertung wird betrachtet, welche Zeit zur Trocknung benötigt wird und welchen Massenanteil das Wasser nach der Filtration hat. Der Massenanteil, im Folgenden Ausgangsfeuchte m_0 , kann über den Parameter a der Näherungsfunktion (Gl. 2) ausgedrückt werden. Die benötigte Trocknungsgeschwindigkeit kann jedoch auf verschiedene Werte bezogen werden. Daher wird diese nicht aus den Näherungsfunktionen ermittelt, sondern aus den absoluten Trocknungszeiten. Ferner wird nicht der Näherungsparameter a zur Beschreibung der Ausgangsfeuchte benutzt, da die Ausgangsfeuchte selbst für weitere Berechnungen verwendet wird.

Die absolute Trocknungszeit wird aus den Messdaten entnommen. Die so abgelesenen Werte können der Tabelle 6 entnommen werden.

Tabelle 6: Übersicht der absoluten Trocknungszeiten für die verschiedenen Faserstoff-Additiv-Kombinationen.

Additiv	KF	LF	LFKF
HEC 250 kg/mol 5 %	4 min	5 min	6 min
HEC 250 kg/mol 10 %	4 min	6 min	4 min
HEC 720 kg/mol 5 %	4 min	6 min	4 min
HEC 720 kg/mol 10 %	4 min	5 min	4 min
MC 1600 cPas 5 %	4 min	6 min	4 min
MC 1600 cPas 10 %	4 min	6 min	4 min
kein Additiv	6 min	6 min	6 min

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass die Zugabe eines Additivs für den KF und den LFKF eine Verringerung der absoluten Trocknungszeit von 6 min auf 4 min erzeugt. Ebenfalls beträgt die Trocknungszeit bei dem LF ohne Additiv 6 min. Allerdings verursacht dabei die Additivzugabe außer bei HEC 250kg/mol 5 % und HEC 720kg/mol 10 % keine Verkürzung der Trocknungszeit. HEC 250kg/mol 5 % stellt auch beim LFKF eine Ausnahme dar, weil es die Trocknungszeit nicht verkürzt.

$$v_e = \frac{m(\text{otro})}{t_{\text{otro}}} \qquad v_0 = \frac{m_0}{t_{\text{otro}}} \qquad (3) \text{ und } (4)$$

Diese Absolutwerte können in eine Relation zu der otro Masse des Prüfblattes oder zur Ausgangsfeuchte m_0 gesetzt werden. Diese Relation wird im Folgenden als spezifische Trocknungsgeschwindigkeit v_i bezeichnet. Wird diese auf die Masse des Prüfblattes bezogen, so wird sie als v_e bezeichnet (Gl. 3). Für die Relation auf die Ausgangsmasse wird v_0 genutzt (Gl. 4). Die spezifische Trocknungsgeschwindigkeit v_e korreliert mit dem Parameter b der Näherungsfunktion (Gl. 2). Zur besseren Vergleichbarkeit mit v_i wird dieser Parameter jedoch nicht verwendet.

Relative Restfeuchte

Als relative Restfeuchte wird im Folgenden der Quotient $\frac{-(w(t)-1)}{w_0-1}$ bezeichnet. Dies beschreibt den Massenanteil von Wasser im Blatt zum Zeitpunkt t auf die Ausgangsfeuchte w_0 normiert. Da hierbei lediglich das Wasser ohne den Anteil des Prüflattes untersucht werden soll, wird jeweils der Anteil des Blattes abgezogen. Dadurch werden ebenfalls Trocknungsverläufe abgebildet (Abbildung 29). Der Unterschied ist hierbei jedoch, dass durch die verwendete Formel die Randbedingungen $\frac{-(w(t=0)-1)}{w_0-1}=1$ und $\frac{-(w(t_{otro})-1)}{w_0-1}=0$ gelten. Somit folgt für Näherung über Gl. 2 $a=1$ und $c=0$.

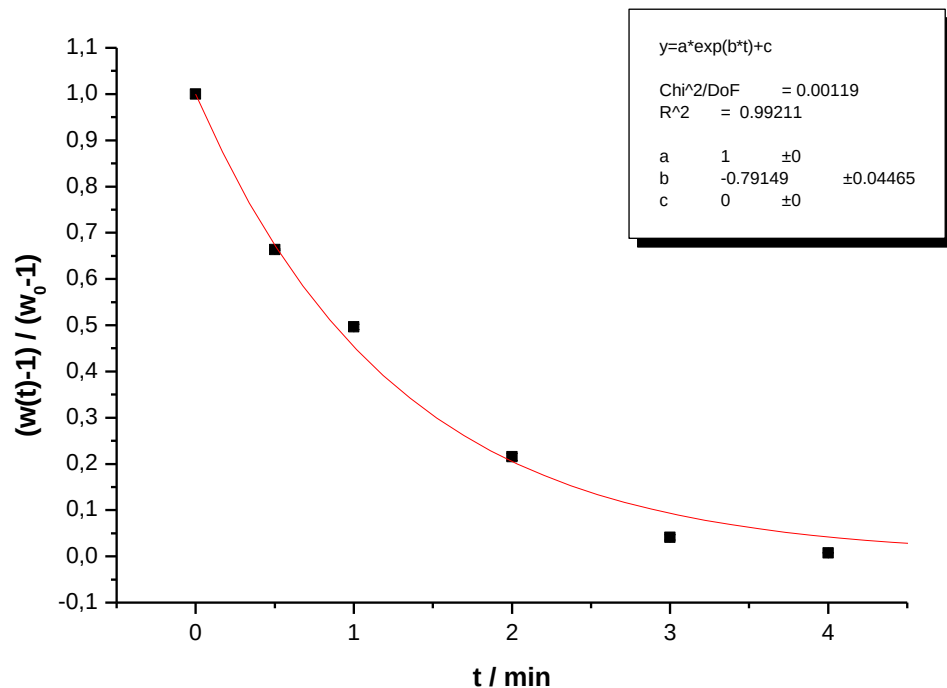


Abbildung 29: Verlauf der relativen Restfeuchte für die Kombination KF HEC 720kg/mol 5 %.

Die so erhaltenen Verläufe der relativen Restfeuchte werden über den Näherungsparameter b verglichen. Der Vorteil dieser Methode ist der relative Fehler des Parameters, welcher bei allen Messungen rund 5 % beträgt. Dies resultiert daraus, dass alle Messpunkte für die Auswertung genutzt werden, wohingegen bei der integrativen Auswertung der Fehler von den gewählten Grenzen der Trocknungszeiten abhängt. Der Fehler beträgt rund 25 %.

Auswertung der Trocknungszeiten und -verläufe

Über alle Messdaten kann die Masse des Wassers nach der Filtration und somit zu Beginn der Trocknung ermittelt werden (Abbildung 31). Eine Übersicht des Parameters a , welcher ebenfalls eine Aussage über die absolute Ausgangsfeuchte m_0 trifft, kann Abbildung 30 entnommen werden. Darin sind die gleichen Trends zu erkennen.

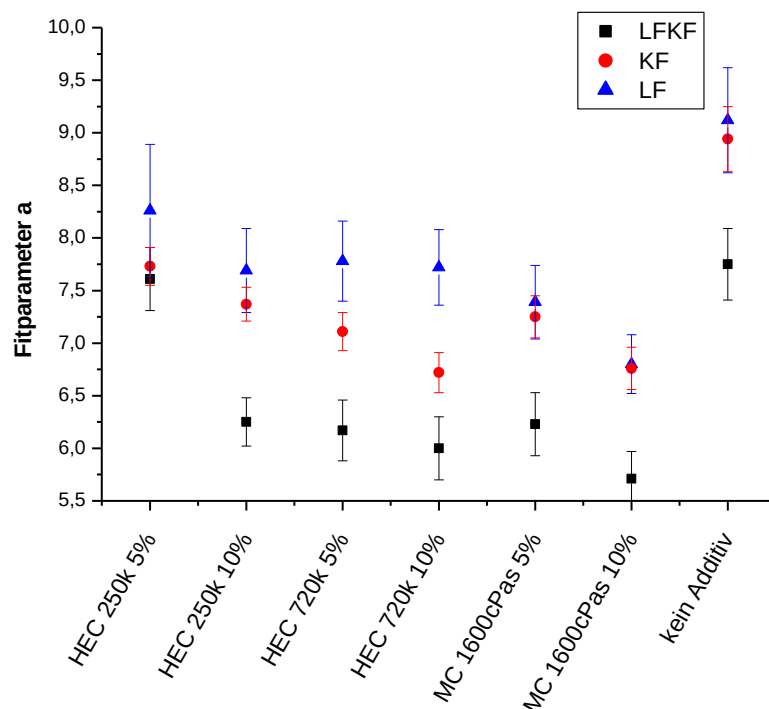


Abbildung 30: Übersicht aller Parameter a der Näherungsfunktionen für alle Faserstoff-Additiv-Kombinationen.

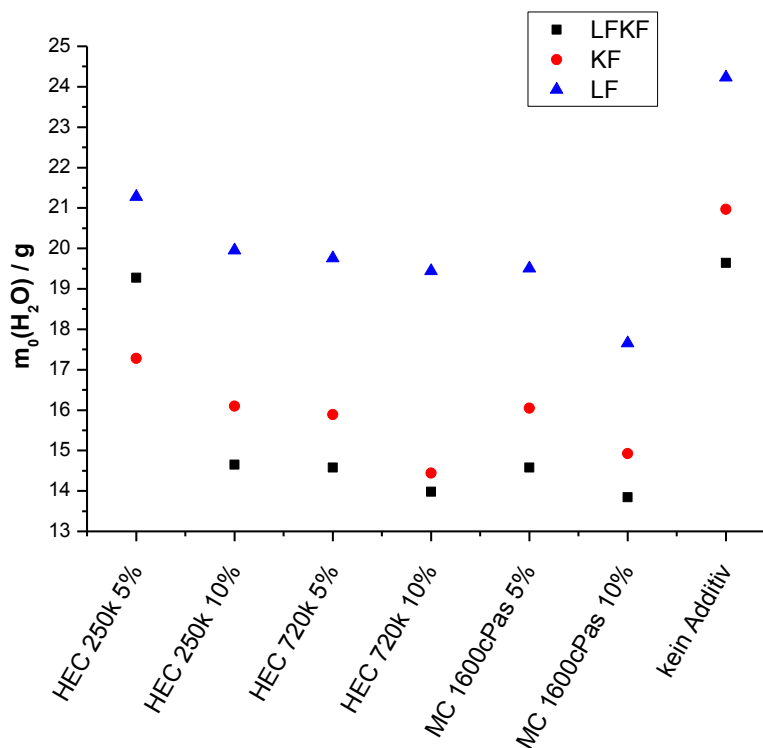


Abbildung 31: Übersicht der Ausgangsfeuchte m_0 nach der Filtration.

Dieser Abbildung kann für die Messreihe ohne Additiv entnommen werden, dass LF (24,2 g) in der Filtration am wenigsten Wasser abgeben. Die Ausgangsfeuchte m_0 ist geringer für KF (21,0 g) und LFKF mit 19,6 g. Dieser Trend zeigt sich in Kombination mit allen Additiven. Nach einer Additivzugabe verringert sich der initiale Wassergehalt mit 4 – 6 g um etwa 20 %. Bei allen Messreihen sinkt der Wassergehalt mit steigender Additivkonzentration. Dabei sind die Wassermengen etwa gleich für HEC 250 kg/mol 10 %, HEC 720 kg/mol 5 % und MC 1600 cPas 5 % innerhalb des jeweiligen Faserstoffs. Auffällig ist, dass die Additive HEC 720 kg/mol und MC 1600 cPas besonders für die hohe Konzentration LF und KF unterschiedlich stark beeinflussen. So wirkt sich HEC 720 kg/mol auf den KF (14,4 g) mehr aus. Dies entspricht einer um 33 % stärkeren Entwässerung, wohingegen für LF das gleiche Additiv die Entwässerung um 9 % verstärkt. MC 1600 cPas ist jedoch mit einer Ausgangsfeuchte von 17,7 g für LF effektiver. Die Ausgangsfeuchte sinkt um 17 %, während bei KF diese um 14 % sinkt. Im Gemisch LFKF addieren sich beide Effekte. Damit ist der Wassergehalt bei beiden Kombinationen mit 13,8 g für MC und 14,0 g für HEC etwa gleich. Eine Ausnahme bildet das Additiv HEC 250kg/mol 5 %. Dieses Additiv scheint bei LFKF nahezu keinen Effekt zu zeigen. Die Abnahme der Ausgangsfeuchte zwischen dem Entwässerungsmittel und der Referenz ohne Additiv beträgt jeweils rund 30 %.

Mit Hilfe der spezifischen Trocknungsgeschwindigkeiten v_i lassen sich ebenfalls Aussagen über den Einfluss der Additive auf die Entwässerungseigenschaften treffen. Diese lässt sich als Quotient aus der jeweiligen Bezugsgröße und der absoluten Trocknungszeit t_{otro} bestimmen. In der Übersicht (Abbildung 32) sind alle Werte aufgetragen.

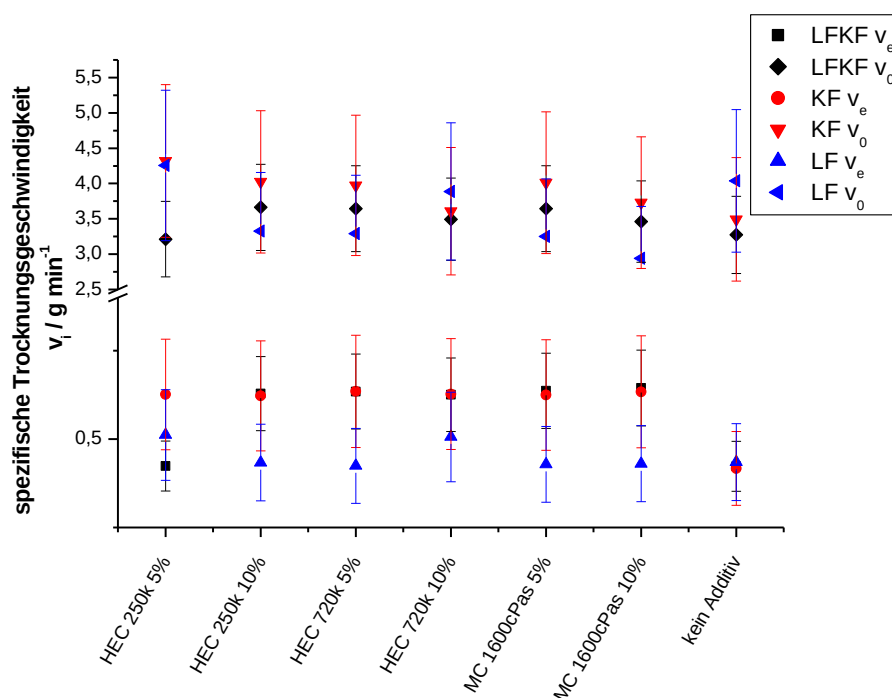


Abbildung 32: Übersicht der spezifischen Trocknungszeiten v_i mit eingezeichneten Fehlerbalken.

Die spezifische Trocknungsgeschwindigkeiten v_e bezogen auf die Blattmasse (Abbildung 33) ist für KF und LFKF nahezu identisch. Erneut bildet das Additiv HEC 250kg/mol 5 % eine Ausnahme für den LFKF und zeigt bei diesem keine Auswirkung. Für LF ist die Trocknungsgeschwindigkeit geringer. Außer für die Additive HEC 720 kg/mol (10 % bezogen auf otro Masse des Blattes) und HEC 250 kg/mol (5 % bezogen auf otro Masse des Blattes) steigt die Trocknungsgeschwindigkeit nicht. Die Auswertung wird analog der Auswertung von Tabelle 6 durchgeführt, da die Masse der Blätter annähernd konstant ist.

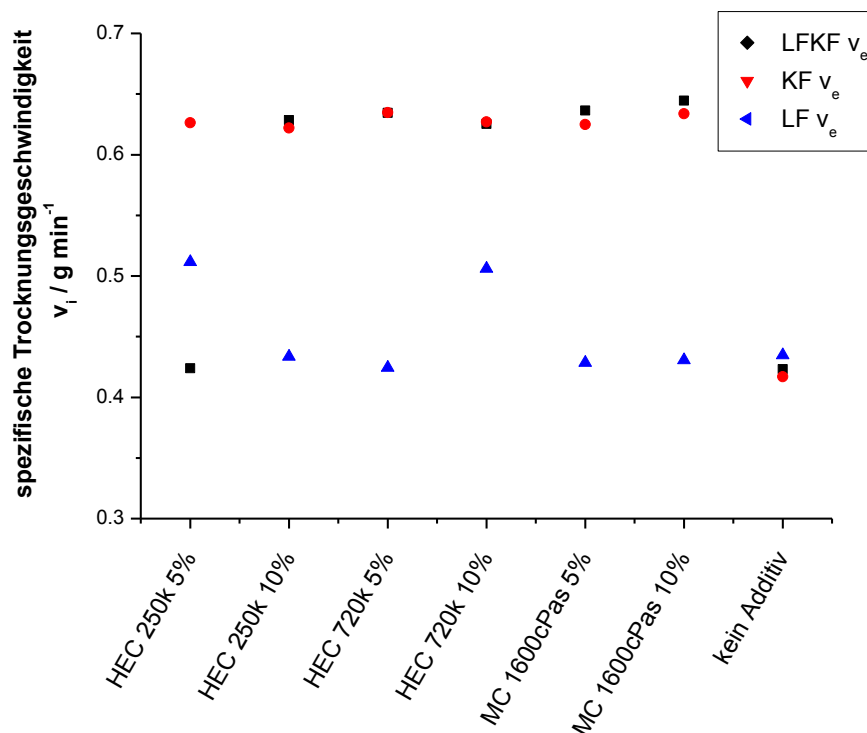


Abbildung 33: Übersicht der spezifischen Trocknungsgeschwindigkeiten v_e bezogen auf die Endmasse des Blattes.

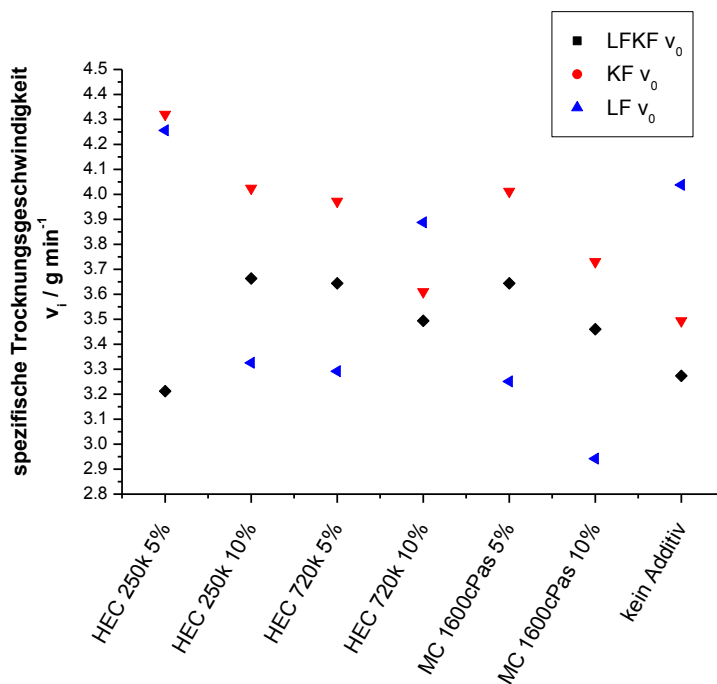


Abbildung 34: Übersicht der spezifischen Trocknungsgeschwindigkeiten v_0 bezogen auf die Ausgangsfeuchte.

Die spezifische Trocknungsgeschwindigkeit v_0 bezogen auf die Ausgangsfeuchte (Abbildung 34) beinhaltet mehrere Informationen, wenn sie mit den vorherigen Tabellen und Messwerten verglichen wird. Die spezifische Trocknungsgeschwindigkeit ist für den LF größer als für den KF oder LFKF, da sich nach der Filtration mehr Wasser im nassen Langfaserfließ befindet, die Trocknungszeit jedoch identisch ist. Da die Trocknungszeit für den LF für viele Additive gleich ist, bedeutet dies keine Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit. Lediglich beim Additiv HEC 250kg/mol 5 % ist die Trocknungsgeschwindigkeit um 5 % gestiegen.

Für den KF ergeben sich andere Ergebnisse. Alle Trocknungsgeschwindigkeiten mit Additiven sind höher als ohne Additivzugabe. Dabei fällt auf, dass die geringeren Additivkonzentrationen eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit erzeugen. Dies resultiert daraus, dass die Wassermengen bei höheren Konzentrationen geringer sind, die Trocknungszeit aber meist konstant bleibt. Das Additiv mit der höchsten Verbesserung ist HEC 250kg/mol 5 % mit rund 25 %.

Die Messwerte vom LFKF zeigen, dass das Gemisch die Trocknungsgeschwindigkeiten für die meisten Additive aus KF und LF mittelt. Dem entspricht jedoch die Referenzmessung ohne Additiv nicht, welche eine geringere Trocknungsgeschwindigkeit als die anderen Faserstoffe aufweist. Geringere Additivkonzentrationen erzeugen ebenfalls eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit. Die Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit für die Additive MC 1600 cPas 10 %, HEC 720 kg/mol 5 % und HEC 250 kg/mol 10 % beträgt 12 %. Erneut bildet das Additiv HEC 250kg/mol 5 % eine Ausnahme. Dieses Additiv scheint auf LFKF keine Auswirkung sowohl auf den Wassergehalt als auch die Trocknungsgeschwindigkeit zu haben.

Auswertung der Trocknungsraten

Anhand der Trocknungsverläufe, welche über Gl. 2 angenähert wurden, lassen sich durch Ableitung der Näherungsfunktionen mittels OriginLab® 8.1 die differentiellen Trocknungsraten berechnen. In Abbildung 35 werden die absoluten Trocknungsraten gegen die Zeit aufgetragen. Dabei bleibt der Faserstoff (KF) gleich, wohingegen das eingesetzte Additiv variiert wird.

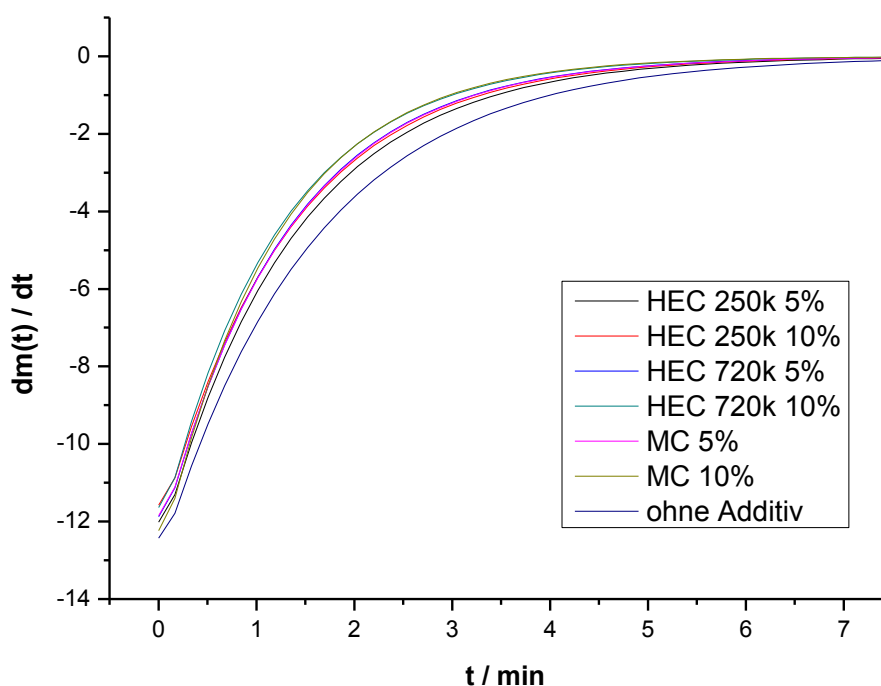


Abbildung 35: Übersicht der absoluten Trocknungsraten gegen die Zeit für alle Additive mit KF.

Zu Beginn der Messung unterscheiden sich die absoluten Trocknungsraten um lediglich 5 % (Abbildung 36). Mit dem zeitlichen Verlauf ändern sich die Trocknungsraten, sodass nach zwei Minuten die Messung ohne Additivzugabe die größte Trocknungsrate aufweist (Abbildung 37). Dies ist damit zu erklären, dass die größte Ausgangsfeuchte bei dieser Messung vorliegt und somit insgesamt mehr Wasser getrocknet werden muss. Im Gegensatz hierzu ist die absolute Trocknungsrate für die Additive MC 1600 cPas 10 % und HEC 720 kg/mol 10 % am geringsten. Dies ist ebenfalls mit der geringsten Restfeuchte zu erklären. Gegen Ende der Messung nähern sich die Graphen erneut an. Für die anderen Faserstoffe ist der Vergleich zwischen den Additiven ähnlich. Eine Besonderheit stellt die Kombination des LFKF mit dem Additiv HEC 250 kg/mol 5 % dar. Die absolute Trocknungsrate dieser Kombination entspricht der absoluten Trocknungsrate ohne Additiv.

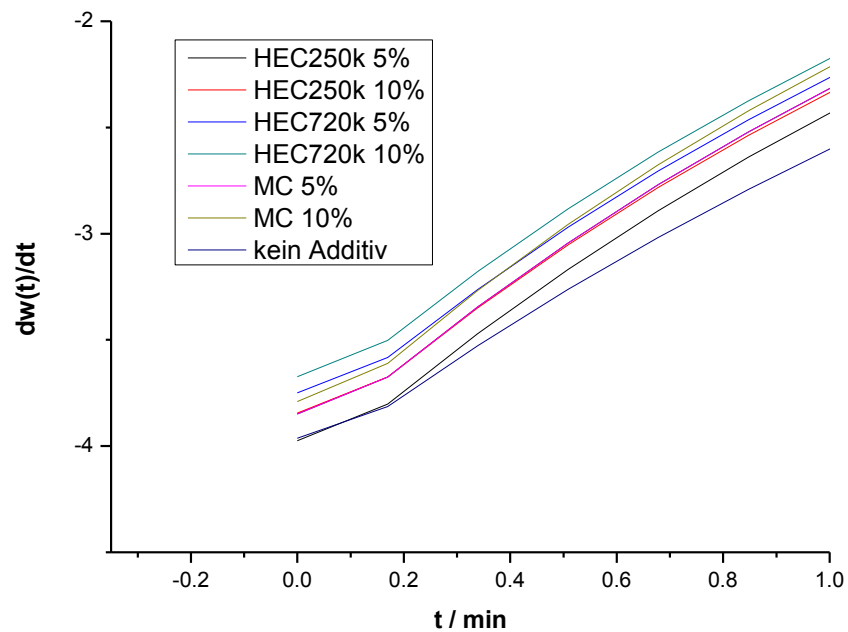


Abbildung 36: Übersicht der absoluten Trocknungsraten jeweils der ersten Minute für alle Additive mit KF.

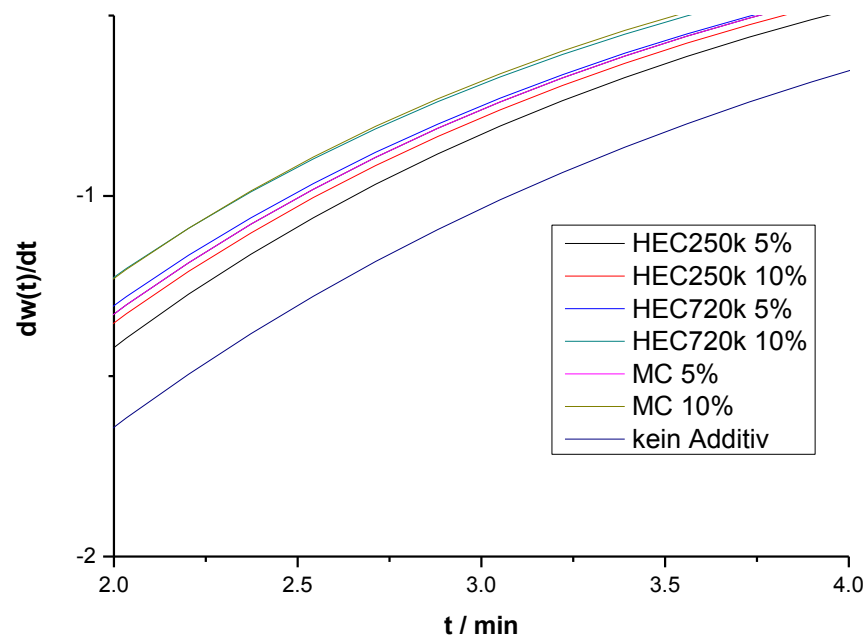


Abbildung 37: Übersicht der absoluten Trocknungsraten zwischen Minute zwei und vier für alle Additive mit KF.

Zum Vergleich zwischen den verschiedenen Faserstoffen wird ebenfalls die absolute Trocknungsrate ohne Additivzugabe abgebildet (Abbildung 38). Dabei ist die Trocknungsrate zu Beginn bei allen Faserstoffen etwa gleich groß. Aufgrund der hohen Restfeuchte sinkt jedoch die absolute Trocknungsrate bei LF geringfügiger als bei KF oder LFKF.

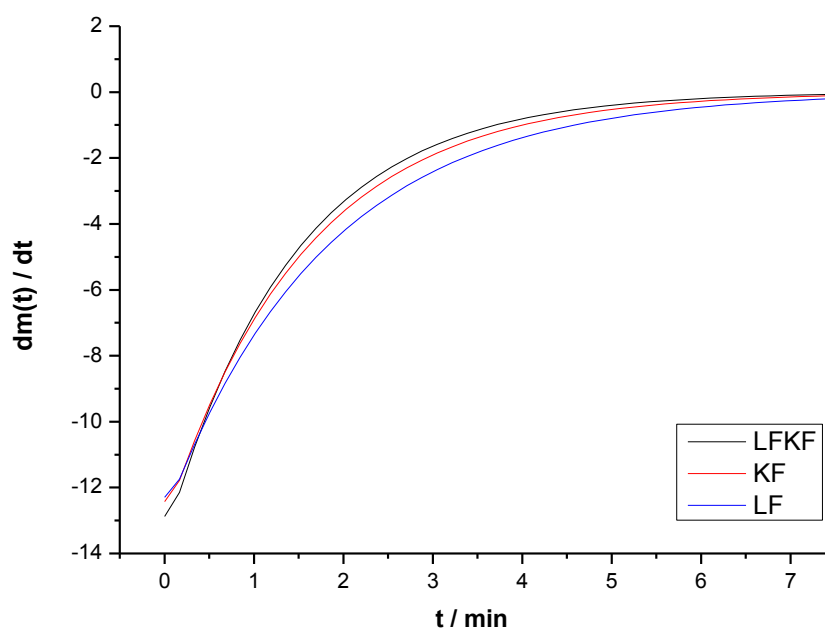


Abbildung 38: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv.

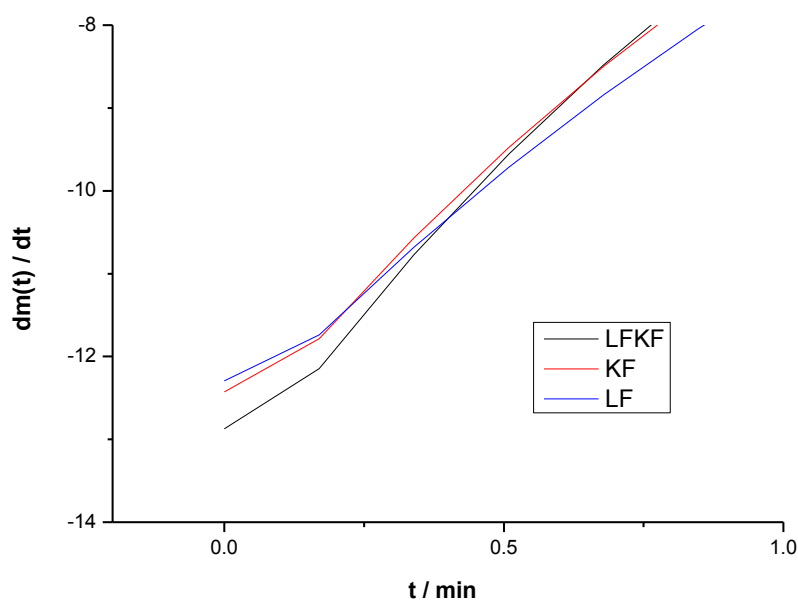


Abbildung 39: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv in der ersten Minute.

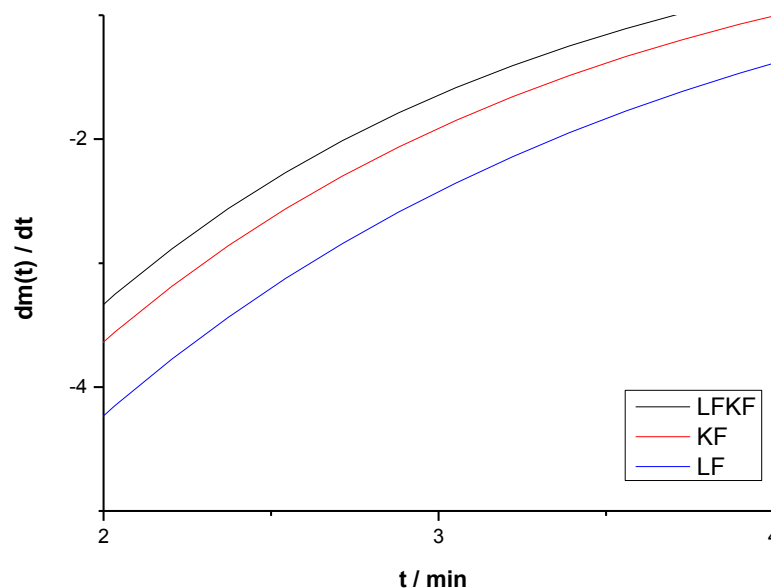


Abbildung 40: Vergleich der absoluten Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv zwischen der zweiten und vierten Minute.

Ferner ist es ebenfalls möglich, die relative Trocknungsrate bezogen auf den Massenanteil zu berechnen. Dabei ist im Vergleich zur absoluten Trocknungsrate lediglich die Amplitude verzerrt. Ansonsten kann die Auswertung analog der absoluten Trocknungsrate geführt werden. Demnach unterscheiden sich die Trocknungsraten zu Beginn der Messung um etwa 5 %. Dieser Unterschied steigt mit dem Verlauf der Trocknung, wobei nach vier Minuten das Additiv MC 1600 cPas 10 % die geringste Trocknungsrate verursacht, wohingegen ohne Additivzugabe die größte Trocknungsrate erreicht wird (Abbildung 41). Als Ursache hierfür kann erneut die hohe Ausgangsfeuchte hinzugezogen werden.

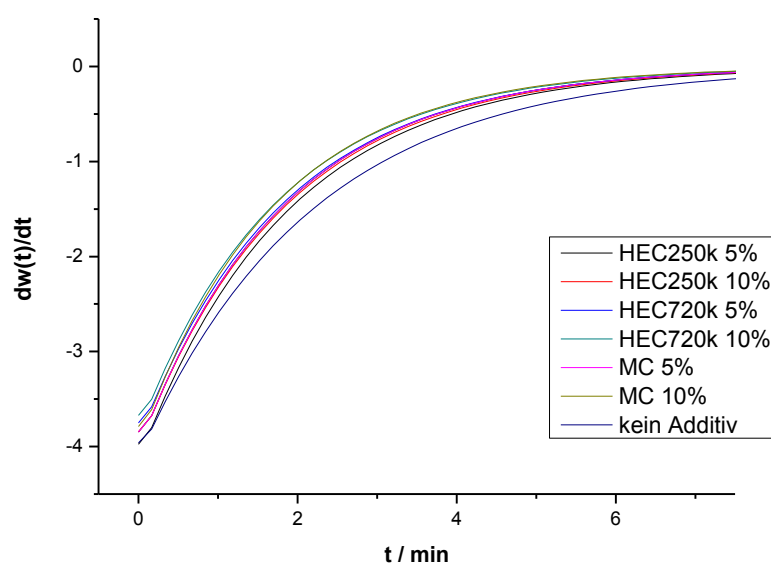


Abbildung 41: Übersicht der relativen Trocknungsraten gegen die Zeit für alle Additive mit KF.

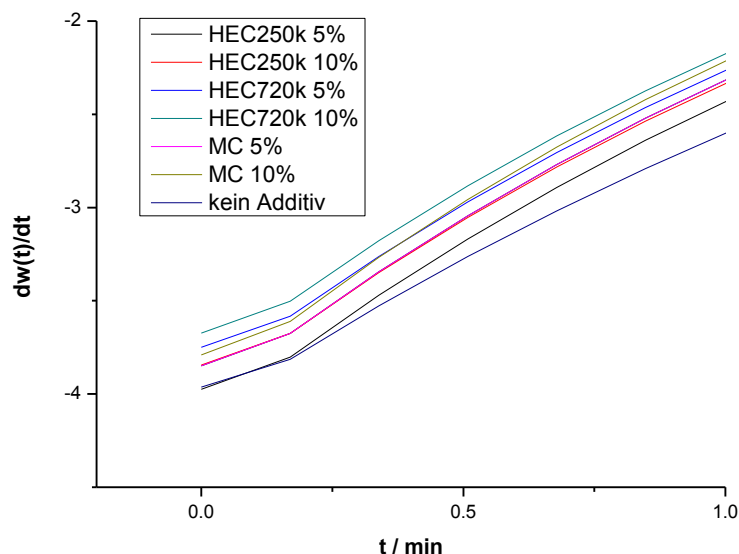


Abbildung 42: Übersicht der relativen Trocknungsraten gegen die erste Minute für alle Additive mit KF.

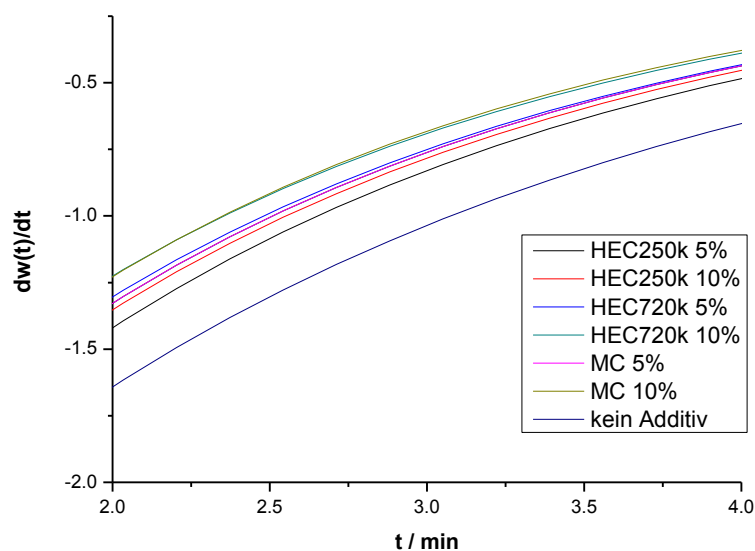


Abbildung 43: Übersicht der absoluten Trocknungsraten zwischen der zweiten und vierten Minute für alle Additive mit KF.

Im Vergleich der relativen Trocknungszeiten zwischen den verschiedenen Faserstoffen (Abbildung 44) lassen sich jedoch Unterschiede aufzeigen. So ist die relative Trocknungsrate bei kurzen Zeitspannen für LFKF am höchsten und für KF am geringsten (Abbildung 45). Mit zunehmendem Trockengehalt sinkt die relative Trocknungsrate des KF weniger als die der anderen (Abbildung 46). Eine mögliche Erklärung hierfür ist das geringere Volumen der Innenhohlräume bei KF. In diesen verdunstet das Wasser langsamer. Da der KF weniger Wasser in Innenhohlräumen aufnimmt, ist dessen relative Trocknungsrate ab der zweiten Minute am größten. Diese Beobachtung kann ebenfalls in Kombination mit Additiven angestellt werden und resultiert aus den gleichen absoluten Trocknungsraten bei unterschiedlichen Ausgangsfeuchten.

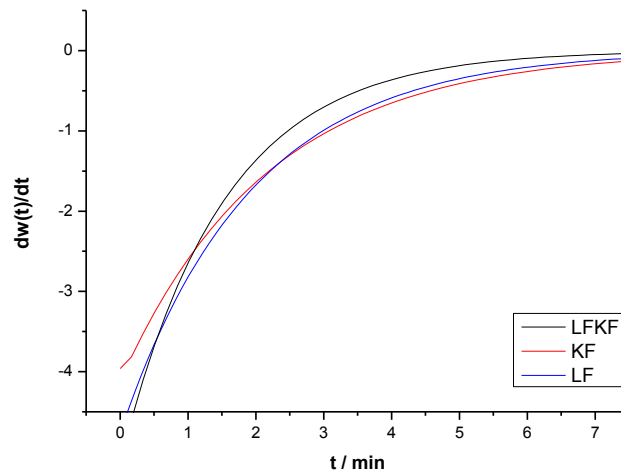


Abbildung 44: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv.

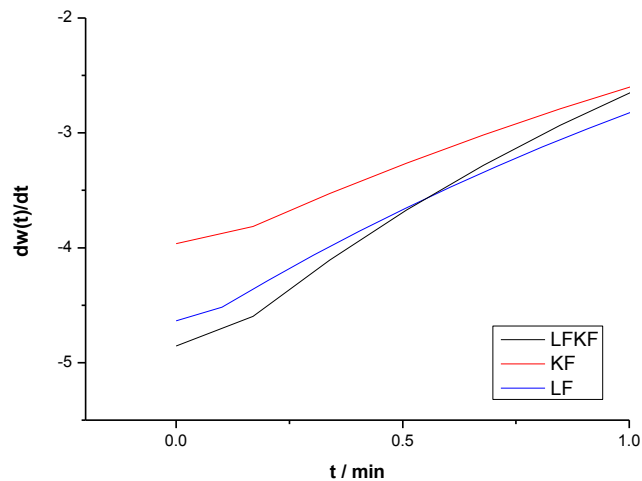


Abbildung 45: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv in der ersten Minute.

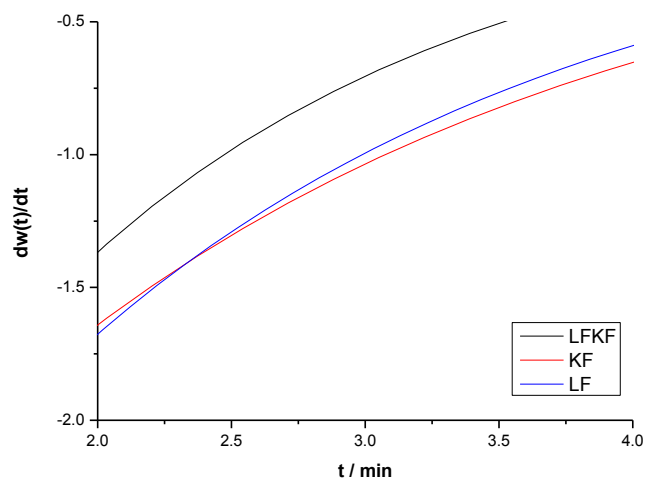


Abbildung 46: Vergleich der relativen Trocknungsraten der verschiedenen Faserstoffe ohne Additiv zwischen der zweiten und vierten Minute.

Auswertung der relativen Restfeuchte

Der Näherungsparameter b (Gl. 2; mit $a = 1$ und $c = 0$) für den Verlauf von relativen Restfeuchten $\frac{-(w(t)-1)}{w_0-1}$ entspricht der Trocknungsrate bezogen auf die relative Restfeuchte. Dieser Parameter wird im Folgenden als relative Restfeuchttrocknungsrate bezeichnet. Über diesen Parameter können Rückschlüsse auf eine Optimierung des Prozesses geführt werden, ohne dass die Absolutwerte der Ausgangsfeuchte einen Einfluss nehmen.

$$y = a \cdot e^{b \cdot x} + c \quad (2)$$

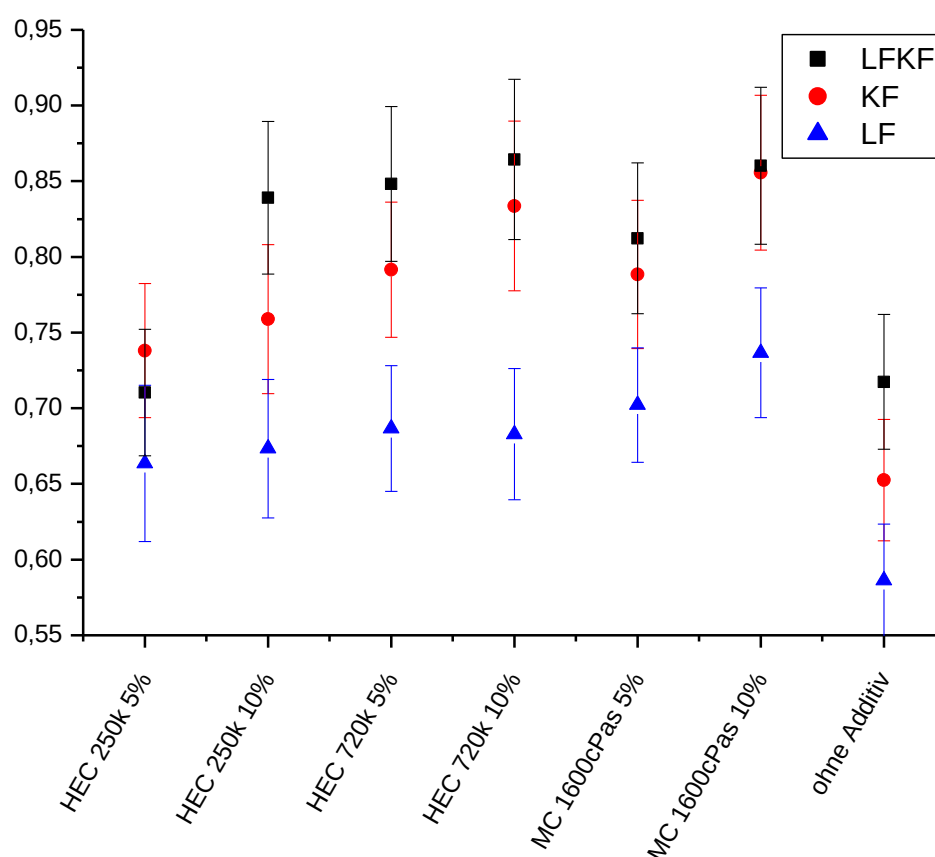


Abbildung 47: Übersicht der Fitparameter der Näherungsfunktion der relativen Restfeuchte in jeglicher Faserstoff-Additiv-Kombination.

Werden alle Werte in einer Übersicht (Abbildung 47) dargestellt, zeigen sich verschiedene Tendenzen. So zeigt sich, dass die relative Restfeuchttrocknungsrate für LF ohne Additivzugabe um 10 % geringer ist als für KF, welche wiederum um 10 % geringer ist als bei LFKF. Diese Abstufung ist bei allen Additiven mit unterschiedlichen Abständen zu erkennen. Eine Ausnahme bildet die Kombination aus LFKF und dem Additiv HEC 250 kg/mol 5 %. Bei dieser Kombination ist die Trocknungsrate von LFKF um 5 % niedriger als die von KF.

Außerdem sinkt die relative Restfeuchttrocknungsrate des LFKF mit diesem Additiv im Vergleich zur Messung ohne Additiv. Die anderen Additive führen zu einer Erhöhung der relativen Restfeuchttrocknungsrate. Die größte Steigerung liegt für die Additive HEC 720 kg/mol 10 % und MC 1600 cPas 10 % vor. Diese steigern die Rate um je 17 %. Für KF ist die Steigerung bei MC 1600 cPas 10 % mit 24 % sogar noch größer. Somit ist der Wert der Rate (0,86) für KF bei diesem Additiv identisch mit dem Wert für LFKF. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Additiven sind für KF größer als für LF. Bei LF bewirkt eine Additivzugabe eine Erhöhung der Rate um ca. 15 %. Bei diesem Faserstoff ist ebenfalls MC 1600 cPas 10 % das Additiv, welches mit 20 % die größte Steigerung der relativen Restfeuchttrocknungsrate bewirkt.

Zusammengefasst zeigt das Additiv MC 1600 cPas 10 % und für KF und LFKF weiter das Additiv HEC 720 kg/mol 10 % die beste zeitliche Optimierung des Trocknungsprozesses. Diese werden daher zur weiteren Untersuchung herangezogen.

5.7 AP6 – Einfluss der Polymere auf die Produkteigenschaften

Anlass & Ziel Um sicher zu gehen, dass die Polymeradditive unabhängig von ihrer Trocknungswirkung, nicht zu ungewünschten Veränderungen der Produkteigenschaften führen, ist es erforderlich diese zu prüfen. Durch geeignete analytische Methoden soll der Einfluss des Polymereinsatzes auf die optischen und die mechanischen Produkteigenschaften untersucht werden. Speziell die mechanische Festigkeit von Prüfblättern und die Oberflächengüte beschichteter Substrate stehen in diesem Zusammenhang im Fokus.

Ergebnisse & Diskussion

Zug-Dehnungs-Messung

Im Folgenden werden im Rahmen der ersten Polymerevaluierung, mittels Rapid Köthen hergestellten Prüfblätter auf deren Trocken- und Nassbruchkraft untersucht. Dafür wurden Blätter ohne und mit jeweils 100 mg Additiv hergestellt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 dargestellt.

Der reine Zellstoff und das Blatt mit HPC besitzen eine Trockenbruchkraft von ca. $2,55 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$. Die Proben mit MC 1600cPS und HEC 250k zeigen eine höhere, und die beiden GAC-Proben eine leicht verminderte Bruchkraft. Damit konnte eine Steigerung der Trockenfestigkeit durch MC 1600cPS und HEC 250k festgestellt werden.

Für die Nassbruchkraft wurde die Durchführung entsprechend DIN ISO 3781 gewählt. Die Ergebnisse sind um 3 Größenordnungen kleiner, als bei der Trockenbruchkraft. Dennoch zeigen die Proben mit HPC und dessen Derivaten eine Steigerung der Nassbruchkraft von 150 % im Vergleich zum Nullblatt. Sämtliche Proben besaßen Grammaturen von $\sim 80 \text{ g/m}^2$.

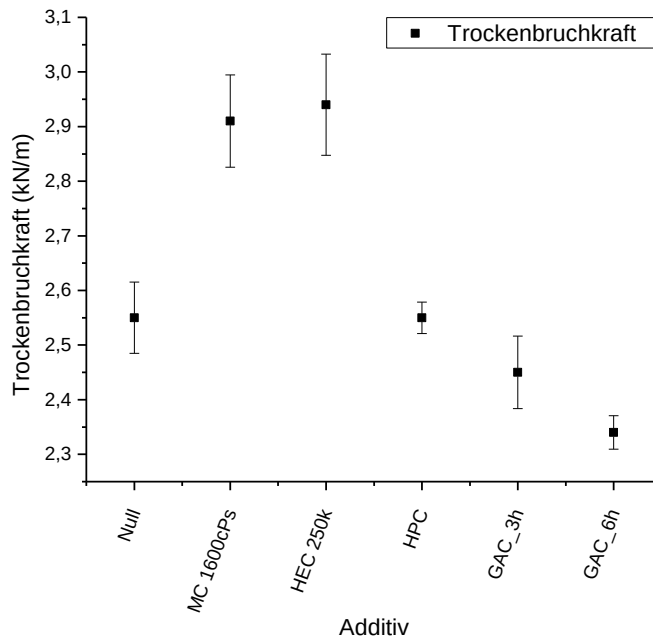


Abbildung 48: Die Trockenbruchkraft wird für ein Nullblatt (ohne Additiv) und verschiedenen Prüfblättern mit jeweils 100 mg Celluloseether aufgetragen.

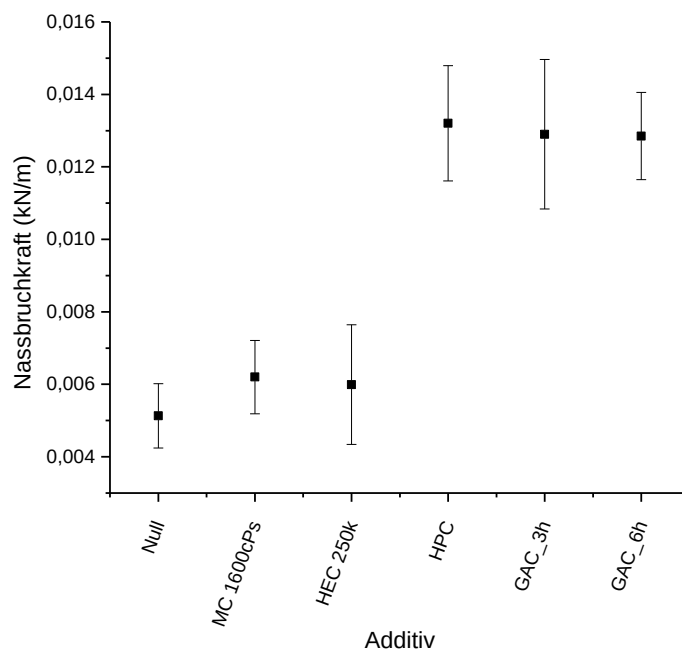


Abbildung 49: Die Nassbruchkraft wird für ein Nullblatt (ohne Additiv) und verschiedenen Prüfblättern mit jeweils 100 mg Celluloseether aufgetragen.

Charakterisierung der Laborpapiere

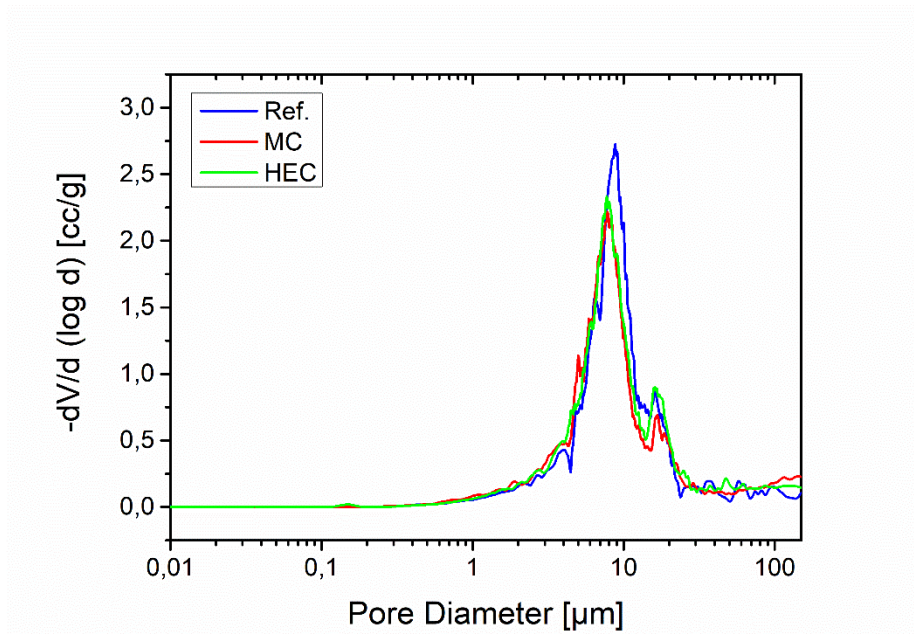


Abbildung 50: Porengrößenverteilung der Versuchspapiere

Mittels Quecksilberporosimetrie wurde der Einfluss der Additive auf das Porengefüge der Laborpapiere analysiert. Der Abbildung 50 sind die resultierenden Porengrößenverteilungen der 3 Proben und der Tabelle 7 die zugehörigen Porositätswerte zu entnehmen. Es wurde festgestellt, dass das Einarbeiten der Celluloseether zu einer leichten Reduktion der mittleren Porenradien führt. Im Vergleich mit der polymerfreien Referenz, wurde dieser Trend sowohl für MC wie auch HEC als Additiv beobachtet. Eine signifikante Reduktion des Porenvolumens und damit der Gesamtporosität wurde hingegen nur für die Prüfblätter mit MC festgestellt.

Tabelle 7: Resultate der Quecksilberporosimetrie für die Papiere mit und ohne Polymeradditiv.

	Porosität [%]	Mittlerer Porenradius [μm]	Porenvolumen [ml/g]
Ref.	49,45 ± 1,48	4,78 ± 0,19	0,92 ± 0,02
MC	45,25 ± 0,21	4,07 ± 0,10	0,82 ± 0,01
HEC	49,75 ± 3,75	4,24 ± 0,03	0,88 ± 0,07

Die Reduktion der mittleren Porenradien führte zwangsläufig auch zu einer Verminderung der Luftdurchlässigkeit für die Additiv-haltigen Papiere. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich führte der Einsatz der Celluloseether in Masse zu einer Reduktion der Luftdurchlässigkeit um 20 % (HEC) bzw. 44 % (MC). Aufgrund der Tatsache, dass die Luftdurchlässigkeit nach Bendtsen für das Referenzsubstrat bereits bei $57,62 \pm 0,675 \mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ lag, ist in genannter Tabelle zusätzlich noch die Luftdurchlässigkeit nach Gurley angegeben. Denn laut Norm ist die Methode nach Bendtsen für Papierwerkstoffe lediglich im Wertebereich von 0,1–56,7 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ zulässig.

Unabhängig von der Messmethode korrelieren die Ergebnisse der Luftdurchlässigkeit deutlich mit denen der Porendurchmesser.

Tabelle 8: Resultate der Weißgrad- und Luftdurchlässigkeitsmessungen.

	Weißgrad <i>R457 D65 [%]</i>	Luftdurchlässigkeit <i>Bendtsen [$\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$]</i>	Luftdurchlässigkeit <i>Gurley [s]</i>
Ref.	$91,21 \pm 0,14$	$57,62 \pm 0,675$	$2,204 \pm 0,026$
MC	$90,96 \pm 0,07$	$37,16 \pm 1,576$	$3,423 \pm 0,140$
HEC	$91,18 \pm 0,11$	$46,05 \pm 2,765$	$2,766 \pm 0,156$

Tabelle 9: Kontaktwinkel gegen Wasser und Oberflächenenergie der Papiersubstrate.

Probe	CA H₂O [°]	Oberflächenenergie [mN/m]		
		dispers	polar	gesamt
Ref.	$66,5 \pm 3,8$	37,0	11,0	48,1
MC	$72,1 \pm 4,0$	26,1	11,8	37,9
HEC	$52,2 \pm 3,6$	27,5	24,0	51,5

Die Verwendung der Polymere als Faserstoff-Additiv bewirkte zudem Veränderungen im Benetzungsverhalten der gefertigten Papiere. Zur Analyse dieses Sachverhaltes, wurde neben dem Kontaktwinkel für Wasser auch die Oberflächenenergie der Papiere, durch Experimente mit weiteren Prüfflüssigkeiten ermittelt. Wie den Resultaten in Tabelle 9 zu entnehmen, erhöhte sich der statische Kontaktwinkel bei Einsatz des Additives MC geringfügig von $\sim 67^\circ$ auf $\sim 72^\circ$. Bei der Verwendung von HEC hingegen kam es zu einer „Hydrophilierung“ des Substrates, was anhand eines reduzierten Kontaktwinkels von lediglich $\sim 52^\circ$ festgestellt wurde. Maßgeblich zurückzuführen ist dieser Effekt auf den hohen polaren Beitrag zur Oberflächenenergie, bei HEC-haltigem Papier.

Die Beeinflussung des Benetzungsverhaltens wirkte sich auch auf die Penetrationsdynamik während der Kontaktwinkelmessung aus. Wie aus den in Abbildung 51 zusammengestellten Fotografien zu erkennen, verzögerte sich das Wegschlagen bei der Probe „MC“ im direkten Vergleich mit der Referenz bzw. der Probe „HEC“. Selbst nach 0,5 s befand sich bei diesem Substrat noch flüssiges Wasser auf der Oberfläche. Die in Tabelle 9 angegebenen Kontaktwinkel wurden zum Zeitpunkt „0 s“, d. h. unmittelbar nach Ablage des Tropfens, ermittelt.

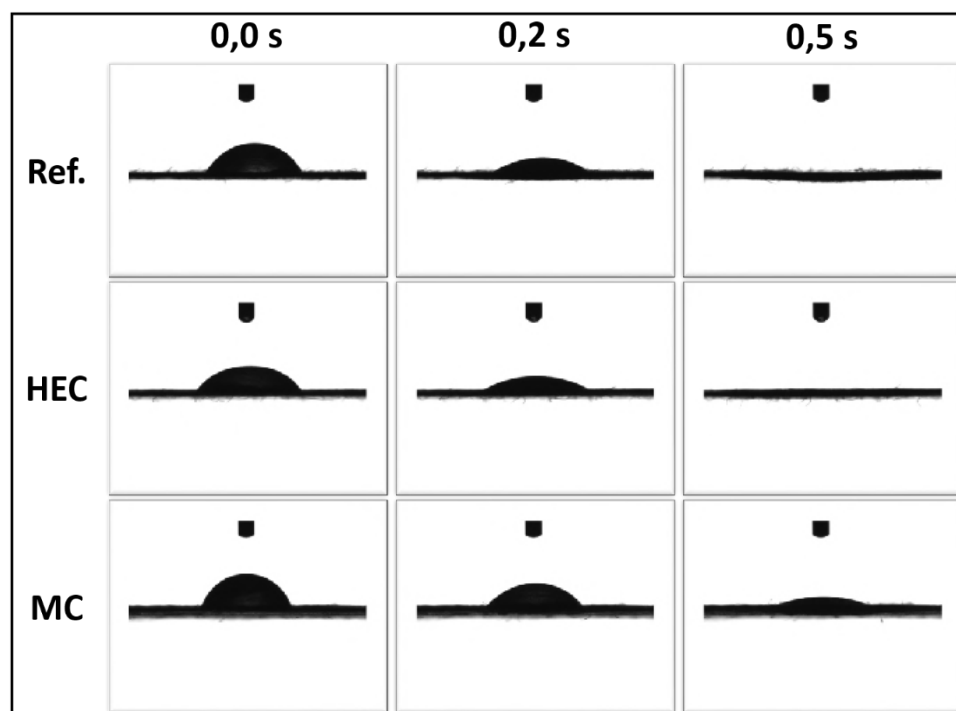


Abbildung 51: Penetration von Wassertropfen (2 µl) während der Kontaktwinkelmessung auf den Versuchspapieren mit und ohne Additiv.

Die Einflussnahme auf die Oberflächenenergie und das Benetzungsverhalten durch Verwendung ladungsneutraler, wasserlöslicher Cellulosederivate könnte in Hinblick auf die Optimierung bedruckbarer Oberflächen von Interesse sein.

Optische Differenzen hinsichtlich Glanz und Weiße konnten bei den analysierten Papieren nicht festgestellt werden. Der in Tabelle 8 angegebene Iso-Weißgrad erwies sich als unabhängig vom jeweiligen Additiv. Für alle 3 Proben wurden Werte von ~ 91 % ermittelt.

**Benetzungs-
technische
Eigenschaften
der Striche**

Die im AP4 gestrichenen Substrate wurden ebenfalls hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens charakterisiert. Neben dem Kontaktwinkel für Wasser wurde auch die Oberflächenenergie der Beschichtungen, durch Experimente mit weiteren Prüfflüssigkeiten ermittelt. Die Resultate sind in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 10: Benetzungsverhalten der Modellstriche auf Folie.

Viskositäts- regler	CA H ₂ O [°]	Oberflächenenergie [mN/m]		
		dispers	polar	gesamt
Sterocoll	74,1 ± 1,2	6,3	23,2	29,5
MC (0,3 %)	41,2 ± 0,5	1,5	62,8	64,3

Tabelle 11: Benetzungsverhalten der Modellstriche auf Papier *.

Viskositäts- regler	CA H ₂ O [°]	Oberflächenenergie [mN/m]		
		dispers	polar	gesamt
Sterocoll	111,9 ± 0,2	17,0	0,4	17,4
MC (0,3 %)	86,2 ± 0,7	12,4	10,2	22,5

* Als Papier kam ein auf der Versuchspapiermaschine gefertigtes Substrat ohne Additive zum Einsatz.

Als Faserstoff wurde die im Anhang charakterisierte gemahlene Kurz-/Langfasermischung gewählt.

Sehr deutlich ist zu erkennen, dass die Verwendung von Methylcellulose als Viskositätsregler Einfluss auf die Benetzbarkeit hat. Im Vergleich zu dem, auf Acrylaten basierenden kommerziellen Verdicker „Sterocoll“ bewirkt das Cellulosederivat eine signifikante Erhöhung der Oberflächenenergie und damit eine verbesserte Benetzung mit Wasser. Auf Foliensubstraten (PET) beträgt die Steigerung der Oberflächenenergie 118 % von 29,5 auf 64,3 mN/m (Tabelle 10). Die Werte die auf den Folien ermittelt wurden, sind zur Charakterisierung der Chemie des Striches deutlich aussagekräftiger, da sie nicht oder nur unwesentlich durch topographische Faktoren beeinflusst wurden. Auf dem rauen Papiersubstrat beträgt die Steigerung der Oberflächenenergie lediglich 29 % (Tabelle 11).

Die Oberflächen wurden durch den Einsatz des Viskositätsreglers MC hydrophiler. Das damit verbundene, gesteigerte Benetzungsverhalten könnte für nachgelagerte Prozesse wie bspw. den wässrigen Inkjet-Druck von Vorteil sein.

5.8 AP7 – Optimierung / Technikumsversuch

Anlass & Ziel

Durch Variation von relevanten Einflussparametern, wie beispielsweise den Einsatzmengen der Polymere, deren Molmassen oder aber den Trocknungsbedingungen kann die Wirksamkeit der Additive beeinflusst werden. Im Zuge eines iterativen Prozesses ist es beabsichtigt die angestrebte Wirkung des Additive in Hinblick auf die Effizienzsteigerung bei der Trocknung zu verstärken. Der Optimierungsprozess soll sich in diesem Zusammenhang primär im Spannungsfeld: Funktion, Wirtschaftlichkeit und Prozessfähigkeit bewegen.

In Abstimmung mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde dem Einsatz einer Versuchspapiermaschine zur Validierung der Laborergebnisse eine primäre Bedeutung beigemessen. Um dem gerecht zu werden wurde die Nutzung des PTS-Technikums in Heidenau angestrebt.

Ergebnisse & Diskussion

Im Rahmen des Technikumsversuches wurden die im Vorfeld als zielführend bewerteten Additive „MC 1600CPs“ und „HEC 250k“ hinsichtlich ihrer Wirkung mit der additivfreien Referenz verglichen. Es wurden zudem die 2 Extremszenarien „Entwässerungslinie kurz“ (Abbildung 53 b) und „Entwässerungslinie lang“ (Abbildung 53 d) analysiert. Während Ersteres bei maximaler Saugleistung erzielt wurde, erfolgte die Faserfließbildung bei Letzterem erst am letzten Saugspalt vor Beginn der Gautschpartie (in Abbildung 53 nicht zu sehen). Die Faserstoffdispersion (ohne Zusätze) sowie die Proben mit den Additiven MC und HEC wurden jeweils einmal im Szenario mit kurzer und langer Entwässerungslinie gefahren. Verglichen wurden die mit diesen Einstellungen erzeugten Papiere hinsichtlich Grammatur, Porosität, Trocknungskinetik und mechanischer Festigkeit.

Insgesamt wurden für den Technikumsversuch 2,4 kg atro Faserstoff in 800 l Wasser dispergiert, so dass mit einer Konzentration im Stoffauflauf von 3 g/l gearbeitet wurde. Die Additive (10 %) wurden nach Bedarf zudosiert (Mischdauer 10 min; Drehzahl 600 1/min). Eine Reduktion der Faserstoffkonzentration bei Polymereinsatz erfolgte nicht.

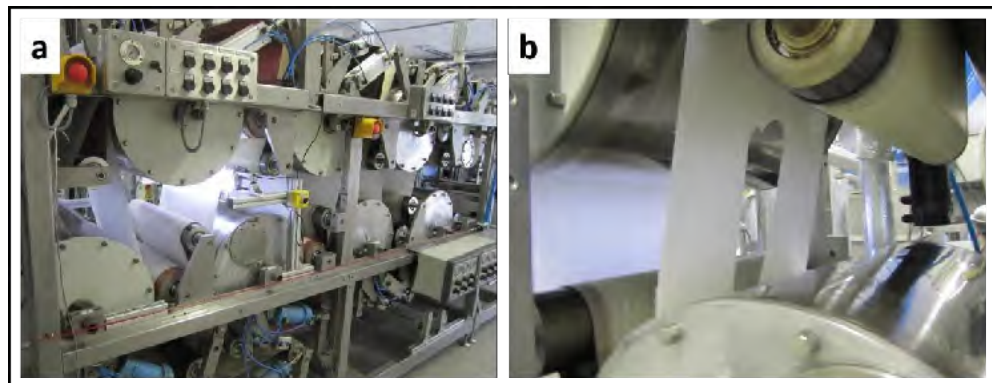


Abbildung 52: Fotografien (a) der Trocknungspartie der Versuchspapiermaschine und (b) einer exemplarischen Probennahme aus der Mitte der Papierbahn zwischen den Trocknungszyklindern.

Für die Bewertung des Trocknungsverhaltens wurden während der Fertigung Proben an mehreren Stellen der Papiermaschine entnommen. Die Trockenpartie der Technikumsmaschine (Abbildung 52 a) besteht aus 8 Trockenzylindern (TZ) die den gesamten Versuch über mit konstanten Einstellungen betrieben wurden. Probenentnahmen fanden sowohl direkt nach der Presse, nach TZ 1, nach TZ 3 und nach TZ 5 statt. Das Material wurde stets aus der Mitte der Bahn entnommen (Abbildung 52 b) und gravimetrisch hinsichtlich des Trockengehaltes bewertet.

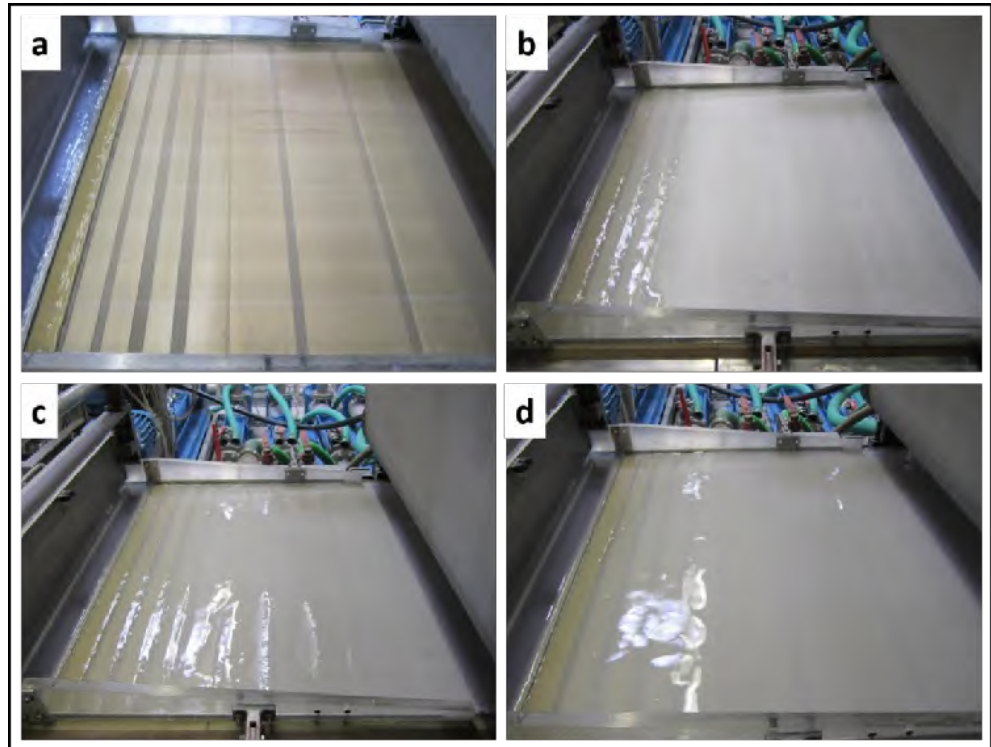


Abbildung 53: Fotografien des Siebtisches mit Saugkästen an der Versuchspapiermaschine, (a) trocken, (b) bei maximaler Vakuumleistung und ausgeprägt kurzer Entwässerungslinie, (c) bei ungleichmäßigem Entwässerungsverhalten und (d) mit sehr langer Entwässerungsfront bis kurz vor die Gaultschpartie.

Die Zugabe der Additive zur Faserstoffsuspension bewirkte bei konstanten Vakuumeinstellungen eine deutliche Verlagerung der Entwässerungslinie hin zur Gaultschpartie (Abbildung 53 d). Dieser Effekt ist auf die Viskositätssteigerung durch die gelösten Polymere zurückzuführen. Wie bereits bei den Versuchen am Laborblattbildner war es beabsichtigt diese Tatsache durch Ausbildung eines erhöhten Wirkvakuums in den Saugkästen zu nutzen. Es war jedoch festzustellen, dass die Verweilzeit des Faserfließes über den einzelnen Saugkästen, trotz einer Maschinengeschwindigkeit von „nur“ ~ 3 m/min nicht ausreichte um dadurch positive Entwässerungseffekte zu erzielen. Vielmehr war es erforderlich die angelegte Saugleistung zu erhöhen, um die Suspension in der zur Verfügung stehenden Zeit ausreichend zu entwässern.

Wurde das Faserfließ in unzureichend entwässertem Zustand mit dem Filz der Gautschpartie in Kontakt gebracht, kam es beim Übergang in die Trockenpartie zu unerwünschter Haftung (Abbildung 55 b).

Die Justierung der Entwässerungslinie zwischen den Extrema „lang“ und „kurz“ gelang im Rahmen des Technikumsversuches nur unvollständig. Die Bestrebungen diesbezüglich resultierten sehr häufig in inhomogener Entwässerung (Abbildung 53 c) bzw. einer „brandungsähnlichen“ Schwankung der Flüssigkeitslinie. Beide Phänomene führten zu Störungen der Papierformation und waren im Sinne der nachfolgenden Papieranalytik unerwünscht. Es wurde aus diesem Grund ein Vergleich mit sehr langer und sehr kurzer Entwässerungslinie realisiert.

Wie in Abbildung 52 b dargestellt, wurden während des Versuches Papierproben aus der Bahn entnommen und einer gravimetrischen Analyse zugeführt. Im Vergleich mit der Referenz wurden basierend auf den Resultaten dann die Trockengehalte für verschiedene Szenarien ermittelt und auf etwaige Veränderungen hin analysiert. In Tabelle 14 im Anhang sind neben anderen Parametern dieses Versuches die ermittelten Trockengehalte angegeben. Eine, auf den Einsatz der Additive zurückzuführende, Verbesserung des Trocknungsverhaltens konnte in diesem Zusammenhang nicht beobachtet werden.

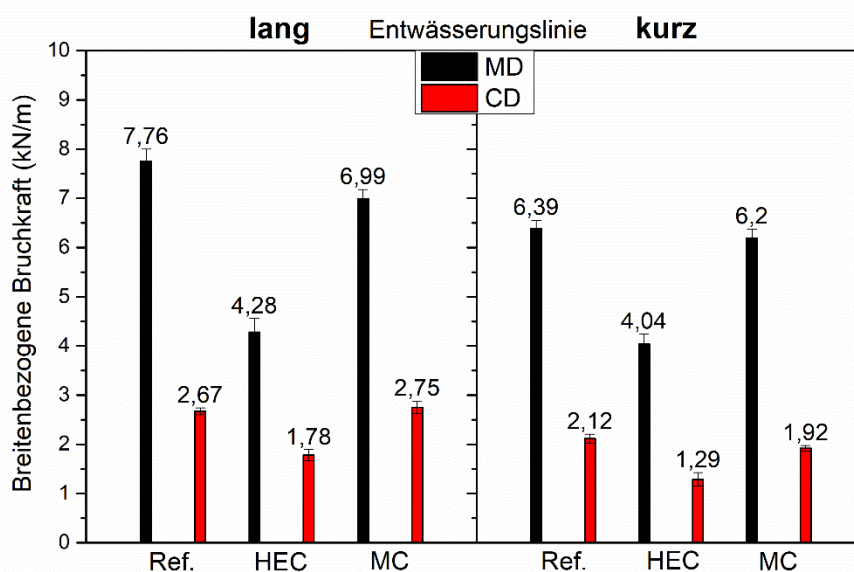


Abbildung 54: Breitenbezogene Bruchkraft der Technikumpapiere, differenziert in die Einstellung der Entwässerungslinie bei der Fertigung („lang“ rechter Teil, „kurz“ linker Teil) und die jeweiligen Additive: MC (Methylcellulose), HEC (Hydroxyethylcellulose) und Ref. (Referenz ohne Additiv). Dargestellt sind zudem die Prüfergebnisse für den Zug im MD (schwarz) und CD (rot).

Dargestellt in Abbildung 54 sind die breitenbezogenen Bruchkräfte der gefertigten Papiere. Differenziert wurde in der Darstellung jeweils nach der Entwässerungslinieneinstellung „lang“ (linke Bildhälfte) und „kurz“ (rechte Bildhälfte). Für beide Einstellungen wurden je die Additive Methylcellulose (MC) und Hydroxyethylcellulose (HEC) sowie die Referenz (Ref.) ohne Zusatzstoffe geprüft. Die Tests zur Bewertung der mechanischen Festigkeit wurden zudem für alle Proben in Maschinenrichtung (MD/schwarz) wie auch quer dazu (CD/rot) durchgeführt. Sehr deutlich zu erkennen ist die Tatsache, dass die langsame Entwässerung im Szenario „Entwässerungslinie lang“ in allen Fällen in einer erhöhten mechanischen Festigkeit resultierte. Es ist anzunehmen, dass dies auf Unterschiede in der Formation bzw. im Vernetzungsgrad der Fasern zurückzuführen ist.

Beide Additive führten in beiden Szenarien zu einer Reduktion der mechanischen Papierfestigkeit. Während dieser Sachverhalt bei „MC“ noch als geringfügig bezeichnet werden kann, war dies bei „HEC“ mit einer Reduktion von ~ 45 bzw. ~ 37 % erheblich.

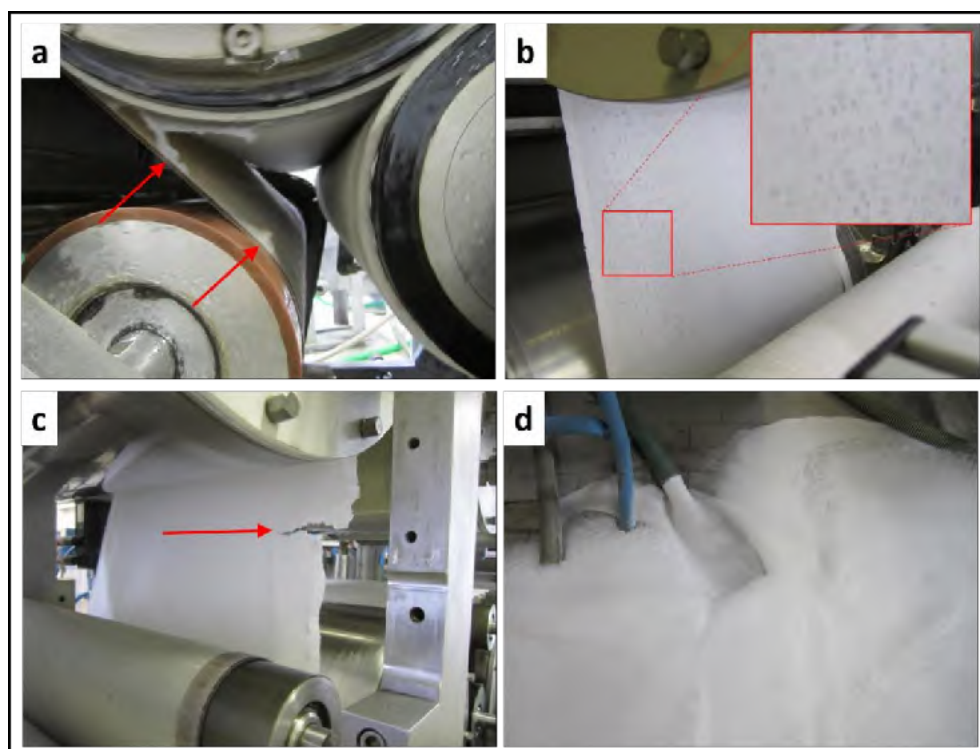


Abbildung 55: Fotografien von unerwünschten Effekten die während des Maschinenversuches mit Additivzudosierung beobachtet wurden. (a) Unvollständiges Ablösen des Faserfließes vom Gautschfilz, (b) inhomogenes Trocknungsbild, (c) hohe Spannungen und Einrisse der Papierbahn und intensives Schäumen des Sieb- und Waschwassers.

Speziell der Einsatz von HEC erwies sich in Hinblick auf einige, der in Abbildung 55 dargestellten, Effekte als unvorteilhaft. So wurde im Vergleich zu Methylcellulose eine hohe Neigung zur Schrumpfung festgestellt, was gegen Ende der Trockenpartie durch zu hohe Bahnspannungen vermehrt zu Rissen führte. Auch war das Trocknungsbild (Abbildung 55 b) beim Einsatz der HEC recht inhomogen, was seinerseits als Indiz für Formationsfehler angesehen wurde. Indirekt bestätigt wird diese Tatsache durch die durchweg geringeren mechanischen Festigkeiten der Hydroxyethylcellulose-haltigen Papiere.

Bezüglich der Haftung des Faserfließes am Sieb (Abbildung 55 c) sowie der Schaumentwicklung im Sieb- und Waschwasser (Abbildung 55 d) waren die Additive HEC und MC nicht zu differenzieren.

6 Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Steigerung der Trocknungs-effizienz

Ziel des Vorhabens war es, die Energieeffizienz bei Trocknungsprozessen zu verbessern. Die Trocknung stellt innerhalb der Papierproduktion sowohl energetisch wie auch in Bezug auf den Bauraumbedarf höchste Ansprüche. Optimierungen innerhalb der Trocknungspartie stellen aus diesem Grund prozesstechnisch das größte Einsparpotenzial dar und wurden entsprechend oft adressiert. Effizienzsteigerungen wurden bisher maßgeblich durch optimierte Pressenpartien (und damit geringere Eingangsfeuchten in die Trocknung) sowie durch Isolierungsmaßnahmen und Wärmerückgewinnung realisiert. Diese technologischen Ansätze sind weitestgehend ausgereizt. Der im vorliegenden Projekt verfolgte Ansatz über die Nutzung effizienzsteigernder Additive ist neu und könnte große wirtschaftliche Bedeutung erlangen. Im Gegensatz zu maschinenbaulichen Lösungen erweisen sich chemische Additive als sehr kostengünstig und flexibel in den Produktionsprozess integrierbar.

Es ist in diesem Kontext als Projekterfolg zu bewerten, dass zweifelsfrei eine Beeinflussung des Trocknungsverhaltens durch chemische Additive realisiert werden konnte. Ließen sich die im Labormaßstab gemachten Beobachtungen in der Zukunft auf die Papiermaschine übertragen, so ergäben sich direkte wirtschaftliche Vorteile für Papierhersteller durch eingesparte Energie. Momentan existieren jedoch noch einige, im Haupttext adressierte Herausforderungen, die es durch weitergehende Forschungsaktivitäten zu bearbeiten gilt. Speziell die komplexen Einflüsse der Additive auf die finalen Produkte und der Einsatz auf schnell laufenden Maschinen müssen im Zuge dessen adressiert werden.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Becer, C.R. et al., Libraries of methacrylic acid and (oligoethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior. J. Polymer Sci. (2008), 46, 7138–7147.
- 2 Jain, S. et al., Cellulose Derivatives as Thermoresponsive Polymer: An Overview. Journal of Applied Pharmaceutical Science (2013), 3 (12), 139–144.
- 3 Takahashi, M. et al., Thermoreversible Gelation and Phase Separation in Aqueous Methyl Cellulose Solutions. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics (2001), 39, 91–100.
- 4 n.n. Energy Roadmap 2050 der EU setzt Papierbranche unter Druck EUWID, Papier und Zellstoff, 37.2012, 12.09.2012
- 5 EID Argumentationskarten, www.energieintensive.de, 10-2012
- 6 Berger, R. Studie: Effizienzsteigerung in stromintensiven Industrien, Ausblick und Handlungsstrategien bis 2050, Roland Berger Strategy Consultants, München 08-2011
- 7 Schultze, W., Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassaden: Grundlagen, Formulierungen, Anwendung in der Praxis, Problemlösungen. Expert-Verl.: Renningen-Malmsheim, 1997; Vol. 522.
- 8 Wagberg L. und Ödberg L. Polymer adsorption on cellulosic fibres. Nordic Pulp and Paper Research Journal 4(2):135–140(1989).

8 Anhang

Tabelle 12: Faserkonturlängen der gemahlenen Faserstoffmischung.

mittlere Faserlängen nach TAPPI					Faserlängenfraktionen (l) c					
L(n) c	L(l) c	L(w) c	finest(n) c	finest(l) c	0,0– 0,2mm	0,2– 0,5mm	0,5– 1,2mm	1,2– 2,0mm	2,0– 3,2mm	3,2– 7,6mm
mm	mm	mm	%	%	%	%	%	%	%	%
0,67	1,07	1,73	14,7	2,3	2	12	65	9	8	4
0,66	1,12	1,80	17,6	2,7	3	12	61	9	10	5
0,75	1,40	2,47	13,8	1,9	2	10	54	10	14	11
0,68	1,11	1,78	14,1	2,2	2	12	61	9	10	5
0,68	1,12	1,77	13,8	2,2	2	12	62	8	11	4
0,70	1,18	1,94	13,3	2,0	2	12	59	9	12	6

Tabelle 13: Projizierte Faserlängen der gemahlenen Faserstoffmischung.

mittlere Faserlängen nach TAPPI					Faserlängenfraktionen (l) p					
L(n) p	L(l) p	L(w) p	finest(n) p	finest(l) p	0,0– 0,2mm	0,2– 0,5mm	0,5– 1,2mm	1,2– 2,0mm	2,0– 3,2mm	3,2– 7,6mm
mm	mm	mm	%	%	%	%	%	%	%	%
0,58	0,94	1,57	15,6	2,9	3	19	61	7	7	3
0,57	0,99	1,65	18,6	3,3	3	19	58	8	9	3
0,65	1,23	2,23	15,0	2,5	2	15	52	9	14	7
0,59	0,98	1,62	15,0	2,7	3	20	57	9	9	3
0,59	0,96	1,56	14,7	2,8	3	19	58	8	9	2
0,61	1,04	1,74	14,4	2,6	3	19	56	8	10	4

Tabelle 14: Parameter und Resultate des Papiermaschinenversuches

Versuchs- bezeichnung	Bestandteile			Entwässerung	Flächenmasse g/m²	Trockengehalte				Papiermaschine	
	Zellstoff %	HEC %	MC %			Presse %	1.TZ %	3.TZ %	5.TZ %	v m/min	Retention %
<i>A</i>	100			lang	89,5	-	-	-	-	2,8	93,9
<i>A-1</i>	100			kurz	79,0	44,4	52,0	77,6	96,1	3,1	91,8
<i>B</i>	90	10		lang	70,2	40,6	47,8	70,8	97,1	3,1	81,6
<i>B_1</i>	90	10		kurz	57,4	-	-	-	-	3,1	66,7
<i>C</i>	90		10	lang	78,9	41,4	49,5	73,9	93,4	3,1	91,8
<i>C_1</i>	90		10	kurz	73,2	-	-	-	-	3,1	85,1

