

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Ermittlung der Z-Gradienten der Konzentrationen an organi-schen Komponenten und festigkeitsrelevanten Struktur-merkmalen von Papier und Karton und deren Einflüsse auf wesentliche Papiereigenschaften
Thema des IGF-Vorhabens

- KURZFASSUNG -

der Forschungsstelle(n)

FSt 1: Universität Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft

FSt 2: Technische Universität Dresden, Professur für Papiertechnik

Das IGF-Vorhaben 16810 BG der Forschungsvereinigung Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e. V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Dresden, 20.03.2014

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. Harald Großmann

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Forschungsstelle:

Universität Hamburg

Department Biologie
Zentrum Holzwirtschaft
Arbeitsbereich Chemische Holztechnologie
Leuschnerstraße 91
21031 Hamburg

Internet: <http://www.holzwirtschaft.org>

Leiter der Forschungsstelle 1:

Prof. Dr. Bodo Saake

Projektleiter:

Priv. Doz. Dr. habil. Jürgen Odermatt

Tel: (040) 7 39 62 – 5 28

Fax: (040) 7 39 62 – 5 99

E-Mail: juergen.odermatt@uni-hamburg.de

Forschungsstelle 2:

TU Dresden

Fakultät Maschinenwesen
Institut für Holz- und Papiertechnik
Professur für Papiertechnik
01062 Dresden

Internet: <http://tu-dresden.de/pt>

Leiter der Forschungsstelle 2:

Prof. Dr.-Ing. H. Großmann

Projektleiter:

Dr.-Ing. R. Zelm

Dipl.-Ing. Ina Greiffenberg

Tel: (0351) 3 63 – 3 80 33

Fax: (0351) 3 63 – 3 80 32

E-Mail: roland.zelm@tu-dresden.de
ina.greiffenberg@tu-dresden.de

Forschungsgebiet: Produkt-Ziele

Papier, Karton und Pappe

Schlagworte:

Z-Gradient / Hilfsstoffverteilung / Festigkeitsverteilung

Thema:

Ermittlung der Z-Gradienten der Konzentrationen an organischen Komponenten und festigkeitsrelevanten Strukturmerkmalen von Papier und Karton und deren Einflüsse auf wesentliche Papiereigenschaften

Ausgangssituation/Problemstellung

Trotz der unbestrittenen und erheblichen Bedeutung für die Eigenschaften von Papier und Karton ist der konkrete Einfluss der räumlichen Verteilung der verschiedenen Produktkomponenten insbesondere in Z-Richtung in vielen Fällen unbekannt. Die Kenntnis dieser Einflüsse ist aber ein wichtiger Baustein im generellen Verständnis der Wechselwirkungen zwischen der dreidimensionalen Struktur und den Eigenschaften der verschiedenen Papier- und Kartonsorten. Ohne das Wissen um diese Zusammenhänge bleiben die Entwicklung neuer Produkte, die Abschätzung der Wirkung von Prozessänderungen auf die Produkteigenschaften oder eine angestrebte Eigenschaftsverbesserung stark empirisch geprägt. Aktuell fehlen jedoch leistungsfähige Verfahren für eine zuverlässige Ermittlung der Z-Gradienten nicht nur organischer Papierkomponenten. Dies trifft vielmehr grundsätzlich für die verschiedensten Papieradditive zu, wodurch eine gezielte Einstellung entsprechender Gradienten, die für das Erreichen gewünschter Papier- und Kartoneigenschaften außerordentlich wünschenswert wäre, nicht möglich ist. Konkrete Beispiele für Fragestellungen, bei denen die Kenntnis der Z-Gradienten hilfreich wären, sind die Ermittlung des Penetrationsverhaltens von Komponenten zur Oberflächenmodifizierung, die mit verschiedenen Aggregaten wie Leim- oder Filmpressen aufgegeben werden können, das Migrationsverhalten von Papierkomponenten an die Papieroberfläche oder auch das Eindringverhalten von Strichbindemitteln in das jeweilige Basispapier.

Forschungsziel/Forschungsergebnis

In dem Forschungsvorhaben sollte eine Methodik erarbeitet werden, die flexibel an die Anforderungen zur Erstellung von Z-Profilen verschiedenster Papierkomponenten und Papiereigenschaften in unterschiedlichen Papier- und Kartonsorten angepasst werden kann, um eine möglichst breite Anwendung über die gesamte Wertschöpfungskette Papier hinweg zu ermöglichen. Die Eignung verschiedener Kombinationen an Probenvorbereitung und Quantifizierungs- bzw. Messmethoden sollte ermittelt werden. Die entwickelten Verfahren wurden an Fragestellungen und Probenmaterialien aus dem Kreis der Projektbegleiter validiert, indem entsprechende Z-Gradienten für Papierkomponenten und -eigenschaften ermittelt wurden.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen der **Karton- und Papiereigenschaften** fanden an der TU Dresden (FS 2) statt.

Die Probenvorbereitung wurde mittels Surface-Grinder durchgeführt. Mit dem Gerät können Papierproben schichtweise abgefräst werden. Die Festigkeits-, Penetrations- und Glührückstandsuntersuchungen werden jeweils mit den auf dem Probenträger verbleibenden Papierstreifen durchgeführt. Für die chemischen Untersuchungen, für die wesentlich weniger Probenmaterial erforderlich ist, kann der abgefräste Staub mit einem speziellen Filtersystem aufgefangen werden.

Im Laufe des Projektes wurden am Surface-Grinder Umbauten und Modifikationen durchgeführt. So wurde z.B. durch den Einbau eines neuen Zylinders das Laufverhalten des Fräasers verbessert. Es gelang, durch Po-

Kurzbericht zum IGF-Projekt 16810

lieren der geschliffenen Fräser, das Fräsbild der Papierproben zu verbessern. Um chemische Untersuchungen am abgefrästen Material durchführen zu können, kann der abgefräste Staub mit einem speziellen Filtersystem aufgefangen werden. Damit der Frässtaub besser im Filter gesammelt wird, wurden Absaugung und Luftzufuhr im Gehäuse des Surface Grinders optimiert.

Die konstruktive Schichtdickenauflösung des Surface-Grinders beträgt 1 µm. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Standarddickenmessgerät zwar eine Auflösung von 1 µm, jedoch nur eine garantierte Wiederholbarkeit von ± 2 µm aufweist, muss die messtechnisch bedingte Mindestschichtdicke 4 µm betragen. Aus Gründen der statistischen Sicherheit und um den Messaufwand in vertretbaren Grenzen zu halten (Einhaltung einer Mindestanzahl von Proben) wurde die Arbeitsschichtdicke auf 10 µm festgelegt.

An Proben unterschiedlicher Hersteller (grafische Papiere, Karton, Büropapiere) wurden Verläufe der Biegesteifigkeit, der Zugfestigkeit, der Bruchkraft, der Spaltfestigkeit, der dynamischen Penetration und des Mineralstoffanteils mittels Glührückstandsbestimmung jeweils in Maschinen- und Querrichtung ermittelt.

Bei gestrichenen Proben sind dabei sehr deutlich die Unterschiede im Rohpapier und im Strich der einzelnen Schichten der untersuchten Proben zu erkennen.

Die Untersuchungen **z-Verteilung von organischen Papierkomponenten** an Papier und Karton fanden an der Universität Hamburg (FS 1) statt.

Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildete die Probenpräparation mittels Kryomikrotomie. Mikrotome werden in der Regel zur Anfertigung dünner Schnitte für mikroskopische Untersuchungen verwendet. Bei Kryomikrotomen sind die zu schneidenden Proben gefroren. Das Schneiden der Proben erfolgte bei minus 20 °C. Anspruchsvoll ist das planparallele Schneiden der Proben. Die in Eis eingebettete Probe wird auf einen Holzklotz aufgefroren, der zuvor im Mikrotom abgerichtet wurde. Auf diese Weise werden Schneideebene und Holzoberfläche planparallel aufeinander ausgerichtet.

Das Einbetten der Probe in Eis geschieht mit Hilfe einer speziellen Einspannvorrichtung, um eine Dickenzunahme bei der Benetzung des Papiers mit Wasser zu verhindern. Eine neue Vorrichtung, die eine noch höhere Genauigkeit und größere Variabilität in Bezug auf die Anwendbarkeit auf verschiedene Papiersorten und Einbettungsmedien ermöglicht, wurde entwickelt und angewandt. Diese Methodik wurde für von den Projektbegleitern zur Verfügung gestellte Papiere eingesetzt. Die Methodik wurde hierbei stetig optimiert. Es wurde bei den meisten Papieren ein Vorschub am Mikrotom von 3 µm gewählt. Eine eingestellte Schnittdicke von 1 µm wäre möglich, würde aber die Anzahl der Schnitte und damit die Analysezeit erhöhen. Aufgrund der Heterogenität des Materials ist dies zudem nicht sinnvoll. Die Proben hatten eine Fläche von ca. 1 cm². Die Schnitte wurden einzeln eingesammelt, schonend getrocknet und mittels Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (PY-GC/MS) analysiert.

Für die Entwicklung von Methoden zur Quantifizierung von Papierkomponenten sind mehrere Schritte erforderlich. Die Komponenten, d. h. Papiermatrix und Additive, werden mittels PY-GC/MS einzeln analysiert. Der Vergleich der Chromatogramme liefert Peaks/Massenspuren, die nur dem zu quantifizierenden Additiv und nicht der Papiermatrix oder anderen Papierkomponenten zuzuordnen sind. Aus dem zum Peak gehörenden Massenspektrum werden ein oder mehrere Schlüsselionen ausgewählt, die dann zur Quantifizierung verwendet werden. Die Peakflächen dieser Schlüsselionen repräsentieren den Gehalt der zu quantifizierenden Papierkomponente. Diese Peakfläche muss mit einem Gehalt dieser Komponente korreliert werden. Hierzu werden Kalibrierproben aus Papiermatrix und zu quantifizierender Komponente mit bestimmten Gehalten hergestellt.

Diese Quantifizierungsmethoden wurden für ASA, AKD, verschiedene Latices, Kleber, ein funktionelles Additiv und Glyoxal erstellt und angewendet. Im Laufe der Arbeiten wurden die Methoden fortlaufend optimiert.

Die verfügbare Messzeit hat einen limitierenden Einfluss auf die mögliche Detailliertheit der zu ermittelnden z-Profile. Aus diesem Grund wurde die Analysezeit pro Schnitt optimiert. Eine verkürzte Analysezeit pro Messung ermöglicht damit die Reduzierung der Analysezeit ganzer Schnittserien bei Beibehaltung der Auflösung in z-Richtung von 3 µm. Die reine Chromatographiezeit konnte je nach untersuchter Probe (Additiv bzw. Additivkombination) teilweise von 74 min auf 20 min reduziert werden. Daraus ergibt sich bei den verwendeten Parametern der Gerätekomination (PY-GC/MS) eine benötigte Zeit pro Messung von 30 min. Für die Analyse einer Schnittserie plus Kalibrierung wird damit ca. ein Tag benötigt.

Es konnten komplexe Profile für die Verteilung von Styrol-Butadien-Latex im Strich reproduzierbar ermittelt werden. Zusätzlich wurden bei der Analyse auch Abbauprodukte von Kohlenhydraten (und Lignin) als Indikator für Papierkomponenten gemessen. Damit ist es möglich, den Übergangsbereich vom Strich zum Basispapier ermitteln und so auch Aussagen zur Penetrationstiefe des SB-Binders in das Basispapier zu treffen.

Im Rahmen dieser symmetrisch aufgebauten Papiere konnten die Vermutungen aus den Voruntersuchungen bestätigt werden, dass die Probevorbereitung und das Schneiden von in Eis eingebetteten Papierproben mit dem Kryomikrotom frei von Artefakten ist und damit nicht zu verschobenen z-Profilen führt (im Gegensatz zum Schneiden ohne Einbettung).

Bei einseitig gestrichenen Papieren konnte gezeigt werden, dass das Strichbindemittel weit in das Papier penetriert. Die Verläufe variieren augenscheinlich mit Änderungen in der Produktion (siehe Abb. 1). Auch Variationen zwischen Rand und Mitte der Papierbahn konnten ermittelt werden.

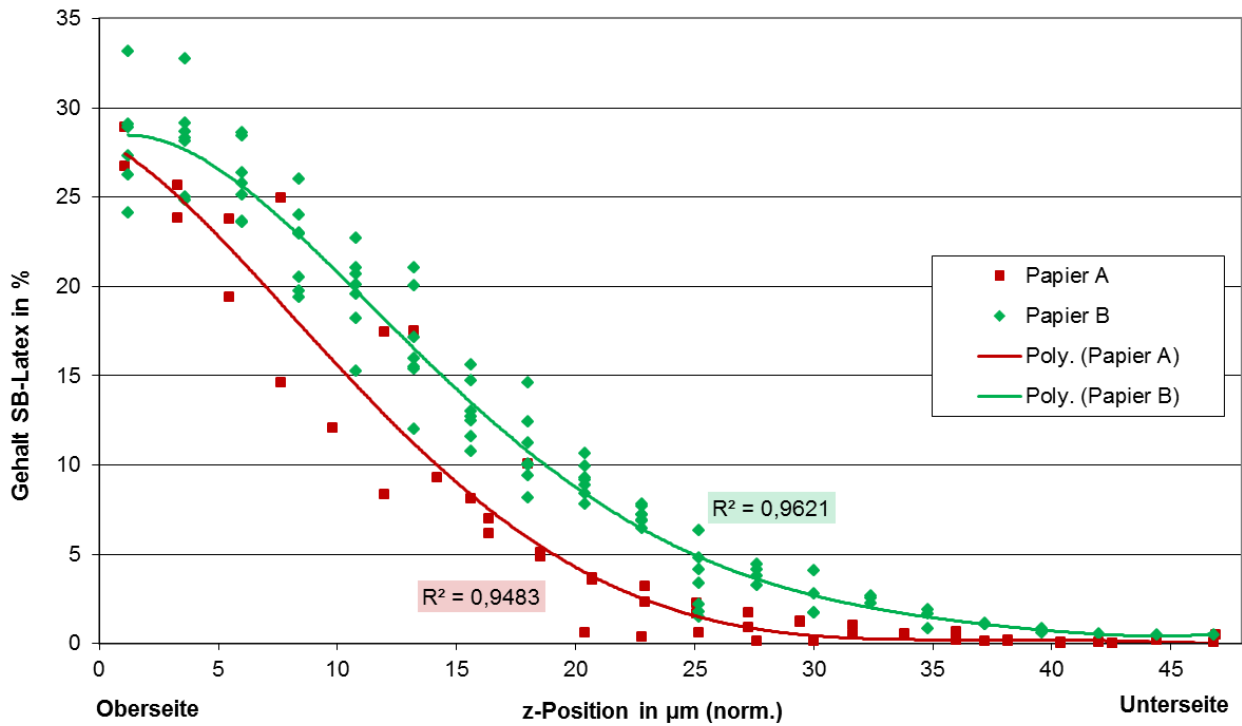


Abbildung 1: Quantifizierung von SB-Latex, Vergleich der z-Profile der einseitig gestrichenen Papiere A & B

Anwendungen/Wirtschaftliche Bedeutung

Insbesondere durch die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der zur Quantifizierung verwendeten Py-GC/MS wird die in dem Forschungsvorhaben entwickelte Methodik auf eine große Anzahl von verschiedenen Fragestellungen und Problemen anwendbar sein und kann daher von vielen Beteiligten der Wertschöpfungskette Papier genutzt werden. Die Technik ist besonders gut für Spezialpapiere und Nischenprodukte geeignet, die häufig spezielle Anforderungen an die Papiereigenschaften stellen, die durch einen angepassten Blattaufbau oder auch durch die Verwendung spezifischer Additive erreicht werden. Der Erkenntnisgewinn zu dem Komplex der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und die Möglichkeit, den Einfluss von Z-Gradienten direkt messen zu können, kommt deshalb insbesondere den Herstellern von Spezialpapieren, Nischenprodukten, Firmen aus den Bereichen Weiterverarbeitung und Veredelung, aber auch den Zulieferfirmen aus Chemie und Maschinenbau zugute, denen viele KMU der Wertschöpfungskette Papier zuzurechnen sind. Da die wirtschaftlichen Effekte der entwickelten Methodik nur mittelbar wirken, ist die wirtschaftliche Bedeutung nur schwer einzuschätzen. Es ist aber gut vorstellbar, dass eine enorme Hebelwirkung erzielt werden kann, wenn z. B. Fehlinvestitionen vermieden, Reklamationen aufgelöst, neue Produkte entwickelt, Qualitätsschwankungen und der Ressourceneinsatz vermindert werden.

Bearbeitungszeitraum: 01.12.2010–30.11.2013

Bemerkungen

Das IGF-Forschungsvorhaben Nr. 16810 wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie BMWi gefördert.