

# Schlussbericht vom 31.03.2022

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 20676 N

## ***Thema***

All-Cellulose Composite für anspruchsvolle Verpackungsaufgaben

## ***Berichtszeitraum***

01.05.2019-31.10.2021

## ***Forschungsvereinigung***

Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP e.V.

## ***Forschungseinrichtung(en)***

FE 1: Technische Universität Darmstadt, Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

FE 2: Duale Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe, Studiengang Papiertechnik

Gefördert durch:



## Zusammenfassung

Im Rahmen des AiF Projektes 20676 wurde die Herstellung von All-Cellulose Composite (ACC) aus Papier unter Verwendung des Lösungsmittelsystems NaOH/Harnstoff untersucht und die resultierenden Materialeigenschaften charakterisiert. Der Fokus lag auf Untersuchungen, welche das Potenzial von ACC für Verpackungsanwendungen aufzeigen sollen.

Ausgewählte Zellstoffe wurden teilweise durch Mahlen vorbehandelt, um anschließend im Labormaßstab sowie an einer Technikums-Papiermaschine Papier mit unterschiedlichen Zusammensetzungen herzustellen. Die erzeugten Papiere wurden anschließend im Labormaßstab zu ACC umgewandelt. Hierfür wurde ein Lösungsmittelsystem aus 7 % NaOH und 12 % Harnstoff verwendet. Das gewählte Lösungsmittelsystem ist ökologisch nicht bedenklich, verhältnismäßig günstig und ermöglicht eine schnelle Lösung von Cellulose, was insbesondere für eine industrielle Herstellung relevant ist. Das Lösungsmittel wurde in einem Tauchbecken auf -12,7 °C herunter gekühlt. Die Papiere wurden für wenige Sekunden in das Tauchbecken gelegt, wodurch ein Teil der enthaltenen Cellulose gelöst wird. Die Reaktion wurde anschließend durch eine Neutralisation mit Zitronensäure und Wasser gestoppt, wodurch die Cellulose rekristallisiert und eine Matrix zwischen den Zellstofffasern bildet. Dadurch wird das Material verdichtet und verschiedene Materialeigenschaften werden verändert. Anhand von Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bereits ein Eintauchen von wenigen Sekunden ausreicht, um papiertypische mechanische Eigenschaften, wie die Zug-, Nass- und Berstfestigkeit sowie den Streifenstauchwiderstand signifikant zu verbessern. Zudem wurden Versuche durchgeführt, um die Barrierewirkung gegenüber verschiedenen Stoffe zu bewerten. Auch hier zeigt sich eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu Papier. Um zu prüfen, ob ACC zu komplexeren Strukturen weiterverarbeitet werden kann, wurde am Beispiel der Wellpappenherstellung die Verklebbarkeit und Umformbarkeit von ACC untersucht. Obwohl insbesondere bei der Verklebung eine weitere Optimierung der Prozessparameter notwendig ist, wurden erfolgreich Wellpappen hergestellt und anhand von 3-Punkt-Biegeversuchen, Box-Crush-Tests und Versuchen zur Berstfestigkeit charakterisiert. Um zu untersuchen, ob eine industrielle Herstellung von ACC möglich ist, wurde ein Konzept zur Umrüstung einer Papiermaschine entwickelt und an einer Technikums-Papiermaschine umgesetzt. Hierfür wurde eine vorhandene Papiermaschine mit einer Leimpresse und Neutralisationseinheit ausgerüstet und so angepasst, dass eine kontinuierliche Herstellung ermöglicht wird. In Tastversuchen konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung von Papier zu ACC mit Hilfe einer Leimpresse möglich ist und somit die Grundlage für eine kontinuierliche ACC-Herstellung gegeben ist.

## Inhaltsverzeichnis

1	Abkürzungsverzeichnis .....	6
2	Wissenschaftlich-technische Problemstellung .....	7
2.1	Motivation.....	7
2.2	Wissenschaftlich-technischer Ansatz .....	8
2.2.1	Stand der Forschung und Entwicklung .....	8
2.2.1.1	All Cellulose Composite Rohstoffe, Lösungsmittel und Herstellungsverfahren... 9	
2.2.1.2	Papierbasierte Kompositmaterialien .....	11
2.2.1.3	Papier als Verstärkungselement in „All-Cellulose Composites“ .....	11
2.2.1.4	Mechanische Eigenschaften von Laminaten.....	12
2.2.1.5	Modellierung von Barriereeigenschaften.....	13
2.2.1.6	Modellierung des Wärmetransports .....	15
2.2.1.7	Rezyklierbarkeit und biologische Abbaubarkeit ACC .....	16
3	Arbeitshypothese.....	17
4	Lösungsweg.....	18
5	Versuchsdurchführung und Auswertung der Ergebnisse .....	20
5.1	Rohstoffe, Vorbehandlung und Papierherstellung .....	20
5.1.1	Rohstoffe für die Papierherstellung .....	20
5.1.2	Vorbehandlung durch Mahlen .....	20
5.1.3	Papierherstellung .....	21
5.1.3.1	Laborblattbildung nach Rapid Köthen .....	21
5.1.3.2	Dynamischer Blattbildner .....	23
5.1.3.3	Kontinuierliche Papierherstellung an einer Papiermaschine.....	25
5.1.4	Übersicht hergestellte Blätter .....	27
5.2	Arbeitspaket 1: Prozesstechnik zur ACC Herstellung .....	28
5.2.1	Manuelle ACC-Herstellung im Tauchverfahren.....	28
5.2.1.1	Benötigte Utensilien:.....	28
5.2.1.2	Behandlung von Papier – Umformen zu ACC .....	29
5.2.1.1	Neutralisieren des Lösungsmittels .....	31
5.2.2	Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur ACC Herstellung.....	33
5.3	Arbeitspaket 2: Prozesstechnik Papier – Mechanische Eigenschaften .....	39
5.3.1	Einfluss der Faserart und Mahlung.....	42
5.3.1.1	Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff.....	42
5.3.1.1	Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff .....	46
5.3.2	Untersuchung zum Einfluss der Faserlänge und Faserorientierung.....	48
5.3.3	Einfluss Reaktionszeit .....	52

5.3.4	Einfluss ACC Behandlungstemperatur .....	53
5.3.5	Einfluss Konzentration Behandlungslösung.....	54
5.3.6	Fazit zu den mechanischen Eigenschaften und relevanten Einflussparametern..	55
5.4	Arbeitspaket 3: Lagenverbindung und Sandwichaufbau .....	58
5.4.1	Verklebbarkeit und Lagenhaftung im Labormaßstab .....	59
5.4.1.1	Laminatherstellung .....	59
5.4.1.2	Prüfung der Klebeverbindung und Lagenhaftung.....	60
5.4.2	Herstellung von Wellpappe im Labor- und Technikumsmaßstab .....	66
5.4.2.1	Umformversuche im Labormaßstab.....	66
5.4.2.2	Wellenherstellung im Technikumsmaßstab und Weiterverarbeitung zu Wellpappe.....	67
5.4.3	Charakterisierung der Wellpappen .....	70
5.4.3.1	3-Punkt-Knickfestigkeit nach DIN 54608.....	71
5.4.3.2	Berstfestigkeit nach DIN EN ISO 2758.....	72
5.4.3.3	Wärmedämmung nach DIN 52612.....	75
5.4.4	Fazit zur Herstellung und Prüfung von Sandwichstrukturen aus ACC .....	77
5.5	Arbeitspaket 4: Charakterisierung der Barriereigenschaften.....	79
5.5.1	Luftdurchlässigkeit nach Gurley ISO 5636-5 .....	81
5.5.2	Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53122-1 .....	82
5.5.3	Bestimmung der Fettdurchlässigkeit nach DIN 53116 .....	83
5.5.4	Fettbarriere TAPPI T 559 cm-02 (KIT-Test).....	85
5.5.5	Gaschromatographische Untersuchung zur Materialzusammensetzung .....	87
5.5.6	Hexan-Test nach BASF.....	89
5.5.7	SVI Guidline 2015.01_Innenbeutel.....	92
5.5.8	Fazit zur Barrierewirkung von ACC .....	96
5.6	Arbeitspaket 5: Modellierung .....	97
5.6.1	Modellierung des Box-Crush-Test nach McKee:.....	97
5.6.1.1	ECT (Edge Crush Test) nach DIN EN ISO 3035:.....	97
5.6.1.2	BCT (Box Crompressing Test) nach DIN EN ISO 12048:.....	98
5.6.1.3	Modellierung des BCT und Vergleich mit den Messwerten.....	99
5.6.2	Wärmedämmung.....	99
5.6.3	Barriereigenschaften .....	100
5.7	Arbeitspaket 6: Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit.....	103
5.7.1	Bewertung der Nachhaltigkeit von ACC .....	103
5.7.1.1	Rezyklierbarkeit.....	103
5.7.1.2	Kompostierbarkeit.....	106

5.7.2	Wirtschaftlichkeit .....	115
5.7.2.1	Eckdaten der Produktion .....	115
5.7.2.2	Personalkosten für die Produktion .....	115
5.7.2.3	Kosten für Chemikalien.....	115
5.7.2.4	Kosten für Wasser .....	115
5.7.2.5	Energiekosten.....	116
5.7.2.6	Kosten für Rohpapier.....	116
5.7.2.7	Sonstige Kosten und Gesamtkosten.....	116
5.7.3	Zwischenfazit Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit.....	117
5.8	Arbeitspakete 7: Anwendungspotenzial und Demonstratoren.....	118
5.8.1	Einkaufstaschen aus ACC.....	118
5.8.2	Faltschachteln aus Wellpappe und sonstige Umverpackungen .....	119
5.8.3	Verpackungen und Umverpackungen für Tissuepapiere, Kosmetik und Arzneiprodukte .....	120
5.8.4	Verpackungen für Lebensmittel mit Barriereanforderungen.....	120
5.8.5	Trennfolie/Trennpapier in Lebensmittelpackungen .....	121
5.8.6	Alternative zu Einwegplastikprodukten .....	122
6	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Projektzielen.....	123
6.1	Projektziele .....	123
6.2	Durchgeführte Arbeiten und Zielerreichung .....	123
7	Sachgerechte Verwendung der finanziellen Mittel .....	126
7.1	Personalausgaben (wiss.-techn. Personal) .....	126
7.2	Ausgaben für Geräte .....	126
7.3	Ausgaben für Leistungen Dritter.....	126
8	Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU).....	127
8.1	Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse .....	127
8.2	Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit .....	127
8.3	Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE-Ergebnisse .....	128
9	Ergebnistransfer .....	129
10	Beteiligte Forschungsstellen .....	133
10.1	Forschungseinrichtung 1 .....	133
10.2	Forschungseinrichtung 2: .....	133
11	Literatur .....	134

## 1 Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e. V., jetzt Verband Die Papierindustrie e. V.
PMV	Fachgebiet für Papier und Mechanische Verfahrenstechnik, Technische Universität Darmstadt
DHBW	Duale Hochschule Baden-Württemberg
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen
ACC	All-Cellulose Composite
NaOH	Natriumhydroxid (Natronlauge)
z.B.	zum Beispiel
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
EU	Europäische Union
GFK	Glasfaserverstärkte Kunststoffe
CFK	Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid
NMMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -Oxid
LiCl/DMAc	Lithiumchlorid/Dimethylacetamid
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
Et al.	et alii (lateinisch für und andere)
SCT	Short-Crush-Test
ECT	Edge-Crush-Test
MD	Machine Direction
CD	Cross Direction
CaCo <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
usw.	und so weiter
AP	Arbeitspaket
NBSK	Northern Bleached Softwood Kraft
Euca	Eukalyptus
DSF	Dynamischer Sheet Former
PSA	Persönliche Schutzausrüstung
DP	Chemiezellstoff (engl. Dissolving Pulp)
ca.	Circa
d.h.	das heißt
Abb.	Abbildung
MOAH	Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (aromatische Mineralölkohlenwasserstoffe)
MOSH	Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (gesättigte Mineralölkohlenwasserstoffe)
HVTR	Hexane Vapor Transmission Rate
C17	n-Heptadecan
DPP	Dipropylphthalat
MBP	4-Methylbenzophenon
PTS	Papiertechnische Stiftung
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid

## **2 Wissenschaftlich-technische Problemstellung**

### **2.1 Motivation**

Verpackungen spielen für die Wirtschaft und Gesellschaft eine sehr große Rolle. Verpackungen schützen z. B. landwirtschaftliche Erzeugnisse und Lebensmittel vor dem Verderb, ermöglichen den Transport von Wirtschaftsgütern und damit die vernetzte und globalisierte Produktion und schützen generell Produkte aller Art bei Transport und Lagerung. Allerdings sind Verpackungen durch die weite Verbreitung von fossilen und nicht-nachwachsenden Rohstoffen bei der Herstellung derselben auch Gegenstand der Diskussion von Umweltproblemen. Viele Verpackungen bestehen aus Verbunden, die sich nicht stofflich rezyklieren lassen und die dann unter Entstehung von CO<sub>2</sub> thermisch verwertet werden. Dies gilt insbesondere für Verpackungen aus Kunststoff.

Papier spielt im Verpackungsbereich wegen der Nachhaltigkeit des Materials, seiner großen Flexibilität und seiner hohen spezifischen Festigkeit schon lange eine große und wichtige Rolle. Gerade aktuell ist zu beobachten, dass viele innovative Verpackungslösungen auf Papierbasis entwickelt werden, um bisher rein kunststoffbasierte Produkte abzulösen. In Deutschland wurden in den letzten Jahren einige Papiermaschinen, die bisher zur Herstellung grafischer Papiere genutzt wurden, für die Produktion von Verpackungspapieren umgerüstet. Neben diesen Vorteilen hat Papier bezüglich bestimmter Funktionalitäten aber auch Schwächen. Es hat von sich aus keine hohe Steifigkeit, ist nicht wasserfest und bietet auch keine Barriere gegenüber der Migration oder Diffusion von gasförmigen Substanzen. Diese Schwächen werden bisher dadurch überwunden, dass Papier beschichtet wird oder dass Lamine aus Papier und Kunststoffen, Metallen oder anderen Materialien hergestellt werden. Seit einiger Zeit werden dabei vermehrt biobasierte Materialien, z.B. Stärkederivate und Milchsäurederivate genutzt. Dennoch spielen ölbasierte petrochemischen Materialien weiterhin eine entscheidende Rolle bei der Realisierung solcher Barrierebeschichtungen.

Doch auch aus Cellulose können Materialien hergestellt werden, welche ähnliche Merkmale wie Kunststoffe aufweisen. Obwohl solche Materialien seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt sind, finden sie insbesondere seit Beginn der kommerziellen Herstellung erdölbasierter Kunststoffe nur noch im geringen Maße Einsatz in der Verpackungsbranche sowie in technischen Anwendungen.

Die beteiligten Forschungseinrichtungen haben sich in den letzten Jahren intensiv mit Vulkanfiber und anderen sog. All-Cellulose Composites (ACC's) beschäftigt und insbesondere den Herstellungsprozess vereinfacht und umweltfreundlicher gestaltet. Vulkanfiber wird heute im industriellen Maßstab ausschließlich durch Imprägnieren von Grundpapieren aus Baumwollfasern mit Zinkchloridlösung oder Schwefelsäure hergestellt. Durch Vorarbeiten im Rahmen des EU-Projektes COMPAC [1] ist es gelungen, einfachere und umweltfreundlichere Verfahren zu finden und auch Einsatzmöglichkeiten für eine Vielzahl unterschiedlicher Fasern zu testen. Ähnliche Arbeiten sind auch in anderen Forschungseinrichtungen erfolgt und haben zum Verständnis über die Wechselwirkung zwischen Herstellung und Eigenschaften von ACC beigetragen.

Trotzdem sind ACC in der Herstellung deutlich aufwändiger als Papier, Karton oder Wellpappe und damit auch deutlich teurer. Insofern ist die Herstellung vollständiger Verpackungslösungen aus Vulkanfiber bisher unwirtschaftlich. In Kombination mit konventionellen Papieren oder Papierstrukturen, wie z. B. Wellpappe, sind aber Kompositlösungen sehr gut vorstellbar, welche die Vorteile beider Materialklassen effizient verbinden. Ziel dieses Projektes ist es deshalb, zukünftigen Nutzern solcher Kompositlösungen Materialdaten und Methoden an die Hand zu geben, um produktspezifische maßgeschneiderte Materialkombinationen und Produkte zu entwickeln. Neben der Optimierung von ACC im Hinblick auf eine kommerzielle Herstellung sollen Möglichkeiten der Weiterarbeitung und Oberflächenveredelung im Hinblick auf die Anforderungen von Verpackungsanwendungen aufgezeigt werden.

## **2.2 Wissenschaftlich-technischer Ansatz**

### **2.2.1 Stand der Forschung und Entwicklung**

Als Faserverbundstoffe werden Materialien bezeichnet, welche aus einer Faser- und einer Matrixkomponente bestehen. Das so erhaltene Material weist gegenüber den Einzelkomponenten verbesserte Eigenschaften auf. Bekannte Beispiele sind glasfaser- oder kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe (GFK oder CFK). Bei diesen werden die Verstärkungsfasern in eine Polymermatrix, z. B. Epoxidharze, eingebettet. Zumeist bestehen solche Materialien nicht oder nur teilweise aus nachhaltigen, nachwachsenden Rohstoffen und können nur schlecht stofflich recycelt werden.

Eine vollständig biobasierte und damit nachhaltige und umweltfreundliche Alternative stellen Materialien dar, bei denen sowohl die Faser- als auch Matrixkomponente aus nachwachsenden Rohstoffen besteht und idealerweise biologisch abbaubar und stofflich recycelbar ist. Seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts sind Materialien bekannt, die nach heutiger Definition als ACC gelten. Beispiele hierfür sind Pergamentpapier, Cellophan und Vulkanfiber, bei denen sowohl die Verstärkungskomponente als auch die Matrix aus Cellulose oder Cellulosederivaten bestehen. Seitdem wurden zahlreiche industrielle Produkte aus den Materialien entwickelt, wie z. B. Koffer, Schutzkleidung, Dichtungen und Verpackungen oder Anwendungen für die Luftfahrt. [2, 3]

Die Einführung des Begriffs All-Cellulose Composite von [4] und das aufgezeigte Potential hinsichtlich der mechanischen sowie Barriereigenschaften hat zu intensiveren Untersuchungen von Cellulose als Ausgangsmaterial für neuartige ACC geführt. Die Entdeckung neuer Lösungsmittel für Cellulose sowie ein wachsender Wunsch, erdölbasierte Kunststoffe zu ersetzen, hat die Erforschung von ACC in den letzten Jahren zusätzlich vorangetrieben. Dabei wurden neue Herstellungstechnologien auf Basis einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien entwickelt. Zudem wurden die Eigenschaften von ACC auf vielfältige Weise charakterisiert und das Potential von ACC für vielfältige Anwendungen aufgezeigt. Im Gegensatz zu konventionellen Verbundwerkstoffen, z. B. auf Basis von Epoxidharzen, weisen die Faser- und Matrixkomponente bei ACC die gleichen chemischen Merkmale auf und haben dadurch eine deutlich verbesserte Faser-Matrix-Kohäsion.

Neuere Arbeiten, z. B. von Nishino [5], beschäftigen sich mit anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylacetatamid (DMAC). Derartige ionische Flüssigkeiten scheinen im Vergleich mit Zinkchlorid umweltfreundlicher und weniger gefährlich zu sein. Weiterhin wird bei dem Lösen der Cellulose die Kettenlänge der Cellulose nicht so stark reduziert. Dies gilt auch für Lösungsmittelsysteme aus NaOH und Harnstoff. Eine Übersicht der Veröffentlichungen zu All-Cellulose Composites geben [6–9]. Allerdings beschäftigen sich nur wenige davon mit Papier oder Papierfasern als Verstärkungsfasern [5, 10–14].

### ***2.2.1.1 All Cellulose Composite Rohstoffe, Lösungsmittel und Herstellungsverfahren***

Da der Schmelzpunkt von Cellulose über deren Zersetzungstemperatur liegt, erfolgt die Herstellung von ACC, indem Cellulose mit einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend zwischen den Verstärkungskomponenten durch Zugabe eines Neutralisationsmittels wieder gefällt wird.

Das Produktionsverfahren zur Herstellung von Vulkanfiber auf Basis von Baumwolle wurde bereits im Jahr 1859 patentiert. Technische Vulkanfiber wird vorrangig aus Baumwollinters- bzw. Baumwollhadernroh-papieren hergestellt und mittels der Zinkchlorid-Methode pergamentiert. Dabei wird ein Rohpapier in einem Tauchbad mit 70 %iger  $ZnCl_2$ -Lösung behandelt und anschließend gewaschen. Um dickere Platten herzustellen, wird die Vulkanfiber noch vor der Waschung auf einen Kern gewickelt, bis die gewünschte Materialstärke erreicht ist. Anschließend wird die Vulkanfiber vom Wickelkern geschnitten und die Chemikalien werden ausgewaschen

Die möglichen chemischen Reaktionen während der Pergamentierung wurden durch Richards et al. untersucht, beziehen sich aber auf reine Cellulose und nicht auf natürliche Fasern [15]. Es wird davon ausgegangen, dass die konzentrierte  $ZnCl_2$ -Lösung eine Komplexbildung der Hydroxylgruppen im Gluco-Pyranosid-Ring der Cellulose an den Positionen 2 und 3 sowie 3 und 4 verursacht, wodurch eine extreme Quellung des Polymers hervorgerufen wird. Die Nanofibrillen werden dabei aus der Fasermatrix herausgelöst, wodurch beim anschließenden Waschen vor allem die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen erhöht wird (Festigkeits- und Steifigkeitssteigerung). Dies führt zu einer Gelierung und Verdichtung des Materials und damit einhergehenden Eigenschaftsänderungen.

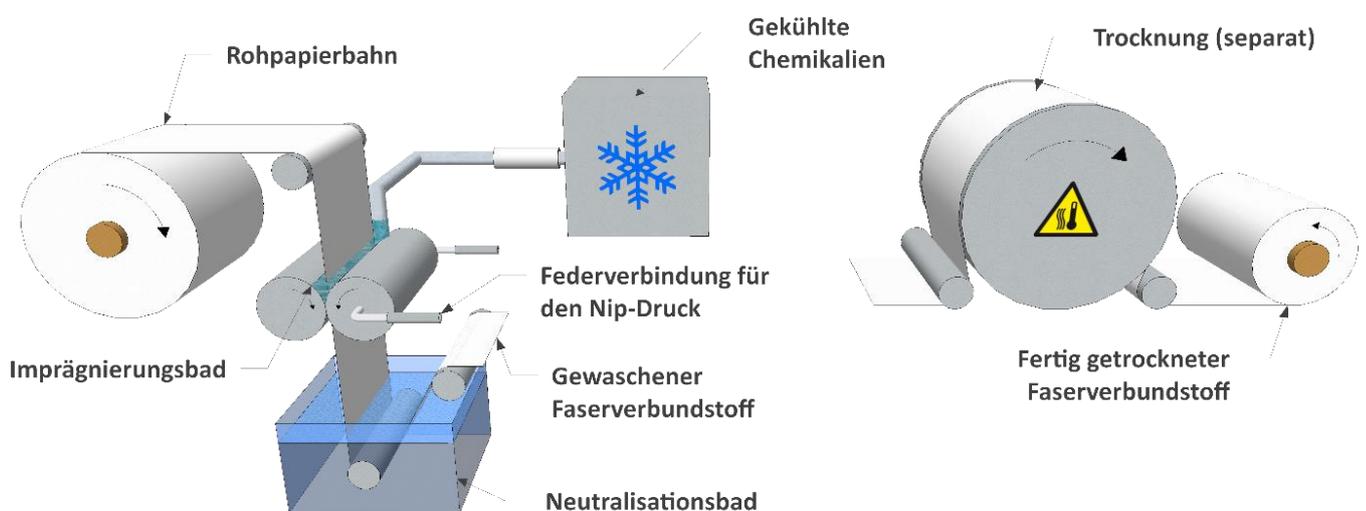
Bei der Herstellung von ACC wird zwischen einstufigen und zweistufigen Prozessen unterschieden. Beim Zwei-Stufen-Prozess wird zuerst eine Celluloselösung hergestellt, mit welcher die Verstärkungskomponente imprägniert und die Cellulose anschließend gefällt wird [3]. Beim Ein-Stufen-Prozess hingegen wird ein Fasernetzwerk mit einem Lösungsmittel imprägniert, dabei löst sich ein Teil der in den Fasern enthaltenen Cellulose, welche anschließend direkt wieder gefällt wird und dadurch die Matrix bildet [5, 7].

Bei beiden Prozessen muss Cellulose physikalisch in eine Lösung überführt werden. Dies kann erreicht werden, indem die Cellulose z. B. durch Veresterung oder Carbamatbildung zu einem leicht löslichen Stoff derivatisiert wird. Hierbei werden allerdings auch die physikalischen und vor allem chemischen Eigenschaften der Cellulose verändert [16–18].

Um diesen Schritt zu umgehen, sind in den letzten Jahren immer mehr Lösemittel erforscht worden, die in der Lage sind, Cellulose ohne vorherige chemische Modifikation zu lösen. Für die Herstellung von Biokompositen oder ACC's werden in der Literatur häufig *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid (NMMO) [19], Lithiumchlorid/Dimethylacetamid (LiCl/DMAc) [20] oder verschiedene ionische Flüssigkeiten beschrieben [21, 10, 22]. Jedoch weisen die genannten Lösemittel oft hohe Kosten, schlechte Biokompatibilität oder hohe Toxizität auf [23].

Eine kostengünstige, umweltverträgliche Alternative stellen wässrige Lösemittel auf Basis von Natriumhydroxid (NaOH) dar. NaOH ist seit den 1930er Jahren als nicht derivatisierendes Lösemittel für Cellulose bekannt, dessen Effizienz durch die Zugabe von verschiedenen Additiven, darunter Harnstoff, Thioharnstoff oder Zinkoxid weiter gesteigert werden kann [24–26]. Arbeiten in den letzten Jahren haben gezeigt, dass das System NaOH/Harnstoff ein vielversprechendes Lösemittel für die Herstellung von ACC's ist und dazu genutzt werden kann, solche Verbundmaterialien auf Basis von industriell gefertigtem Papier zu produzieren [27, 11, 28, 29].

Eines der entwickelten Materialien ist PLAFCO (PLAsticised Fibre Composite; Patentnummer EP3239397A1 [30]), welches im Vergleich zum verwendeten Rohpapier mehr als dreimal so fest, doppelt so steif und luftundurchlässig ist. Ein Konzept für den Herstellungsprozess wurde bereits im Rahmen des WoodWisdom-NET Forschungsprojektes COMPAC [1] entwickelt und getestet. Bei diesem Prozess wird die Cellulose im Papier während eines kurzen Kontakts mit einem Lösungsmittel physikalisch gelöst. Durch das anschließende Auswaschen des Lösungsmittels wird der gelöste Teil wieder ausgefällt und bildet eine stabile und schützende Matrix zwischen den Fasern. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass dies zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt [31]. Nach dem Trocknen ist das PLAFCO-Material



**Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prozesses zur PLAFCO-Herstellung**

hinsichtlich der Eigenschaften für Verpackungsanforderungen vergleichbar mit PP, PE und PET. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt.

### **2.2.1.2 Papierbasierte Kompositmaterialien**

Papier wird schon seit Jahrzehnten als Verstärkungsmaterial, bzw. Verstärkungsfaser für Kunststoffe eingesetzt. Phenolpapier oder die bereits erwähnte Vulkanfiber wurden beispielsweise schon vor dem 2. Weltkrieg in größerem Maßstab verwendet. In den 1940iger Jahren wurden Komposite aus plastifiziertem Papier als geeignetes Material für die Luftfahrt entdeckt und verwendet [32–34]. Arbeiten aus dieser Zeit stammen z. B. von den Howard Smith Papermills LTD. aus Cornwall, Kanada [33, 32] die Lignin als Bindemittel zugegeben haben und so ein Produkt erzeugten, das heutzutage als Biokomposit gelten würde. Ihr Papier, das auf einer Langsiebpapiermaschine hergestellt wurde, hatte einen Ligningehalt von etwa 40 Prozent. Durch Mahlen der Fasern konnte die Festigkeit des Komposits auf bis zu 174 MPa und der Elastizitätsmodul auf etwa 18 GPa gesteigert werden. Diese Eigenschaften wurden durch einen mehrlagigen Aufbau des Komposits erreicht. Cox, Pepper und Barwell haben Papier mit Phenol-Formaldehydharzen und dabei speziell den Effekt des Harzes auf die mechanischen Eigenschaften der Papiere untersucht [34, 35]. Sie konnten zeigen, dass sich die mechanischen Eigenschaften dieser Komposite dramatisch verbessern, bis alle Hohlräume des Papiers komplett mit Harz gefüllt sind. Michell et al. [36] konnten bei thermoplastischen Kompositen zeigen, dass die mechanischen Eigenschaften des Komposits von der Faserorientierung abhängen. Zadorecki et al. [32, 33, 34, 35] verwendeten kommerzielle Kraftpapiere als Verstärkungsfasern für Polyesterharze. Seit Mitte der 80iger Jahre bis Anfang 2000 sind kaum Publikationen zu diesem Thema zu verzeichnen. Die ersten Veröffentlichungen über Papier als Verstärkungsmaterialien seit 2000 stammen von KTH Stockholm und dem STFI Packfors [36, 37, 38]. Sjöholm et al. untersuchten Kraftliner als Verstärkungsfaser für Epoxyvinylester, sowie fünf unterschiedliche Faserstoffe.

### **2.2.1.3 Papier als Verstärkungselement in „All-Cellulose Composites“**

Während die oben beschriebenen Untersuchungen Komposite aus Papier und einem synthetischen Harz thematisieren, gibt es schon seit dem 19. Jahrhundert die Idee und entsprechende Arbeiten, auch als Matrixmaterial Cellulose zu verwenden. Dadurch sollten Haftungsprobleme zwischen den hydrophilen Cellulosefasern und den hydrophoben Kunststoffen als Matrixmaterial verhindert werden. Für Vulkanfiber gehen entsprechende Arbeiten zurück ins 19. Jahrhundert. Das Material kann für verschiedenste Anwendungen eingesetzt werden. Es wurde jedoch mit Aufkommen der Kunststoffära nahezu vollständig durch Plastik ersetzt. In Nischenmärkten ist das Produkt Vulkanfiber immer noch in industrieller Verwendung. Neuere Arbeiten, z. B. von Nishino [4], beschäftigen sich mit anderen Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylacetamid (DMAc). Solch ionische Flüssigkeiten scheinen im Vergleich mit Zinkchlorid umweltfreundlicher und weniger gefährlich. Weiterhin wird bei dem Lösen der Cellulose die Kettenlänge der Cellulose nicht so stark reduziert. Dies gilt auch für Lösungsmittelsysteme aus NaOH und Harnstoff. Eine Übersicht der Veröffentlichungen zu All-Cellulose Composites gibt [7]. Allerdings

beschäftigen sich nur vier davon mit Papier oder Papierfasern als Verstärkungsfasern [5, 10–12].

### **2.2.1.4 Mechanische Eigenschaften von Laminaten**

Die beschriebenen Papiere und hergestellten ACC können nun zu Sandwichstrukturen und /oder Laminaten zusammengesetzt werden. Bekannte Sandwichstrukturen sind Wellpappen, Wellstegplatten oder Wabenplatten. In diesem Projekt sollen solche Sandwichstrukturen unter Verwendung von plastifizierter Cellulose entwickelt und charakterisiert werden. Für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der einzelnen Lagen und der Sandwichstrukturen wird dabei auf bekannte Ansätze aus den Bereichen Wellpappen und Wabenplatten zurückgegriffen. Auf eine numerische Modellierung, z. B. mit finiten Elementen, wird bewusst verzichtet, da hier die Konzeption und Entwicklung von Materialien und Strukturen und das Aufzeigen von Nutzungspotenzial im Vordergrund steht. Deshalb wird mit empirischen Ingenieurmodellen gearbeitet. Die in diesem Projekt gewonnenen Daten können in anschließenden Projekten Grundlage für eine vertiefte Simulation und Modellierung sein. Die Ingenieurmodelle werden den Projektpartnern und künftigen Anwendern helfen, das Nutzungspotenzial und die Grenzen der betrachteten Verpackungsstrukturen qualifiziert abzuschätzen. Für den Bereich von wellpappenähnlichen Strukturen wird auf die bewährten Ansätze von McKee zurückgegriffen [37]. 1963 hat McKee seine Gleichung zur Vorhersage der Festigkeit von Schachteln vorgestellt, die auf Messungen des Kantenstauchwiderstands an der für die Schachteln verwendeten Wellpappe basiert. Seitdem ist die Nutzung dieses Ansatzes in der Praxis sehr weit verbreitet. Die Gleichung wurde von Jonson in 1985 [38, 39] und Müller [39] in 2002 erweitert, um Papierkennwerte wie den SCT- und den ECT-Wert für die Vorhersage der Schachtelfestigkeit zu verwenden. Allerdings hat die McKee-Gleichung einige Einschränkungen. Zum einen wird die Verbindung zwischen Welle und Deckschicht als ideal angenommen. Zum anderen muss das Verhältnis von Schachtelumfang zu Schachtelhöhe größer als ein Faktor 7 sein. Weiterhin dürfen sich Länge und Breite einer Schachtel um nicht mehr als den Faktor 3 unterscheiden und der Aufbau der Wellpappe wird als symmetrisch angesehen. Insbesondere diese letztgenannte Einschränkung muss für die hier im Projekt angedachten Lösungen eliminiert werden. Dazu wurde am PMV im Rahmen einer Abschlussarbeit eine Erweiterung der McKee-Formel erarbeitet [40]. Die McKee-Gleichung basiert auf den Grundlagen zur Beulung von Platten. Danach verursachen Werte oberhalb eines kritischen Druckes  $P_{crit}$  das Beulen von Platten. Das Material kann Belastungen widerstehen, bis ein kritischer Druck  $P_{max}$  erreicht wird. Dies führt zu der Beziehung

$$\frac{P_{max}}{P_{crit}} = c \cdot \left( \frac{P_{Mat}}{P_{crit}} \right)^b \quad \text{oder} \quad P_{max} = c \cdot P_{Mat}^b \cdot P_{crit}^{1-b} \quad (1)$$

in der  $P_{Mat}$  eine Materialeigenschaft ist, die gleichgesetzt werden kann mit dem Messwert für den Edge Crush Test und  $P_{max}$  kann gleichgesetzt werden mit dem Messwert für den Box Compression Test. Ersetzt man den Umfang der Schachtel und die Biegesteifigkeiten

in Laufrichtung des Papiers (MD) und senkrecht dazu (CD), kann man die Gleichung umstellen zu

$$BCT = 2,028 \cdot ECT^{0,746} \cdot \left[ \sqrt{S_{MD} \cdot S_{CD}} \right]^{0,254} \cdot Z^{0,492} \quad (2)$$

die allgemein als McKee-Gleichung bekannt ist. Um die McKee-Formel für einen asymmetrischen Lagenaufbau zu erweitern, kann man die Theorie der Eulerschen Balkenbiegung heranziehen. Obwohl die McKee-Gleichungen aus der Plattentheorie abgeleitet wurden, können Erkenntnisse aus der Eulerschen Balkentheorie zur Bewertung des Einflusses unsymmetrischer Strukturen herangezogen werden. Bei der Eulerschen Balkenbiegung wird die Biegesteifigkeit dadurch ermittelt, dass das Elastizitätsmodul des Materials mit dem entsprechenden Trägheitsmoment in Abhängigkeit von der Querschnittsfläche multipliziert wird. Dieser Ansatz wurde in der oben genannten Arbeit auf die McKee-Formel übertragen. Anstelle der Biegesteifigkeiten in Maschinenrichtung SMD und in Querrichtung SCD werden die Biegesteifigkeiten aus den E-Moduli in Maschinen- und Querrichtung jeweils multipliziert mit dem entsprechenden Flächenträgheitsmoment verwendet. Experimente zur Validierung dieses Ansatzes haben gezeigt, dass Vorhersagen für asymmetrische Strukturen innerhalb einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bezüglich des kritischen Druckes (BCT) möglich sind. Die Anwendbarkeit dieses Ansatzes für Wellpappen und andere Sandwichstrukturen unter Verwendung von plastifizierter Cellulose sollen im Rahmen dieses Projektes untersucht werden.

#### **2.2.1.5 Modellierung von Barriereigenschaften**

Zur Überprüfung der Lebensmittelsicherheit sowie der Einhaltung der Europäischen Richtlinie 2002/72/EG wurden für Kunststoffverpackungen zahlreiche Migrationsuntersuchungen mit Lebensmittelsimulanzien durchgeführt [41, 42], die in anderen Projekten auch auf Papiere ausgeweitet wurden [43, 44]. Für einzelne Substanzen beruht nach diesen Quellen ein einfaches Migrationsmodell auf der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes, welches die örtlichen und zeitlichen Konzentrationsunterschiede in Beziehung setzt und so instationäre Diffusionsprozesse beschreibt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (3)$$

Wird Papier als ein durch zwei parallele Flächen begrenztes Medium mit geringer Dicke betrachtet, so ist davon auszugehen, dass flüchtige Substanzen ausschließlich über die Oberfläche in das Papier diffundieren. Somit ist von einer eindimensionalen Diffusion in Dickenrichtung auszugehen. Wird zudem ein im Papier konstanter Diffusionskoeffizient zugrunde gelegt, so vereinfacht sich die instationäre Diffusionsgleichung zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Für die Betrachtung der Diffusion aus einem ebenen Blatt in ein umgebendes, gut gemischtes Medium begrenzten Volumens unter den Randbedingungen einer homogenen Verteilung des Kontaminanten im Papier und einer konstanten Oberflächenkonzentration lässt sich Gleichung 6 durch Laplace-Transformation lösen und es folgt Gleichung (5). Voraussetzung ist allerdings, dass keine chemische Umsetzung des Kontaminanten während der Migration stattfindet [45]. Für den Fall, dass die Migration aus der Verpackung in ein darin verpacktes Lebensmittel betrachtet wird, benötigt man zur Lösung der Gleichung zusätzlich den Diffusionskoeffizienten  $D_K$  der Verunreinigung im Karton K und den Verteilungskoeffizient  $K_{K,L}$  des Kontaminanten zwischen Papier und Lebensmittel L, für den der Migrationsprozess abgeschlossen ist, als Eingangsparameter. Daraus ergibt sich dann:

$$\frac{m_L(t)}{A} = c_{K,0} \rho_K d_P \left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \cdot \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp\left(-D_K t \frac{q_n^2}{l^2}\right) \right] \quad (5)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{1}{K_{P,L}} \frac{V_L}{V_P} = \frac{c_{L,\infty} \rho_L V_L}{c_{P,\infty} \rho_P V_P} \quad (6)$$

$$K_{K,L} = \frac{c_{K,\infty} \rho_K}{c_{L,\infty} \rho_L} \quad (7)$$

$$\text{und } \tan q_n = -\alpha q_n \quad (8)$$

Hierbei repräsentiert  $m_L(t) / A$  die Menge an Substanz bzw. Kontaminant, die nach einer Zeit  $t$  vom Karton K in das Lebensmittel L migriert ist. Sie ist abhängig von der Kontaktfläche  $A$  zwischen Karton und Lebensmittel, der initialen Kontaminantenkonzentration  $c_{K,0}$  im Karton, der Dichte  $\rho_K$  und  $\rho_L$  von Karton und Lebensmittel, der Kartondicke  $l$ , den Parametern  $q_n$ , die sich aus der Gleichung  $\tan q_n = -\alpha q_n$  ergeben und dem Parameter  $\alpha$ , der sich aus den Volumina  $V_K$  und  $V_L$  von Karton und Lebensmittel sowie dem Verteilungskoeffizienten im Gleichgewichtszustand  $K_{K,L}$  zusammensetzt. Wie Gleichung (5) zu entnehmen ist, haben Diffusionskoeffizient und Verteilungskoeffizient einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe der Migration, sind aber in der Regel für die vorliegenden Systeme nicht bekannt, weshalb Verteilungskoeffizienten üblicherweise experimentell bestimmt werden und für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten Modelle aus der Literatur herangezogen werden. Diese sind aber für den praktischen Einsatz oft zu kompliziert. Deshalb werden empirische Ansätze für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Polyolefinen und anderen Kunststoffmaterialien herangezogen [43]. Mittels Gleichung (9) lässt sich ein polymerspezifischer Diffusionskoeffizient  $D$  berechnen, der sich laut Castle [43] und Franz [44] auch auf Papiere übertragen lässt. Die Formel setzt sich aus der relativen Molekularmasse des Kontaminanten  $M_r$ , der absoluten

Temperatur  $T$  und einer matrixspezifischen (papierspezifischen), dimensionslosen Kenngröße  $K_P$  zusammen [46, 47]:

$$D = 10^4 \exp \left[ K_P - 0,1351 M_r^{2/3} + 0,003 M_r - \frac{10454}{T} \right] \quad (9)$$

Demnach steigt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Temperatur und abnehmender molarer Masse an. Die Migration läuft bei kleineren Molekülen und höheren Temperaturen folglich schneller ab [48]. Üblicherweise liegt die papierspezifische Konstante bei Recyclingpapieren im Bereich zwischen 7 und 12 [49]. Allerdings ist zu beachten, dass dieser Wert stark von den Versuchsbedingungen abhängt. So konnten Barnkob et al. zeigen, dass bei einem Lebensmittelkarton mit 270 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht die dimensionslose Kenngröße  $K_P$  Benzophenon mit abnehmender relativer Luftfeuchtigkeit stark abfällt. Während bei einer relativen Luftfeuchtigkeit (RH) größer 73 % ein Wert von 8,7 gemessen wurde, lag dieser zwischen 64 und 71 % RH bei 7 und zwischen 39 bis 49 % RH nur noch bei 4. Einen ähnlichen Trend beschrieb der Verteilungskoeffizient zwischen Karton und Lebensmittel. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit und anderer Umgebungsbedingungen ist unterschiedlich hoch und stark abhängig von den chemischen Eigenschaften der Kontaminanten.

#### Papierspezifische Eigenschaften

Wie auch Lebensmittel hat Papier in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung und seinen Oberflächeneigenschaften ein Aufnahmevermögen für Kontaminanten (z. B. Kohlenwasserstoffe). So konnten bei Untersuchungen von Biedermann et al. [50] erhebliche Mengen dieser Substanzen in Frischfaserkartons nachgewiesen werden, wenn diese in Transportverpackungen aus Sekundärfasern gelagert wurden.

Eine wesentliche Einflussgröße ist die Papierdicke. Verdampfungsprozesse laufen bei Papieren mit höherer Dicke deutlich langsamer ab als bei dünnen Papieren. Außerdem dauert es bei dicken Papieren deutlich länger, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen Papier und Lebensmittelsimulanz erreicht wird [48, 51, 52]. Bei Raumtemperatur lag der Zeitraum bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes je nach Chemikalie und Papierdicke bei zwei bis zehn Tagen. Für höhere Temperaturen wurden die Gleichgewichtszustände deutlich schneller erreicht [53–55]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei erhöhter Luftfeuchtigkeit der Diffusionskoeffizient stark ansteigt, was zu einem stärkeren Ausdampfen von Kontaminanten führt [52, 56, 57]. In einem weiteren Artikel von Huang et al. wird die Porosität als weiterer Einflussparameter auf die Diffusion von Modellsubstanzen im Papier identifiziert [58].

#### **2.2.1.6 Modellierung des Wärmetransports**

Für den Wärmetransport in Papier können nach verschiedenen Autoren einschlägige, analytische Lösungen für einen durch zwei parallele Ebenen begrenzten Körper genutzt werden. Zhao konnte in seiner Dissertation am PMV zeigen [59], dass sich die Stoffeigenschaften für Papier bezüglich des Wärmetransports (spez. Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit) linear additiv aus den Werten für die Komponenten Cellulose, Füllstoffe

und Luft (bei luftgefüllten Poren) zusammensetzen. In dieser Arbeit sind entsprechende Näherungsfunktionen beschrieben, die auch die wesentlichen Einflussgrößen Temperatur, Feuchte und Porosität berücksichtigen. So kann beispielsweise die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben werden durch:

$$c_p = a + b \cdot \vartheta \quad (10)$$

mit folgenden Konstanten für Papier:

**Tabelle 1: Wärmedämmeigenschaften verschiedener Materialien**

Material	a	b
Holzstoff	1,35	$6,819 \cdot 10^{-3}$
Zellstoff	1,27	$6,6 \cdot 10^{-3}$
CaCO <sub>3</sub>	0,82	$1,65 \cdot 10^{-3}$

Wie in der Arbeit von Zhao beschrieben, lassen sich die entsprechenden Materialeigenschaften für Papiere sehr gut durch Kalorimetrie oder durch das am PMV vorhandene NanoFlash-Verfahren bestimmen. Dabei wird auf einer dünnen, ebenen Probe lokal über einen Laserlichtblitz eine definierte Energiemenge eingetragen und der Wärmetransport in der Ebene mit einem Infrarotsensor gemessen. Aus den Signalen können bei vorheriger Kalibrierung dann die spez. Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden. Dabei lassen sich die Randbedingungen der Messung (Feuchtegehalt, Temperatur) einstellen. Für die Charakterisierung des Wärmetransports durch Wellpappen- oder Wabenplattenstrukturen eignen sich die Prüfvorschriften für Baustoffe nach DIN EN 1946 und DIN EN 12664 mit Probenabmessungen von 50 mm x 50 mm.

### **2.2.1.7 Rezyklierbarkeit und biologische Abbaubarkeit ACC**

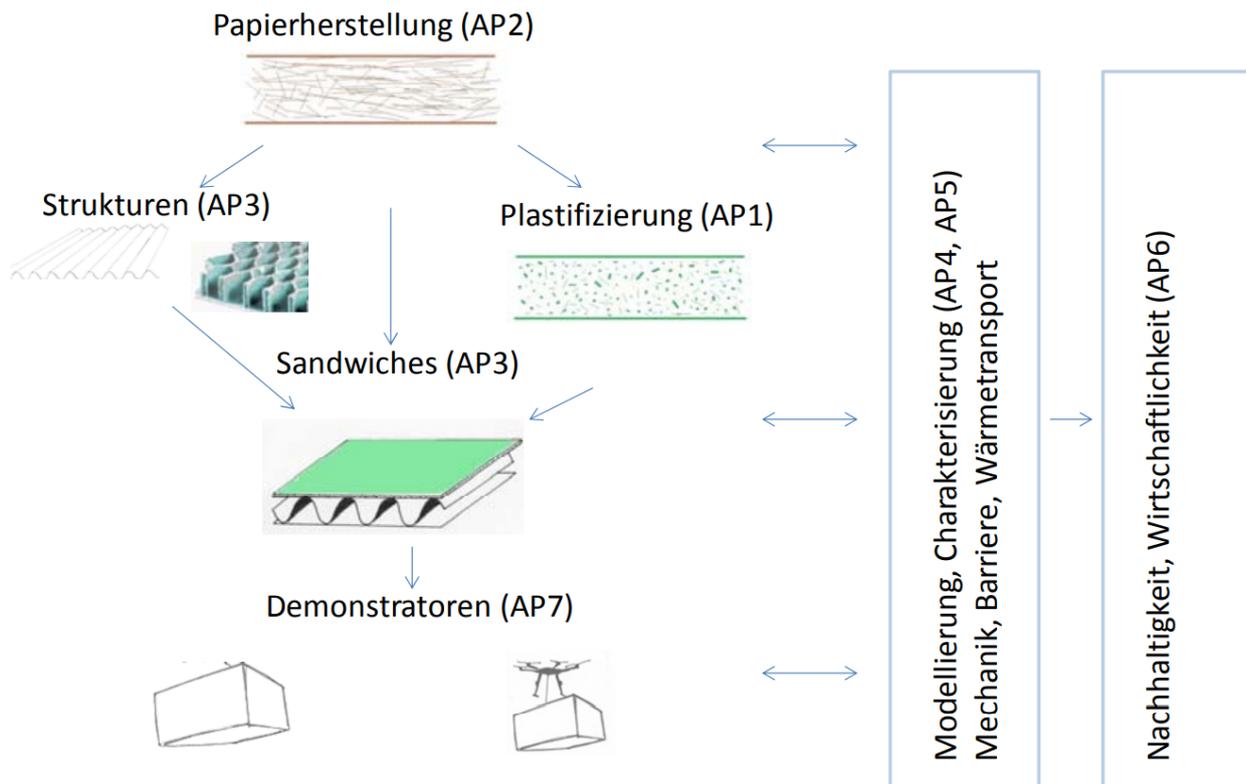
Die biologische Abbaubarkeit von Cellulose ist hinlänglich bekannt. Mikroorganismen können sie verstoffwechseln und in den biologischen Kreislauf zurückführen. Daher wird angenommen, dass auch ACC biologisch gut abbaubar ist. Bisher gibt es jedoch nur wenige Untersuchungen, die sich dieser Thematik widmen. Kafka et. al haben im Rahmen von Untersuchungen das Zersetzungsverhalten von ACC im Vergleich zu anderen biobasierten Materialien in Erde untersucht. Bei gleichen Testbedingungen wies ACC einen Trockenmasseverlust zwischen 39 bis 73 % auf und rayonfaserverstärktes PLA lediglich 2 %. Inwieweit material- und prozessbedingte Einflussgrößen die biologische Abbaubarkeit beeinflussen, ist bisher nicht veröffentlicht [22]. Untersuchungen zur stofflichen Rezyklierbarkeit im Altpapierkreislauf sind den Autoren nicht bekannt.

### **3 Arbeitshypothese**

Der Bedarf an Verpackungsmaterialien steigt ständig und dieser Markt befindet sich insofern im Umbruch, als dass besonders umweltfreundliche und nachhaltige Lösungen gesucht werden. Verpackungslösungen aus erdölbasierten Kunststoffen geraten zunehmend in Verruf. Im Bereich der Papierindustrie hat dieser Trend schon zu vielen Neuentwicklungen, der Umrüstung von Papiermaschinen und auch zu aktuellen Neuinvestitionen geführt. Gerade für Verpackungen sind neben den mechanischen Eigenschaften auch Barriereigenschaften wichtig (z. B. gegenüber Wasserdampf, Sauerstoff, volatilen organischen Stoffen, usw.). Hier kommt unbehandeltes Papier an seine Grenzen und entsprechende Funktionalitäten werden heute typischerweise durch Beschichtungen, z. B. mit Dispersionen, Kaschierungen, z. B. mit Kunststofffolien oder durch Lamine mit metallischen Schichten erreicht. Diese Lösungen sind aber bezüglich des Recyclings problematisch und enthalten in der Regel überwiegend nicht nachwachsende Rohstoffe. Hier kann die Verwendung von plastifiziertem Papier bzw. ACC ein innovativer Ansatz sein. Dieses Material hat sehr gute mechanische und Barriereigenschaften. Die Herstellung kompletter Verpackungen aus plastifiziertem Papier ist heute in der Regel nicht wirtschaftlich. Insofern ist der Ansatz dieses Projektes, Sandwich-Strukturen zu entwickeln, die vollständig bio-basiert sind, bei denen der Anteil an plastifiziertem Papier aber auf die für die Erfüllung der Funktionalität nötige Menge begrenzt wird. Soweit als möglich werden die Festigkeitseigenschaften und die Eigenschaften bezüglich Wärmedämmung durch konventionelle Papiere und Papierstrukturen erzielt. Die experimentellen und theoretischen, anwendungsbezogenen Grundlagen hierfür sollen im Rahmen dieses Projektes erarbeitet werden.

## 4 Lösungsweg

Ausgangspunkt für das Projekt sind industrielle Papiere und Papierhalbzeuge (Wellpappen und Wabenplatten) sowie industrielle Vulkanfaserprodukte gemäß dem Stand der Technik. Wie in Abbildung 2 dargestellt, werden aus den Komponenten im Labor- und Technikumsmaßstab Sandwichstrukturen hergestellt und sowohl die einzelnen Halbzeuge als auch die Sandwichstrukturen bezüglich der mechanischen Eigenschaften, der Wärmedämmung und der Barriereigenschaften charakterisiert.



**Abbildung 2: Struktur des Projektes**

Die Lösungen basieren vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen bzw. auf Altpapier und bieten funktionale Eigenschaften für hochwertige Verpackungen (z. B. hohe mechanische Festigkeit, Wasserbeständigkeit, Öl-, Fett und Sauerstoffbarrieren, ...). Besonderes Augenmerk soll weiterhin auf der Wärmedämmung liegen, so dass z. B. Tiefkühlprodukte ohne Unterbrechung der Kühlkette von einem Verteilzentrum zum Endverbraucher gebracht werden könnten (z. B. mit Drohnen oder natürlich auch durch Einkäufe von Privatpersonen im Supermarkt). Durch systematische Versuchsreihen mit im Rahmen des Projektes definiert hergestellten Proben werden Daten gewonnen, um die relevanten Eigenschaften der Verpackung zu modellieren, wobei auf bestehende Modellierungsansätze für die mechanischen Eigenschaften und die Barriereigenschaften zurückgegriffen werden kann. Die Erkenntnisse aus der Modellierung werden nicht nur zum tieferen Verständnis beitragen und zu einer

Optimierung des Sandwichaufbaus, sondern auch den Unternehmen helfen, mit ihren jeweiligen spezifischen Produktdaten neue Verpackungslösungen zu entwickeln.

Parallel zu den Untersuchungen mit Industripapieren und Halbzeugen gemäß dem aktuellen Stand der Technik wird insbesondere der in Vorarbeiten neu entwickelte Prozess zur Herstellung von plastifizierter Cellulose genutzt, um maßgeschneiderte plastifizierte Papiere zu produzieren. Als Ausgangsmaterial hierfür können maßgeschneidert hergestellte Rohpapiere eingesetzt werden. Diese werden ebenfalls charakterisiert und die Eigenschaften in den Modellen berücksichtigt. Die plastifizierten Papiere sollen sowohl als einzelne Schicht (z. B. als wasserfeste Außenlage) als auch als Kernstruktur (Wellen- oder Wabenstruktur) erprobt werden, um optimale Konfigurationen für den Sandwichaufbau zu finden. Diese Untersuchungen finden im Labormaßstab statt, zur Herstellung von Demonstratoren ggf. auch im Technikumsmaßstab.

Begleitend dazu finden Arbeiten statt, um die Nachhaltigkeit (insbesondere im Sinne von Rezyklierbarkeit oder Kompostierbarkeit) und Wirtschaftlichkeit der Lösungen systematisch zu bewerten.

## **5 Versuchsdurchführung und Auswertung der Ergebnisse**

In den folgenden Unterkapiteln wird die Versuchsdurchführung innerhalb der einzelnen Arbeitspakete beschrieben, zudem werden die erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

### **5.1 Rohstoffe, Vorbehandlung und Papierherstellung**

Als Ausgangsmaterial für die spätere ACC-Herstellung wird Papier genutzt. Im Folgenden werden die verwendeten Rohstoffe benannt und die Vorgehensweise bei der Papierherstellung sowie ggf. einem vorgelagerten Mahlprozess beschrieben.

#### **5.1.1 Rohstoffe für die Papierherstellung**

Es wurden verschiedene cellulosehaltige Natur- und Synthesefasern genutzt, um die Auswirkung unterschiedlicher Rohstoffe auf die Eigenschaften von ACC zu untersuchen. Der Fokus lag dabei auf der Untersuchung gebräuchlicher Zellstoffe, die auch für die Papierherstellung verwendet werden. Im Gegensatz zu beispielsweise Baumwoll-Linters, welche für die Herstellung von Vulkanfaser genutzt werden, sind Zellstoffe günstiger. Um mit anderen Verpackungsmaterialien konkurrieren zu können, ist der Preis ein entscheidender Faktor. Zudem wurden Chemiezellstoff untersucht. Im Vergleich zu den Zellstoffen weisen beide Materialien sowie auch Baumwoll-Linters einen höheren Cellulosegehalt auf und es sind kaum andere Substanzen, wie Hemicellulose oder Lignin vorhanden. Im Folgenden sind die verwendeten Ausgangsmaterialien aufgeführt:

- Northern Bleached Softwood Kraft (NBSK) von Mercer Pulp Zellstoff Stendal (Sulfatverfahren)
- Eukalyptus (aus Portugal)
- Chemiezellstoff (Dissolving Pulp Viskosität 432)
- Lyozell

#### **5.1.2 Vorbehandlung durch Mahlen**

Eines der gebräuchlichsten Verfahren zu Vorbehandlung von Zellstoffen ist das Mahlen. Der positive Einfluss des Mahlens von Zellstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Papier ist bekannt. Die erhöhte Fibrillierung der Fasern führt zu einer größeren Faseroberfläche, was wiederum die Kontaktfläche zwischen den Fasern im Papiergefüge vergrößert und die Verbundfestigkeit erhöht. Im Gegensatz zu Papier findet die Übertragung von Kräften bei ACC nicht nur an den Faser-Faser-Bindungen statt. Stattdessen nimmt die Matrix ebenfalls Kräfte auf und leitet diese in die Fasern ein. Inwieweit dennoch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von ACC durch eine vorgelagerte Mahlung der eingesetzten Rohstoffe möglich ist, wurde noch nicht hinreichend untersucht. Im Rahmen des Projektes werden daher Untersuchungen zum Einfluss der Mahlung auf die Eigenschaften von ACC durchgeführt.

Die Mahlung der Zellstoffe erfolgte an zwei verschiedenen Geräten. Zum einen wurden Versuche im Labormaßstab an einem Laborrefiner der Firma Voith mit der Bezeichnung LR40 durchgeführt. Hier können bis zu 2 kg otro auf einmal behandelt werden. Dabei ist es möglich, die eingebrachte Mahlergie einzustellen und nach definierten

Energieeinträgen Materialproben zu entnehmen. Somit können in einem Mahldurchgang Mahlkurven erstellt werden und der Einfluss der Mahlung präzise bestimmt werden.

- Mahlgarnitur: 3-1,6-60
- Specific Edge Load: 0,7 J/m
- Eingebrachte Mahlenergie: zwischen 0 und 200 kWh/t

Für die Herstellung von Papier an der Papiermaschine werden größere Mengen Zellstoff von mindestens 15 kg benötigt. Die Bereitstellung solcher Mengen ist mit dem beschriebenen Laborrefiner extrem aufwendig. Anstelle des Laborrefiners wurde daher ein Voith-Flachkegelrefiner Typ 1R mit Schrägbemessung (30°) genutzt. Dieser ist in die Pilotanlagen integriert, sodass der Zellstoff nach der Mahlung direkt zu Papier weiterverarbeitet werden kann. Bei der Mahlung im Technikumsmaßstab wurden folgende Parameter genutzt:

- Mahldauer: 45 min
- Eingebrachte Mahlleistung: 250 kWh/t

### **5.1.3 Papierherstellung**

Die Papierherstellung erfolgte anschließend mit 3 Methoden, die alle verschiedene Vorteile bieten und im Folgenden näher beschrieben werden:

- Laborblattbildung nach Rapid Köthen EN ISO 5269-2:2004
- Papierherstellung am Dynamischen Blattbildner
- Papierherstellung an einer Papiermaschine

#### ***5.1.3.1 Laborblattbildung nach Rapid Köthen***

Die Herstellung der Laborblätter wurde in Anlehnung an EN ISO 5269-2:2004 nach der Rapid-Köthen Methode durchgeführt. Die Methode eignet sich zur Herstellung isotroper Blätter mit einem Durchmesser von 20 cm. Vorteile des Verfahrens sind unter anderem der geringe zeitliche Aufwand bei der Blattbildung sowie der geringe Materialeinsatz. Somit können verschiedene Einflussparameter bei vertretbarem Aufwand untersucht werden.

Bei der Rapid-Köthen Methode liegt ein Sieb, auf dem das Faservlies gebildet wird, waagrecht auf einem Stützgitter. Darauf steht ein Zylinder, in welchen die Suspension gegeben und mit Frischwasser verdünnt wird. Anschließend wird das Wasser nach unten durch das Sieb abgeführt, wobei die Fasern auf dem Sieb liegen bleiben und eine Faserplatte bilden. Nachdem das überschüssige Wasser abgeführt ist, kann der Zylinder weggeklappt werden, um das noch nasse Blatt zu entnehmen. Um eine Beschädigung des Blattes bei der Entnahme zu vermeiden, wird ein Trägerkarton auf das Blatt gelegt und mit einer Gautschrolle manuell angepresst. Anschließend wird das Sieb entnommen, umgedreht und mit der Kante auf eine Gummimatte geschlagen. Dadurch löst sich das Blatt mitsamt Gautschkarton vom Sieb. Auf die verbliebene freie Seite des Blattes wird ein Deckblatt gelegt, dann wird es für  $t = 10$  min in einen Vakuum-Blatttrockner bei einem Druck von ca. 5 bar getrocknet. Nach Ablauf der Zeit wird das Papier von Gautschkarton

und Deckblatt getrennt und gewogen. Stimmt das Gewicht des Blattes nicht mit dem Sollwert überein, wird die Menge an Suspension angepasst, um die gewünschte Grammatur zu erhalten.

Die Blattbildung erfolgte an einem Blattbildner der Firma Xell (Abbildung 3). Als Einstellung wurde ein automatischer Betrieb mit Frischwasser ausgewählt, bei dem die Schritte Füllung, Verwirbelung, Beruhigung, Entwässerung und Drainage nach Betätigung des Startknopfes automatisch nacheinander ausgeführt werden.



**Abbildung 3: Blattbildner der Firma Xell**

### **5.1.3.2 Dynamischer Blattbildner**

Zur Herstellung faserorientierter Blätter steht der Forschungseinrichtung 2 in Gernsbach ein dynamischer Blattbildner, inklusive Presse und Trockner der Firma SUMET zur Verfügung.

Beim Dynamischen Blattbildner steht das Sieb senkrecht in einer Trommel, die rotiert. Die Stoffsuspension befindet sich in einem separaten Behälter und wird durch eine Düse zum Sieb gepumpt. Die Düse fährt während des Pumpvorganges vertikal die gesamte Höhe des Siebs ab, damit gleichmäßiger Auftrag der Stoffsuspension über die komplette Fläche des Siebs erfolgt.

Das bewegte Sieb und ein Aufsprühen des Stofffasergemisches simulieren die Bedingungen bei der Papierherstellung mit einer Papiermaschine. Die Fasern werden beim Auftreffen auf das Sieb ‚mitgerissen‘. Dadurch orientieren sie bis zu einem gewissen Grad in Bewegungsrichtung, was der Maschinenrichtung einer Papiermaschine entspricht. Die wichtigsten Variablen, die die Orientierung beeinflussen sind (Standardeinstellungen in Klammern dahinter):

- Drehzahl der Trommel (1000 U-1)
- Düsendruck (1,2 bar)
- Düsengröße (Nr 2)
- Anstellwinkel der Düse (auf der Skala ,0‘)



**Abbildung 4: SUMET-Dynamischer Blattbildner, Draufsicht auf Trommel, Düse heruntergefahren**

Das Faservlies wird vom Sieb auf einen Gautschkarton übertragen und kann mit einer Nip-Pressen zwischen zwei Gautschkartons entwässert und verdichtet werden. Die Geschwindigkeit der Presse ist nicht variabel. Der Anpressdruck lässt sich dagegen variieren. Über das gesamte Projekt hinweg wurde derselbe Druck von 1,5 bar verwendet, soweit bei der Versuchsbeschreibung im Bericht nicht ausdrücklich anders erwähnt.



**Abbildung 5: SUMET-Pressen mit gerade durchlaufendem Blatt zwischen Gautschkartons**

Nach dem Gautschen wird das Papier getrocknet. Dazu wird das Faservlies mit samt des Gautschkartons in den Trockner eingelegt. Die Temperatur ist variabel und wurde auf 105 °C eingestellt.



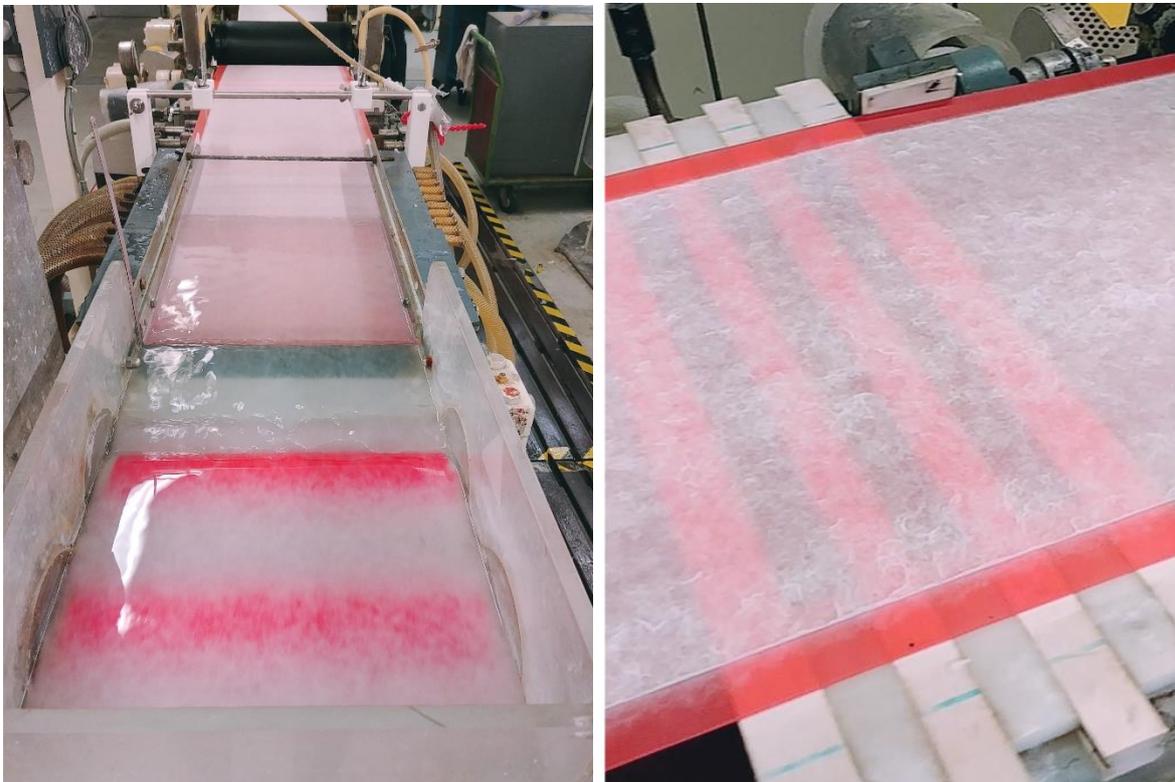
**Abbildung 6: SUMET-Trockner**

Es resultieren Blätter in einem Format von ca. 25 x 90 cm. Die Randbereiche von ca. 5 cm der langen Seiten und ca. 10 cm der kurzen Seiten werden verworfen.

Die Qualität der Blätter hinsichtlich Formation, Dicke und Faserorientierung ist nicht optimal. So lässt sich ein Gradient der Dicke innerhalb eines Blattes verzeichnen und auch die Faserorientierung ist nicht überall einheitlich. Angesichts der Tatsache, dass die hergestellten Blätter gewisse Gradienten aufweisen, wurden Proben für die Charakterisierung immer aus derselben, einer geeigneten Stelle mit passender Grammat, herausgeschnitten.

### ***5.1.3.3 Kontinuierliche Papierherstellung an einer Papiermaschine***

An einer Pilot-Papiermaschine wurden zudem unter industrieähnlichen Bedingungen 30 cm breite Papierbahnen hergestellt. Die Anlage verfügt über einen Lochwalzen Stoffauflauf, ein Langsieb mit zwei Vakuumsaugern und eine Pressenpartie mit zwei befilzten Pressnipps.



**Abbildung 7: Stoffauflauf mit Siebpartie sowie Detailbild Papierbahn über einem Vakuumsauger der Pilot-Papiermaschine**



**Abbildung 8: Trockenpartie mit Trockenzylindern sowie Glättwerk und Aufwicklung der Pilot-Papiermaschine**

Die Trocknung des Papiers erfolgt mittels sieben elektrisch beheizter Trockenzylinder. Diese werden einzeln mit Schrittmotoren angetrieben, wodurch ein exakter Geschwindigkeitsgradient und damit eine definierte Bahndehnung zwischen den Trockenzylindern eingestellt werden kann. Der Arbeitspunkt der Anlage liegt für die hier untersuchten Papiere bei 8 m/min. Die beschnittene Bahnbreite beträgt 25 cm. Eine Aufwickleinheit wickelt die getrocknete Papierbahn auf eine Hülse. Intermittierend wird die Papierrolle als Tambour entnommen. Das aufgewickelte Papier wird in der Regel mittels verschiedener Verfahren geprüft und ggf. anschließend weiterverarbeitet.

### 5.1.4 Übersicht hergestellte Blätter

Im Rahmen des Projektes wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Papiere hergestellt, zu ACC umgewandelt und anschließend charakterisiert. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die hergestellten Proben.

**Tabelle 2: Übersicht der hergestellten Papiere und ACC**

Bezeichnung	Rohstoffe	Mahl- energie in kWh/t	SR	Papier- herstellung	Grammatur in g/m <sup>2</sup>	ACC- Herstellung
Standard- Papier	NBSK/Euca (70/30 %)	200	23	Papier- maschine	70	Labor- maßstab
Standard-ACC	NBSK/Euca (70/30 %)	200	-	Papier- maschine	70	Labor- maßstab
Papier-RK0	NBSK	0	12,5	Rapid- Köthen	100	Labor- maßstab
ACC-RK0	NBSK	0	-	Rapid- Köthen	100	Labor- maßstab
Papier-RK200	NBSK	200	25	Rapid- Köthen	100	Labor- maßstab
ACC-RK200	NBSK	200	-	Rapid- Köthen	100	Labor- maßstab
Papier- Euka/DP	Euka und DP in veränderlichen Anteilen	50-210	16- 34	DSF	70	Labor- maßstab
ACC-Euka/DP	Euka und DP in veränderlichen Anteilen	-	-	-	70	Labor- maßstab
Papier- NBSK/DP	NBSK und DP in veränderlichen Anteilen	50-210	14- 29	DSF	70	Labor- maßstab
ACC- NBSK/DP	NBSK und DP in veränderlichen Anteilen	-	-		70	Labor- maßstab

## 5.2 Arbeitspaket 1: Prozesstechnik zur ACC Herstellung

Die hergestellten Papiere werden anschließend zu ACC weiterverarbeitet. Die Herstellung erfolgte im Tauchverfahren im Labormaßstab. Zudem wurde eine Papiermaschine so umgebaut, dass eine kontinuierliche ACC-Herstellung ermöglicht wird. Im Folgenden wird die Vorgehensweise bei der ACC-Herstellung im Labormaßstab und bei der Entwicklung eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens beschrieben.

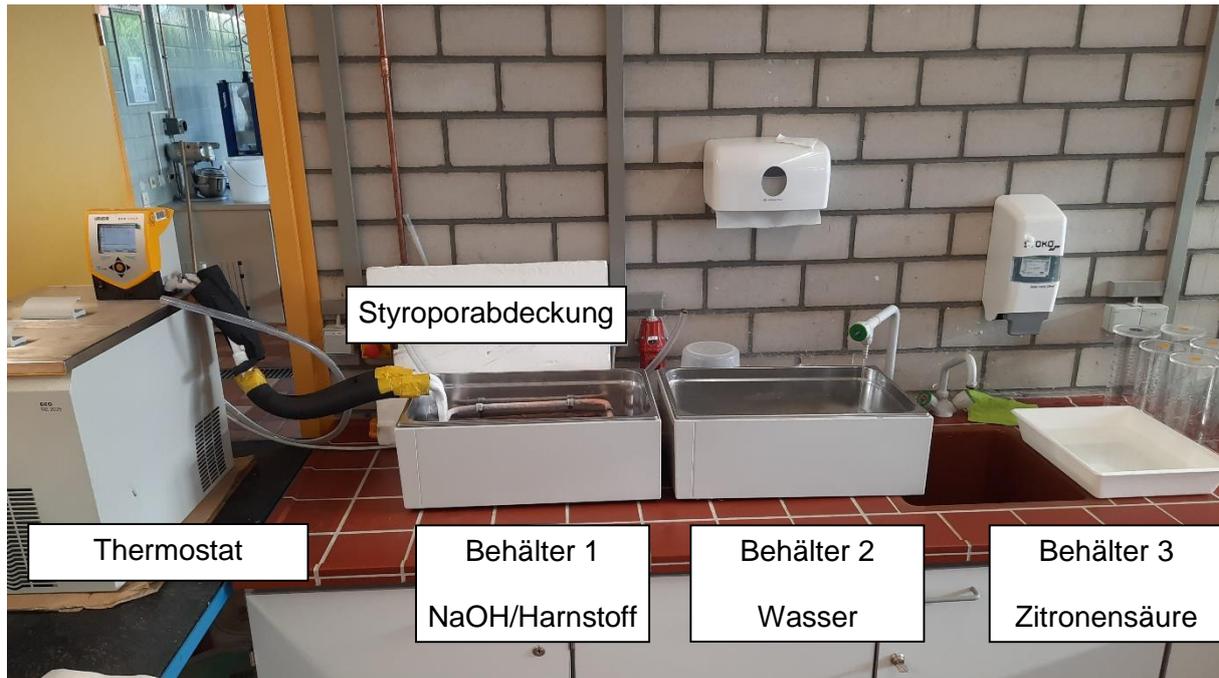
### 5.2.1 Manuelle ACC-Herstellung im Tauchverfahren

Innerhalb des Projektes wurde sämtliches ACC-Material für die Charakterisierung und für die Herstellung von Sandwichstrukturen sowie Demonstratoren im Labormaßstab hergestellt. Dieser Schritt war notwendig, weil sich die Umbaumaßnahmen an der Papiermaschine wegen Auswirkungen der Corona-Pandemie stark verzögerten und der Abschluss der Arbeiten nicht klar terminiert werden konnte.

Die folgende Aufstellung und die Bilder beschreiben die Vorgehensweise, nach der die Umwandlung zu ACC durchgeführt wurde und stellt die Standard-Methode dar. Wurde von diesem Standard abgewichen, wird das an entsprechender Stelle genannt. Der Labormaßstab ist für Blätter bis zu einer Größe von ca. DIN C4 geeignet. Auch die Blätter, die am Rapid-Köthen hergestellt und zu ACC umgeformt wurden, wurden auf diese Weise behandelt; die Blätter, die am Dynamischen Blattbildner hergestellt wurden, ebenso. Um den Faktor ‚Mensch‘ zu minimieren, wurde die Umwandlung zu ACC immer von derselben Person durchgeführt.

#### **5.2.1.1 Benötigte Utensilien:**

1. PSA
  - Geeignete Handschuhe (z.B. Einmalhandschuhe)
  - Schutzbrille
  - Schutzkleidung (z.B. Laborkittel)
2. Teil Behandlung
  - Thermostat mit externer Zirkulation, Kühlbereich bis mindestens -20°C
  - 1 isolierter Behälter ausreichender Größe
  - 2 Behälter ausreichender Größe
  - Geeigneter Wärmetauscher für Behälter 1, angeschlossen an Thermostat
  - 2 – 3 Liter gekühlte Behandlungslösung (7% NaOH, 12% Harnstoff) für Behälter 1
  - Thermometer
  - Laufendes Leitungswasser für Behälter 2
  - 2-3 Liter 10%ige Zitronensäurelösung für Behälter 3
3. Teil Trocknung
  - Gautschkartons
  - SUMET Presse
  - SUMET Trockner



**Abbildung 9: Versuchsaufbau zur ACC-Herstellung im Labormaßstab**

In Behälter 1 befindet sich das Lösungsmittelgemisch, eine wässrige Lösung bestehend aus 7% Natronlauge und 12% Harnstoff. Über dem Thermostat zirkuliert das Kühlmittel durch den Wärmetauscher in Behälter 1, das auf ungefähr  $-20^{\circ}\text{C}$  temperiert ist. Die genau eingestellte Temperatur ist abhängig von den Faktoren, die Energie in die Lösung einbringen wie die Raumtemperatur und die Masse an Proben, die behandelt wird, pro Zeit. Behälter 1 und 2 sind in unserem Fall isolierte Gefäße. Um die Betriebstemperatur halten zu können, muss Behälter 1 isoliert sein, um so wenig Energieeintrag wie möglich aus der Umgebung der Lösung zuzuführen. Es ist penibel durch Überprüfung der Temperatur im Behandlungsbad darauf zu achten, dass die Behandlungslösung seine Betriebstemperatur von  $-12^{\circ}\text{C}$  nicht überschreitet. Bei Bedarf muss auf das Erreichen der Betriebstemperatur gewartet werden. Für diesen Fall ist es ratsam, den Behälter mit der Styroporabdeckung zu verschließen, um das System noch besser zu isolieren. Die Kühlflüssigkeit und die Behandlungsflüssigkeit kann bei Nichtgebrauch bei  $-18^{\circ}\text{C}$  in der Tiefkühltruhe aufbewahrt werden. Das verringert die Abkühlzeit bei Inbetriebnahme immens. Weiterer Vorteil dabei ist, dass die Behandlungslösung tiefgekühlt länger haltbar ist.

### **5.2.1.2 Behandlung von Papier – Umformen zu ACC**

Durch die Lösung in Behälter 1 wird nun das Papier von links eingetaucht, nach rechts durchgezogen und auf der rechten Seite herausgezogen. Das sollte innerhalb von 2 Sekunden passieren. Mit etwas Übung kann man auf diese Art eine gleichmäßige Behandlungsdauer auf dem Papier erreichen und simuliert damit eine kontinuierliche Behandlung. Man kann beobachten, dass das Papier seine Erscheinungsform ändert. Es sieht so aus, als ob es durchnässt wird, es wird transparenter und ist im nassen Zustand

stabiler als Papier. Das sind eindeutige Zeichen dafür, dass die Behandlung erfolgreich war.

Würde das Papier weiß bleiben und nicht von der Behandlungslösung durchtränkt werden, so findet, wenn überhaupt, lediglich eine Reaktion an der Oberfläche statt. Die Oberfläche ist dann so dicht, oder verschießt sich bei Berührung mit der Behandlungslösung, dass die Lösung nicht in tiefere Schichten eindringen kann. Man hat diesen Effekt häufig bei Papieren mit hoher spezifischer Dichte, die entweder durch hohe Mahlung, oder starkes Pressen entsteht. Hieraus würde ein nicht vollständig behandeltes Papier resultieren. Nicht behandelbar sind auch Papiere, die z.B. geleimt sind. Hier kann die Behandlungsflüssigkeit durch die versiegelte Oberfläche erst gar nicht zum Papier vordringen.

Auf den beiden folgenden Bildern ist der Effekt einer gelungenen Behandlung gut zu erkennen: beim Herausziehen hat das Papier einen durchsichtigen Schein, als ob es nass oder fettig wäre. Würde das Papier durch reines Wasser gezogen werden, würde es zerfallen, es wäre nicht nassfest.



**Abbildung 10: Blatt wird von links eingetaucht, durch die Lösung gezogen und auf der rechten Seite herausgezogen**

Zwischen Behandlung und Stoppen der Reaktion ist darauf zu achten, dass so wenig Zeit wie möglich verstreicht. Sobald das Blatt aus der Behandlungsflüssigkeit herausgenommen wird, steigt die Temperatur der anhaftenden restlichen Flüssigkeit auf dem Blatt an. Dieser Effekt ist so gering wie möglich zu halten. Anderenfalls kann man beobachten, dass das Blatt in der Regel seine Nassfestigkeit verliert, es schmilzt regelrecht in der Hand und zerfällt in einzelne Fasern. Oberhalb der Betriebstemperatur lässt Natronlauge und Wasser Zellulosefasern quellen. Durch die niedrige Temperatur

um den Gefrierpunkt ist die Aktivität von freien Wassermolekülen sehr stark herabgesetzt, sodass der Effekt des Quellens unterdrückt wird. Die Wassermoleküle sind kurz vor dem Gefrieren in ihrer Bewegungsfreiheit sehr stark eingegrenzt. Die Zellulosefasern lösen sich in dieser Lösung oberflächlich lediglich an, ohne dabei den Faserverbund zu verlieren und zu zerfallen. Erst bei Erhöhung der Temperatur steigt die Aktivität von freien Wassermolekülen wieder an, sie werden beweglicher und können sich zwischen die Fasern schieben und dabei die Van-der-Waals-Bindungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die ein Blattgefüge zusammenhalten, damit zerstören. Das Blatt zerfällt in Fasern.

#### **5.2.1.1 Neutralisieren des Lösungsmittels**

In Behälter 2 befindet sich das erste Washwasser (Leitungswasser). In dieses Wasser wird das behandelte Blatt sofort nach der Behandlung für ca. 1 Minute gelegt. Dabei stoppt die Reaktion der Behandlung augenblicklich, die angelöste Zellulose rekristallisiert. Bei der Behandlung mehrerer Blätter hintereinander kann es sinnvoll sein, das Wasser in Behälter 2 kontinuierlich mit frischem Wasser zu erneuern.



**Abbildung 11: Reaktion wird in Wasserbad gestoppt; anschließend wird das behandelte Blatt zum Neutralisieren im Zitronensäurebad gelegt**

Anschließend wird das Blatt in Behälter 3 gelegt. Dort befindet sich 10%ige Zitronensäure. Es wäre auch möglich, die Lauge mit viel Wasser auszuwaschen. Da es sich bei Natronlauge um eine starke Base handelt, braucht es lange und damit auch viel Wasser bis die Lauge abgewaschen ist. Reste von Natronlauge lassen Papier unter Hitzeeinwirkung künstlich altern. Das Papier verfärbt sich gelblich bis braun und wird spröde. Um alle bei der Umformung zu ACC erzielten Festigkeitswerte zu erhalten, ist es damit unumgänglich, dass die Lauge komplett ausgewaschen, oder neutralisiert wird.

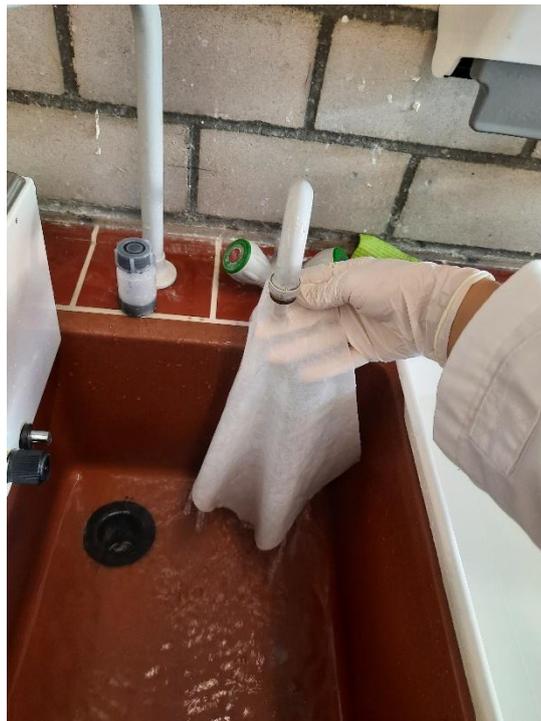
In wässriger Lösung dissoziiert Natronlauge nahezu komplett:



Selbst nach dem ersten Wässern in Behälter 2 ist die anhaftende Lösung, die auf dem Papier haftet, aufgrund der hohen Dissoziation der Natronlauge noch sehr alkalisch. Schneller geht ein Neutralisieren mit einer Säure. Im vorliegenden Projekt wurde Zitronensäure verwendet. Zitronensäure bietet einige Vorteile: sie ist günstig, ist eine mehrprotonige Säure, bietet deshalb eine gewisse Pufferwirkung und lässt sich als schwache Säure leicht mit Wasser abwaschen. Ein weiterer sehr wichtiger Punkt ist, dass Zitronensäure in der Lebensmittelindustrie als Zusatz unter der E-Nummer 330 zugelassen ist. Somit wären verbleibende Spuren von Zitronensäure kein Ausschlusskriterium, falls ACC z.B. als Verpackung mit Lebensmitteln in Berührung käme. Die in wässriger Lösung freiwerdenden Protonen der Zitronensäure neutralisiert die  $\text{OH}^-$ -Ionen.

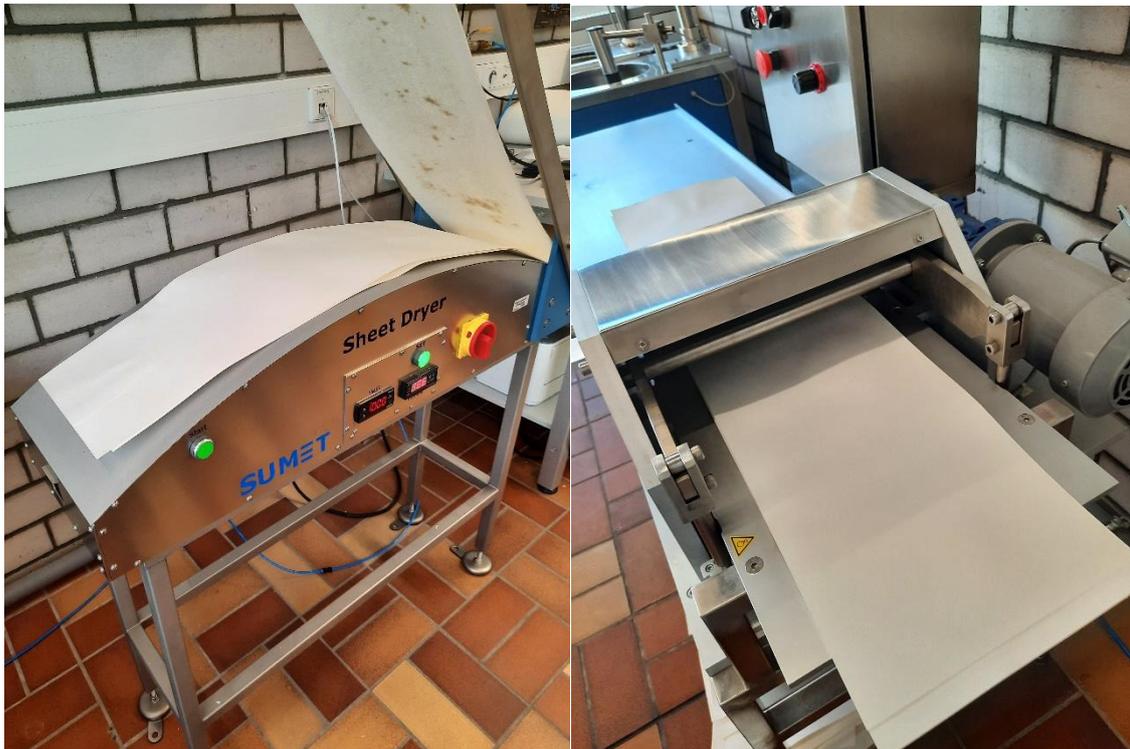


Nach Neutralisieren der Lauge in Zitronensäure wird das behandelte Blatt mit frischem Wasser unter dem Wasserhahn abgewaschen, um die Zitronensäure zu entfernen.



**Abbildung 12: Abwaschen der Zitronensäure**

Das nasse Blatt wird zwischen zwei Gautschkartons gelegt. Es passen zwei DIN A4 Blätter gleichzeitig zwischen die Gautschkartons. In der SUMET-Pressen werden die Blätter nun zwischen den Gautschkartons entwässert und anschließend im SUMET-Trockner bei 105°C getrocknet.



**Abbildung 13: Pressen in der SUMET-Pressen und Einlegen in den SUMET-Trockner**

Die Trockenzeit ist abhängig vom Flächengewicht. Nach der Trockenzeit werden die Gaultschkartons aus dem Trockner genommen und die trockenen Blätter sind fertig, um eventuell zugeschnitten zu werden. Für die Prüfung von Festigkeiten werden die Blätter klimatisiert (rF 50%, 23 °C).

## **5.2.2 Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur ACC**

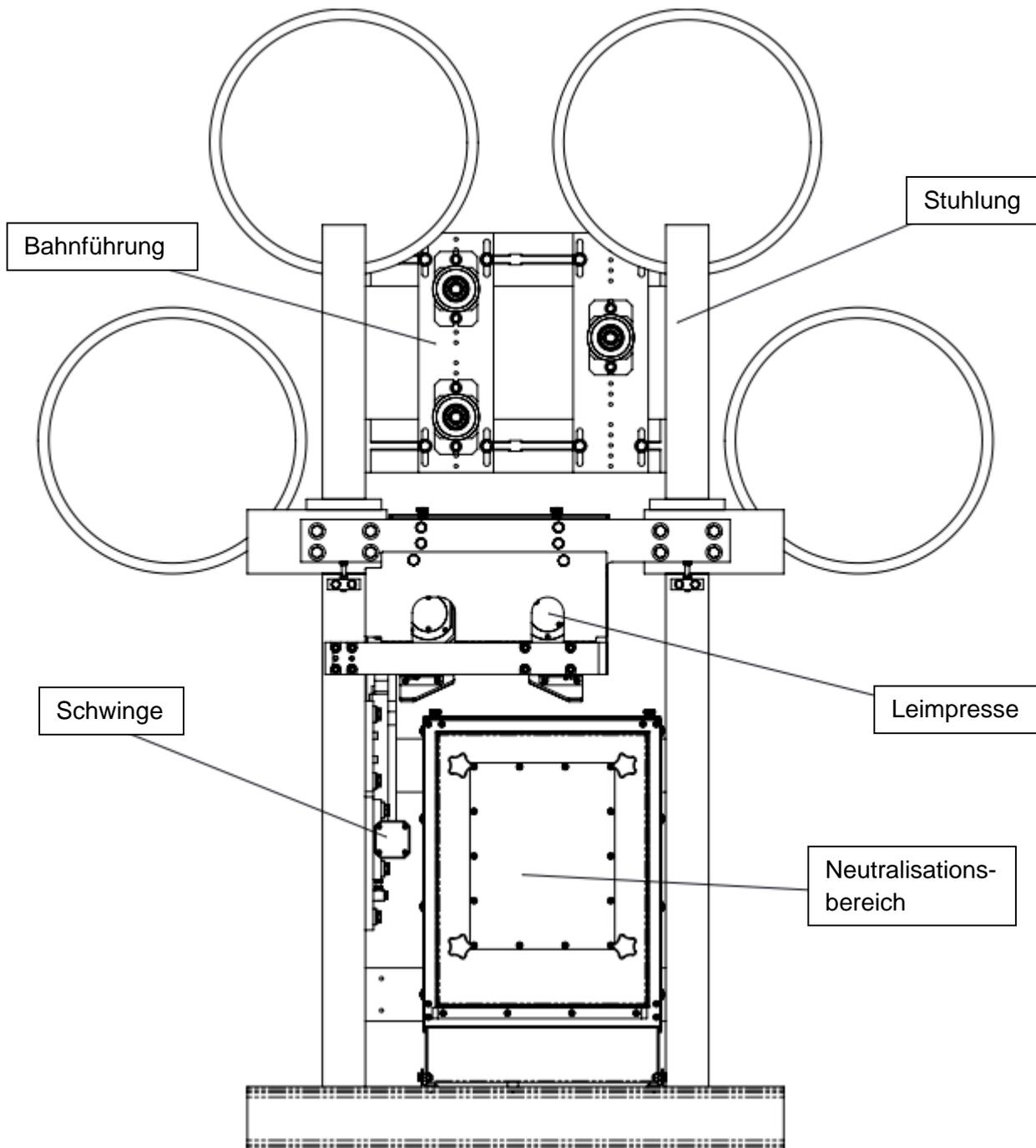
### **Herstellung**

Die Herstellung von ACC mit NaOH/Harnstoff erfolgt bisher üblicherweise manuell im Labormaßstab. Um eine großtechnische Fertigung zu realisieren, werden jedoch kontinuierliche Herstellungsverfahren benötigt. Im Rahmen des WoodWisdom-NET Projektes COMPAC [1] wurde ein solches Herstellungsverfahren getestet. Dabei wird eine Papierbahn durch eine Leimpresse gefördert, in deren Sumpf sich das Natronlauge/Harnstoff-Lösungsmittelsystem befindet. Da der Umwandlungsprozess gemäß verschiedener Untersuchungen idealerweise bei  $-12,5^{\circ}\text{C}$  stattfindet, werden die Chemikalien vorab gekühlt. Nach dem Tränken der Papierbahn wird das Lösungsmittel in einem Neutralisationsbad ausgewaschen und der Umwandlungsprozess von Papier zu ACC damit abgeschlossen.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen, wurde das Verfahren überarbeitet und ergänzt, um kommerzielle und eigens hergestellte Papierbahnen in einem kontinuierlichen Prozess zu ACC weiterzuverarbeiten. Die im Rahmen dieses Projektes neu konstruierte Pilot-Imprägnieranlage wird in eine bereits vorhandene Papiermaschine am Institut integriert. Dadurch können verschiedene relevante Komponenten, wie die Bahnführung, Trocknung und Aufwicklung übernommen werden. Zudem kann untersucht werden, ob die Umrüstung einer konventionellen Papiermaschine zur Herstellung von ACC möglich ist.

Der Umbau einer komplexen Anlage ist mit vielen Detailfragen bspw. betreffend der mechanischen Stabilität der Stuhlung, der Führung von Versorgungsleitungen und der Einbindung in das Antriebskonzept verbunden. Eine Thematisierung aller Teilaspekte im Bericht ist an dieser Stelle nicht möglich und wäre im Hinblick auf die Forschungsfrage nicht zielführend. Stattdessen werden im Folgenden die wichtigsten Phasen des Umbaus sowie die relevanten Funktionseinheiten beschrieben.

Um Platz für die Imprägnieranlage zu schaffen, wurde im ersten Schritt ein Trockenzylinder aus der Papiermaschine ausgebaut. Der dabei frei gewordene Platz definierte den verfügbaren Bauraum für die geplante Anlage. Die erforderlichen Komponenten für die Leimpresse, Bahnführung, Waschstrecke und das Gehäuse der Pilotanlage wurden mit eigenen Mitteln konstruiert, gefertigt und eingebaut. In Abbildung 14 ist eine technische Zeichnung der Anlage dargestellt.



**Abbildung 14: Technische Darstellung der modifizierten Papiermaschine**

Die Leimpresse besteht aus 2 Walzen mit einem Durchmesser von jeweils 214 mm. Eine Walze ist fest gelagert, die andere an einer Schwinge befestigt. Über einen Balk kann die Position der Schwinge eingestellt werden. Wird der Balk mit Druckluft gefüllt, werden die Walzen der Leimpresse zusammengeführt und eine Linienlast wird aufgebracht. Beide Walzen werden jeweils mit einem Schrittmotor vom Typ Nema 34 angetrieben.

Im Sumpf der Leimpresse erfolgt der Umwandlungsprozess und das Lösungsmittel wird zugeführt. Dieses wird vor Beginn des Versuchs in einer Tiefkühltruhe auf  $-12,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  herunter

gekühlt und während des Versuchs mit einer Schlauchpumpe vom Vorratsbehälter zur Leimpresse gepumpt. Die Menge an benötigtem Lösungsmittel pro Zeiteinheit hängt von der Grammatur des Papiers sowie der Bahngeschwindigkeit ab. Eine Anpassung der Lösungsmittelmenge erfolgt durch Anpassung der Förderleistung der Schlauchpumpe. Dichtplatten an den Stirnseiten der Leimpresse verhindern ein unkontrolliertes Austreten des Lösungsmittels. Überschüssige Natronlauge wird aufgefangen und abgeführt und je nach Einstellung im Kreislauf geführt oder entsorgt.



**Abbildung 15: Umgebaute Leimpresse für die ACC- Herstellung, inklusive eines Wärmetauschers und einer Zuführung des Lösungsmittels**

Im Sumpf der Leimpresse werden Wärmetauscher eingebracht, um den Wärmeaustausch mit der Umgebung auszugleichen. Für die Realisierung des Kühlkreislaufes wurden die benötigten Komponenten eruiert und eine Recherche zu Anbietern durchgeführt. Ein Systemkühler der Firma ers Energie- & Kältetechnik GmbH mit vom Typ SC 4.0V 200 mit einer Kühlleistung von 4 KW Kühlleistung wurde bestellt, installiert und in Betrieb genommen.

Um das Lösungsmittelsystem auszuwaschen, wurde unterhalb der Leimpresse ein Neutralisationsbereich eingebaut. Dieser besteht aus einem spritzwassergeschützten Metallgehäuse, welches im vorderen Bereich mit einem abnehmbaren Deckel versehen ist. Der Deckel ist vorgesehen, damit der Neutralisationsbereich geöffnet werden kann, um die Papierbahn um die Umlenkwalzen zu führen. Über Kunststoffrohre wird Wasser von

beiden Seiten auf die Bahn gespritzt. Das Wasser und das Lösungsmittelgemisch werden im unteren Bereich der Neutralisationseinheit zusammengeführt und anschließend mit einer Pumpe abgepumpt.



**Abbildung 16: Waschstufe zur Neutralisation des Lösungsmittels**

Für die Trocknung der nassen ACC-Bahn ist gemäß Projektplan die Anschaffung einer IR-Trocknung vorgesehen. Während der Auslegung aller Komponenten wurde deutlich, dass die kommerziell erhältlichen IR-Trockner nicht optimal geeignet sind und ein Eigenbau vorteilhaft sein kann. Hierdurch ist eine optimale Anpassung an den vorhandenen Bauraum möglich, was eine effektivere Trocknung des ACCs ermöglicht. Deshalb wurde am 13.11.2020 eine Umwidmung von Mitteln beantragt, um einen Eigenbau zu ermöglichen, welcher am 14.12.2020 bewilligt wurde. Für den Eigenbau wurden:

- 2000-Watt Halogen Röhren,
- Verschaltungsbauteile (Halbleiterrelais zur Leistungsregelung) sowie
- Bauteile für den Rahmen verbaut.

In Abbildung 17 ist die Trockenpartie im eingebauten Zustand dargestellt. Die Gesamtleistung beträgt maximal 18 kW. Bei der Entwicklung wird insbesondere Wert daraufgelegt, dass eine flächenbezogen gleiche Heizleistung erzielt wird. Zudem soll durch stufenlose Regelbarkeit eine Anpassung der Heizleistung an unterschiedliche Materialien ermöglicht werden.



**Abbildung 17: Halogentrocknung aus Eigenfertigung zur Trocknung von Papier und ACC**

Um die zusätzliche Leistung für die Halogentrocknung bereitstellen zu können, wird ein neuer Schaltschrank benötigt. Dieser beinhaltet die Niederspannungsunterverteilung für die Trockenpartie einschließlich der Antriebstechnik sowie die komplette Leistungselektronik zur Steuerung der Heizleistung.

Im Rahmen der Umbaumaßnahmen sind immer wieder Verzögerungen aufgetreten. Insbesondere die Folgen der Corona Pandemie haben die Umbauarbeiten stark verzögert. Zeitweise musste der Betrieb an der Universität so eingeschränkt werden, dass nur ein

Mitarbeiter pro Raum arbeiten kann. Da viele Arbeiten aber nur mit mindestens 2 Personen möglich sind, kam es hier zu langen Stillstandszeiten. Zudem kam es zu Lieferengpässen, insbesondere bei den elektronischen Komponenten für den Schaltschrank. Die Verzögerungen haben dazu geführt, dass der Schaltschrank erst Mitte 2021 am Institut aufgebaut wurde. Eine Inbetriebnahme der Anlage war daher erst kurz vor Projektabschluss möglich. Die geplanten Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Prozessgrößen wie der Bahnspannung, der Reaktionszeit und –Temperatur konnten aufgrund der zeitlichen Verzögerungen nicht erfolgen. Es konnte jedoch die Funktionsfähigkeit der Anlage und aller neuer Komponenten erprobt und auf dieser Maschine kontinuierlich und in-line ACC hergestellt werden. Damit wurde eine wichtige Frage dieses Projektes, ob ACC auf konventionellen Papiermaschinen in-line mit entsprechenden Modifikationen hergestellt werden kann, positiv beantwortet.

### **5.3 Arbeitspaket 2: Prozesstechnik Papier – Mechanische Eigenschaften**

Vorversuche haben gezeigt, dass sich industriell hergestelltes Papier oft nicht zufriedenstellend zu ACC umzuwandeln lässt. Füllstoffe, Streichfarben, Leim und Barrierebeschichtungen behindern die Umwandlung zu ACC stark, verhindern diese meist sogar ganz. Daraus lässt sich schließen, dass der Einsatz von Altpapier für die Herstellung von ACC voraussichtlich nicht möglich ist. Ungebleichte Fasern zeigten im Vergleich zum gebleichten Pendant eine deutlich geringere Erhöhung der Festigkeitswerte. Offensichtlich behindert das noch vorhandene Lignin die Umwandlung. Die Umwandlung zu ACC erfolgt in einer wässrigen Lösung und die Hydrophilizität der Fasern scheint ausschlaggebend für die Umwandlung zu sein. Additive zur Erhöhung der Nassfestigkeit hingegen scheinen eine Umwandlung zu ACC nicht zu behindern. Das zeigen zahlreiche erfolgreiche Vorversuche mit Hygienepapieren wie Küchenrollen, Taschentüchern und Papier-Handtüchern.

Folgende Einflussfaktoren wurden gemäß Antrag eingehend untersucht:

- Rohstoffe,
- Faserlänge,
- Faserorientierung,
- Faservorbehandlung.

Ferner haben sich während der Durchführung der Arbeiten weitere Einflussparameter herauskristallisiert, die untersucht wurden:

- Dichte des Papiers (Mahlgrad, Pressenpartie),
- Behandlungszeit,
- Temperatur bei der Umwandlung zu ACC,
- Konzentration der Behandlungsflüssigkeit.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden jeweils die Eigenschaften der Rohpapiere mit denen der entsprechenden ACCs verglichen. Die im Rahmen des Projekts hergestellten Papierproben wurden einerseits am Rapid-Köthen (ohne

Faserorientierung), andererseits am Dynamischen Blattbildner der Firma SUMET (mit Faserorientierung) hergestellt. Für erste Tastversuche und um schnelle Ergebnisse zu erhalten und Trends festzustellen, wurden Versuchsblätter am Rapid-Köthen hergestellt. Vorteil ist hier die Menge an unterschiedlichen Proben, die in kurzer Zeit hergestellt werden können. Der Dynamische Blattbildner kann hingegen Blätter mit Faserorientierung herstellen, die damit eher denen eines industriell hergestellten Papiers entsprechen. Die Blätter sind größer, die Herstellung jedoch sehr zeitintensiv. Eine detaillierte Beschreibung der Blattbildung befindet sich Kapitel 5.1.3.

Um die Materialeigenschaften der Papiere und ACCs zu bestimmen und den Erfolg des Umwandlungsprozesses zu bewerten, wurden folgende Messungen vor und nach der ACC-Behandlung durchgeführt:

- SCT nach DIN 54518,
- Zugfestigkeit nach DIN 1924-2,
- Berstfestigkeit nach DIN 2758,
- Spezifische Dichte.

Die Wirkung der ACC-Behandlung lässt sich durch die Änderung der Festigkeitseigenschaften sehr gut bestätigen. Aber auch andere Größen wie die spezifische Dichte ändern sich. Die oben aufgeführten Größen wurden als Standardgrößen ausgewählt, um den Einfluss der ACC-Behandlung in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren zu bewerten.

Mit dem SCT (Short Span Compression Test) wird der sogenannte Stauchwiderstand bestimmt. Dieser stellt in der Papierproduktion eine weitverbreitete Messung für die Kompressibilität des Papiers dar. Die Messwerte zeigen an, bei welcher maximalen Kraft ein flacher Papierstreifen knickt, wenn dieser gestaucht wird.

Die Zugfestigkeit ist eine Kenngröße, die sehr häufig für die Charakterisierung von Werkstoffen unter anderem von Papier herangezogen wird. Hierbei wird das Material bis zum Versagen der Probe mit einer kontinuierlich steigenden Zugbelastung beaufschlagt. Die Zugfestigkeit entspricht der maximalen Zugkraft bezogen auf den ursprünglichen Probenquerschnitt. Die Industrie misst hauptsächlich trockenes Papier in Maschinenrichtung, da bei der Produktion die Festigkeit in dieser Richtung einerseits ausschlaggebend für einen zuverlässigen Herstellungsprozess ist (vermeiden von Bahnabrissen), andererseits das Endprodukt eine gewisse Reißfestigkeit aufweisen muss. Im Rahmen des Projektes wurde die Zugfestigkeit in Maschinen- und Querrichtung vor und nach der Behandlung gemessen.

Bei der Berstfestigkeit wird der Widerstand gemessen, den eine Papierprobe einer senkrecht wirkenden Kraft bis zum Bersten entgegensetzt. In der Papier- und Wellpappenproduktion hat diese Messgröße einen großen Stellenwert. Sie ist ein wichtiger Parameter für Stabilität bei Verpackungen.

Die spezifische Dichte wurde aus der Grammat und Probendicke berechnet. Es ist zu beobachten, dass die Dichte nach einer erfolgreichen ACC-Umwandlung ansteigt. Die

Dichte lässt sich aber auch durch andere Einflussparameter, wie das verwendete Trockenverfahren bei der Papierherstellung oder ein nachgelagertes Kalandrieren beeinflussen und ist somit kein alleiniger Nachweis für eine erfolgreiche ACC-Behandlung.

### **5.3.1 Einfluss der Faserart und Mahlung**

Unter dem Begriff Faserart versteht man im Kontext der Papierherstellung in der Regel die Herkunft der Fasern. Hierbei wird zwischen Laub- und Nadelholz unterschieden. Während Laubbäume relativ kurze Fasern von ca. 1 mm haben, haben Nadelbäume deutlich längere Fasern von teilweise 4 mm und mehr. Bei einem Aspektverhältnis von ca. 80 bei NBSK und ca. 50 bei Eukalyptus, sind die Laubbaumfasern nicht nur kürzer, sondern auch viel dünner.

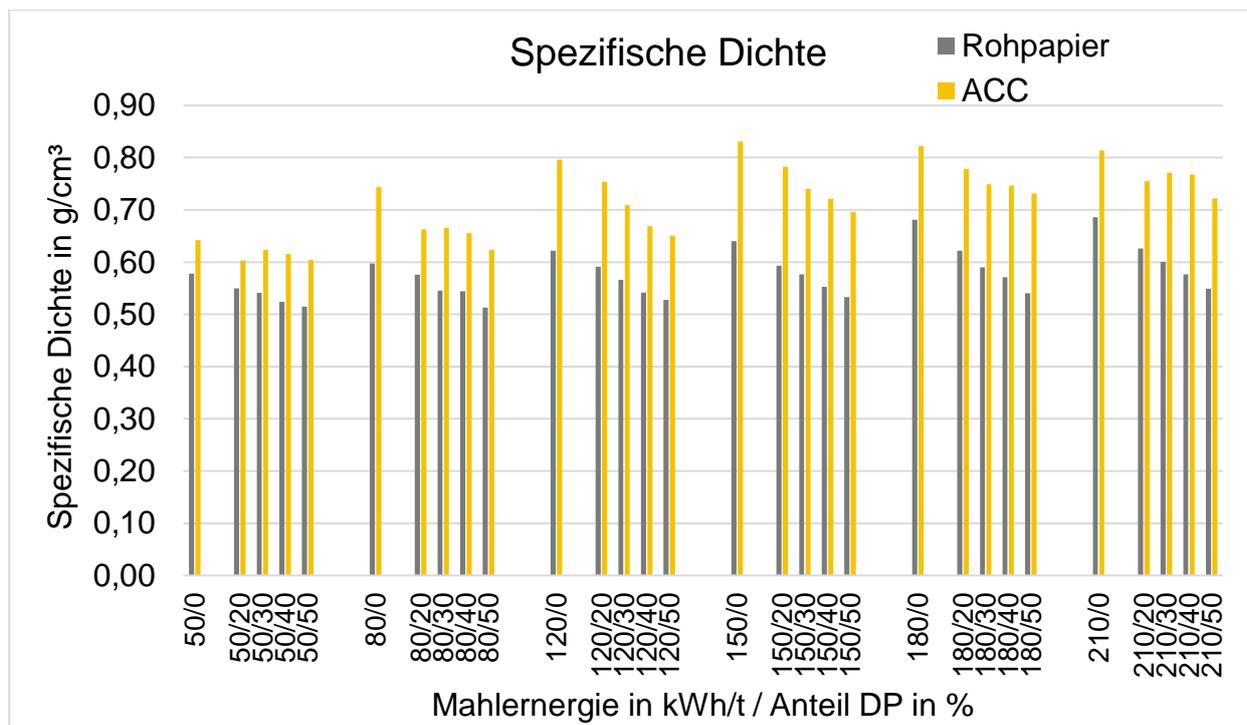
Untersucht wurden Rohstoffe, die in der Papierindustrie in großen Mengen bereits Anwendung finden und deren Verfügbarkeit gewährleistet ist. Dazu gehören gemischter Langfaserzellstoff als NBSK (Nordic Bleached Softwood Kraftpulp), Eukalyptus Sulfatzellstoff und Chemiezellstoffe (engl. Dissolving Pulp, auch DP).

Ein untersuchter Ansatz ist zudem die Kombination aus Chemiezellstoff und Eukalyptus- bzw. NBSK-Zellstoff. Der Chemiezellstoff soll als Ausgangsmaterial für die Matrixbildung dienen. Aufgrund des hohen Cellulose-Anteils wird davon ausgegangen, dass das Material schnell gelöst wird. Eukalyptus- bzw. NBSK-Zellstoff soll als Verstärkungselement dienen. Diese weisen neben Cellulose auch geringe Bestandteile von Hemicellulose auf und sind nicht nur länger, sondern auch dicker als Chemiezellstoff. Daher wird davon ausgegangen, dass die Lösung von Cellulose langsamer erfolgt als bei Chemiezellstoff und die Faserstruktur als Verstärkungselement erhalten bleibt. Zudem wird durch die Beigabe insbesondere von Langfasern die spezifische Dichte herabgesetzt. Das Blattgefüge ist somit durchlässig für die ACC-Lösung und die Umwandlung findet im ganzen Blattgefüge statt. Damit ist eine maximale Steigerung an Festigkeiten gewährleistet.

#### ***5.3.1.1 Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff***

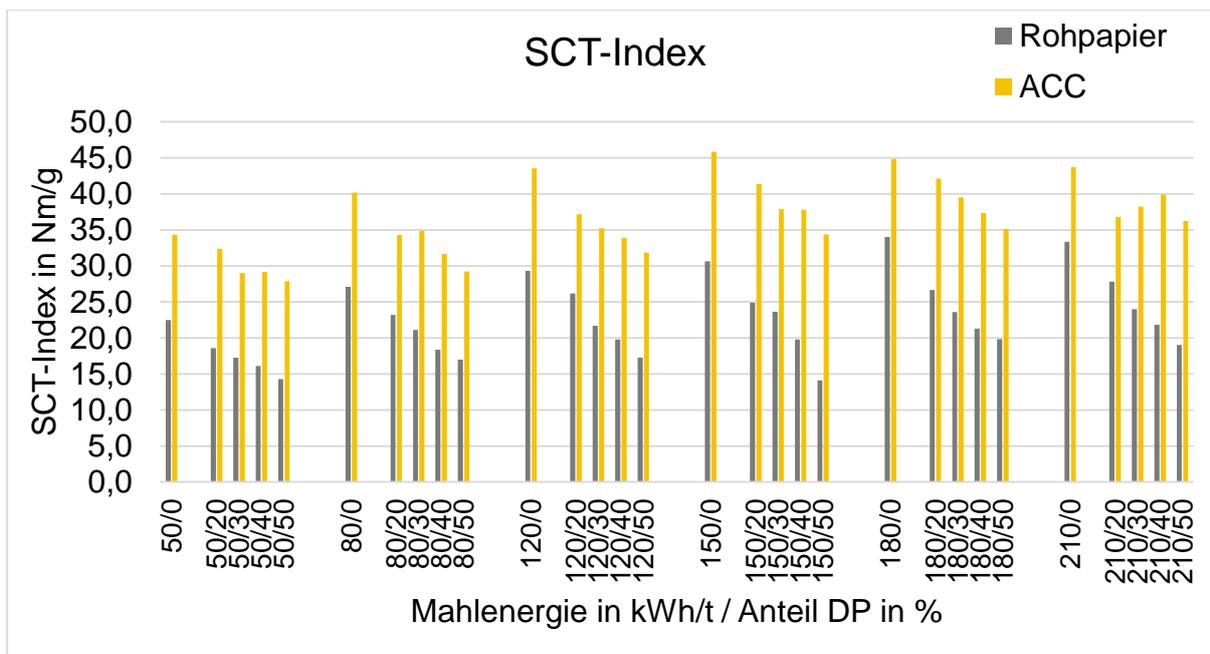
Zunächst erfolgten Untersuchungen an Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff. Das Mischungsverhältnis von Eukalyptus und Chemiezellstoff wurde von 0 % Chemiezellstoff bis 50 % Chemiezellstoff variiert. Der Eukalyptus Zellstoff wurde zudem am LR40 gemahlen. Die Blattbildung erfolgte nach Rapid-Köthen. Weiterführende Information zur Mahlung und Blattbildung können Kapitel 5.1.2 entnommen werden.

Die ermittelten spezifischen Dichten der verschiedenen Papiere und ACC sind in Abbildung 18 dargestellt.



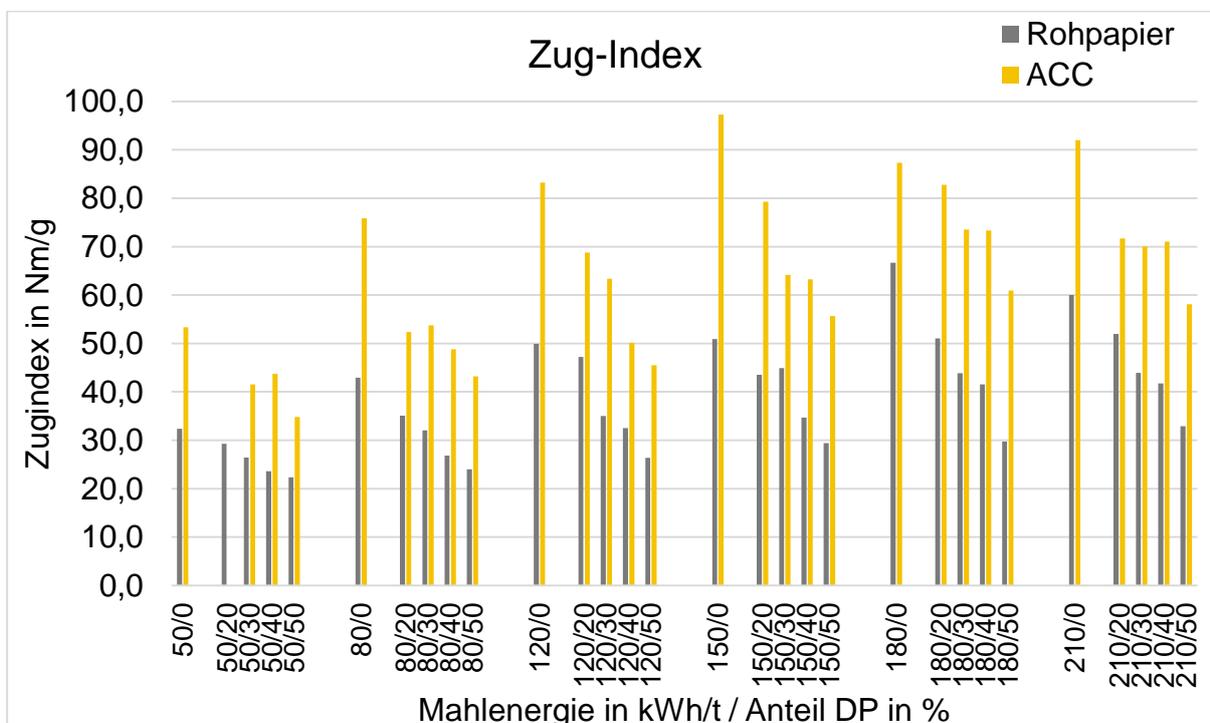
**Abbildung 18: Spezifische Dichte von Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff (DP) bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Mit zunehmender Mahlung steigt die spezifische Dichte. Weil die Fasern flexibler und kürzer werden, ist eine höhere Packungsdichte möglich, die Porosität im Gefüge sinkt. Bei ca. 180 kWh/t gibt es ein Maximum an Dichte im Rohpapier. Danach bleibt die Dichte fast gleich. Weiteres Mahlen über 180 kWh/t wird die Dichte nicht mehr erhöhen. Interessant ist, dass das Maximum beim ACC bei ca. 150 kWh/t liegt. Es gibt eine Verschiebung nach links. Der Zusatz an DP bewirkt eine Verringerung der Dichte im Gefüge. Höhere Dichten im Rohpapier korrelieren daher nicht zwangsläufig mit höheren Dichten bei ACC. Die Steigerung der Dichte nach der ACC-Umwandlung entspricht der erwarteten Zunahme.



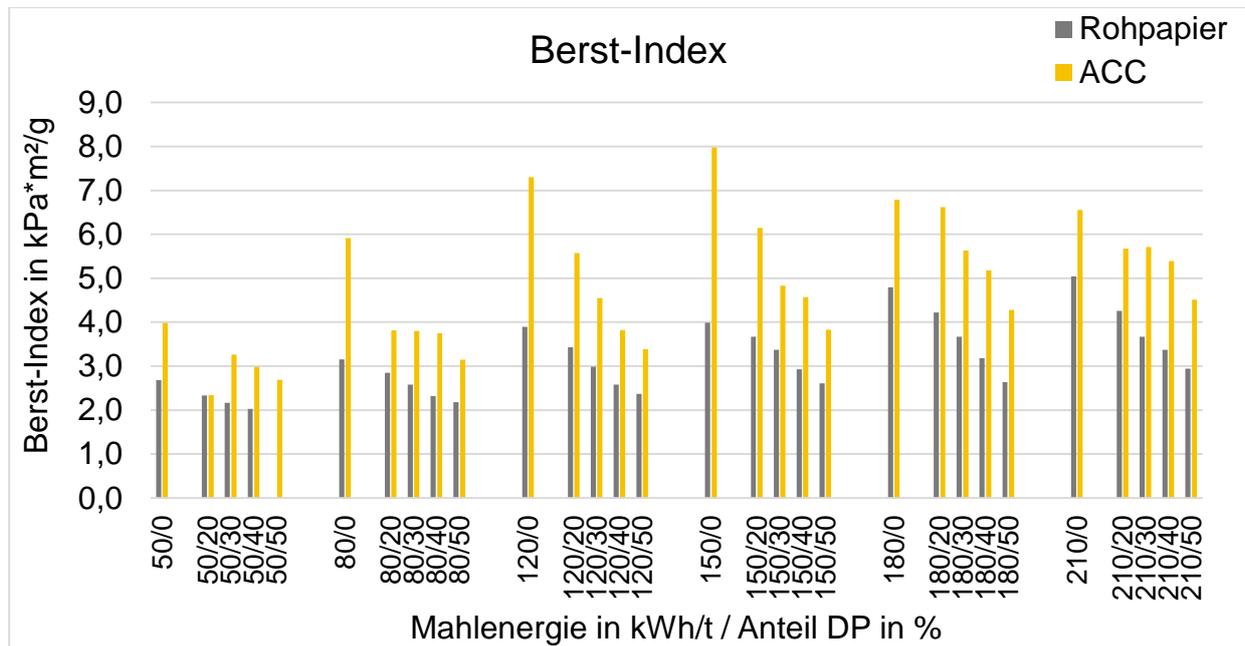
**Abbildung 19: SCT-Index von Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Der SCT-Index zeigt ein ganz ähnliches Bild. Eine Mahlung erhöht die Festigkeit. Das Maximum liegt wieder bei ca. 180 kWh/t beim Rohpapier, danach gibt es einen leichten Abfall. Das Maximum beim ACC ist wieder nach links verschoben und liegt auch hier bei ca. 150 kWh/t. Die prozentuale Steigerung der SCT-Werte ist gerade bei hohem Anteil an Chemiezellstoff hoch. Allerdings sind die Rohpapierfestigkeiten deutlich geringer, sodass auch die Festigkeiten im ACC absolut gesehen geringer bleiben.



**Abbildung 20: Zug-Index von Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Auch in Abbildung 20 sind bezüglich der Zugfestigkeit ähnliche Tendenzen wie bei den Untersuchungen des SCT zu erkennen. Das Maximum im Rohpapier liegt wieder bei ca. 180 kWh/t, das im ACC bei 150 kWh/t.

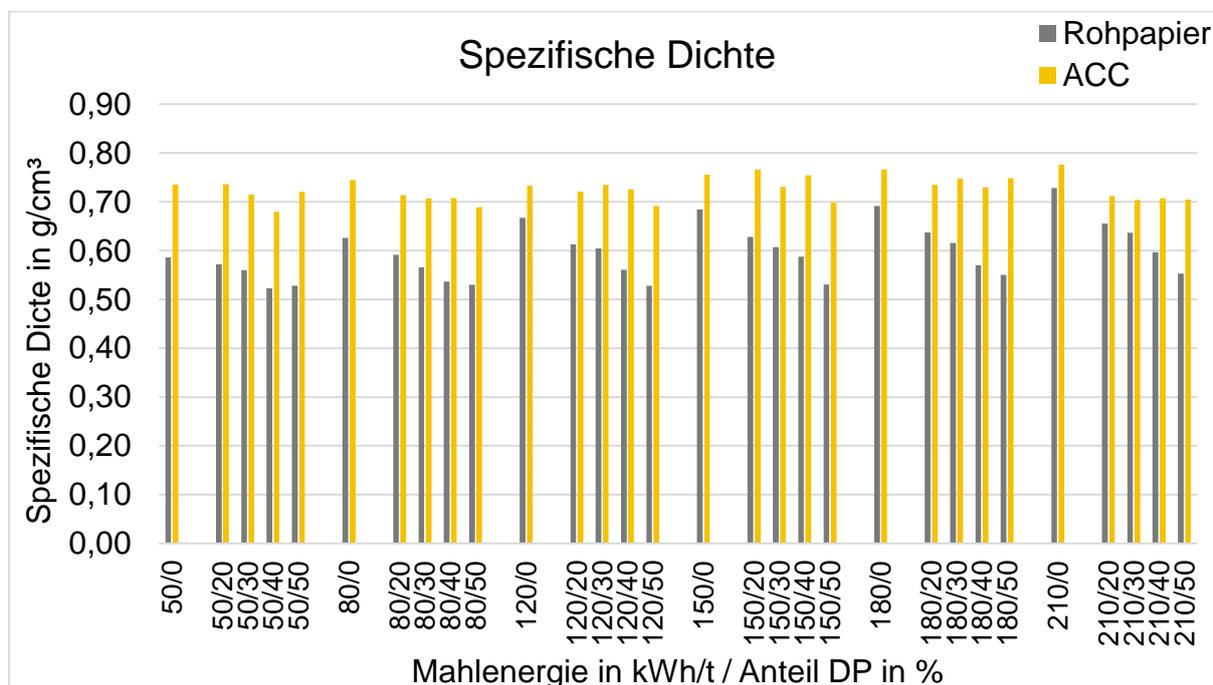


**Abbildung 21: Berst-Index von Papier und ACC aus Eukalyptus und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Der Einfluss der Mahlung und Beigabe von Chemiezellstoff auf die Berstfestigkeit ähnelt den Effekten bei den anderen Untersuchungen zur Charakterisierung. Unterschied ist, dass die Festigkeit kontinuierlich im Rohpapier zunimmt, jedoch im ACC ein Maximum bei ca. 150 kWh/t aufweist. Auch hier bewirkt die Zugabe an DP niedrigere Festigkeitswerte. Höhere Zusätze an DP bewirken hier jedoch eine viel geringere Erhöhung der Festigkeitswerte.

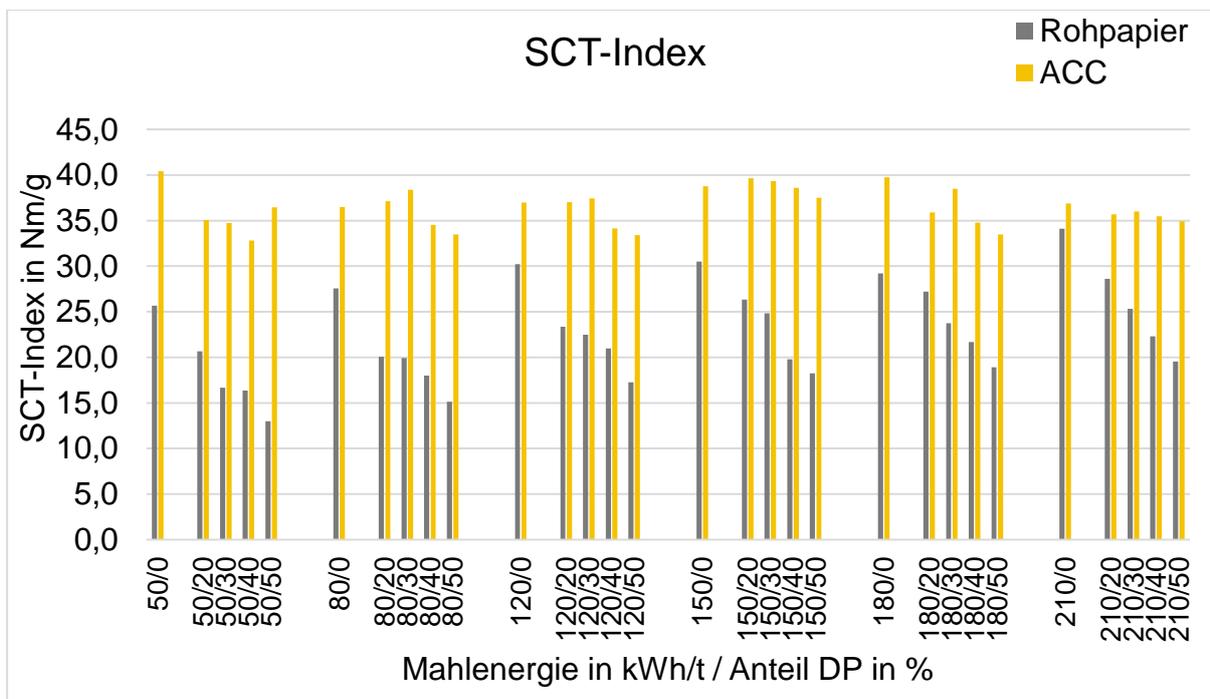
### 5.3.1.1 Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff

Analog zu den beschriebenen Untersuchungen erfolgten Versuche mit NBSK und Chemiezellstoff. In Abbildung 22 ist die ermittelte spezifische Dichte in Abhängigkeit des Mahlgrades und des zugesetzten Chemiezellstoffs dargestellt.



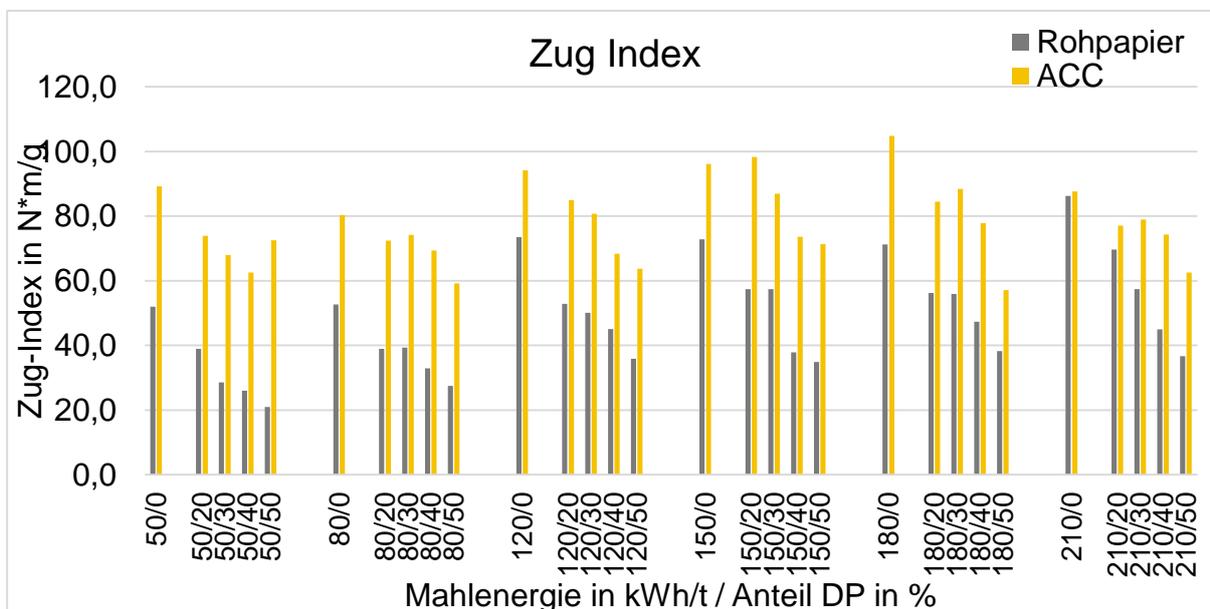
**Abbildung 22: Spezifische Dichte von Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

In Abbildung 22 sieht man, dass die Mahlung die Dichte im Gefüge erhöht. Die höchste Dichte ist am letzten Mahlpunkt zu verzeichnen. Auch bei NBSK bewirkt die Zugabe von DP eine Verringerung der Dichte. Allerdings ist dieser Effekt nach der ACC-Umformung nicht mehr so deutlich zu erkennen, wie bei den zuvor betrachteten Mischungen aus Eukalyptus und Chemiezellstoff.



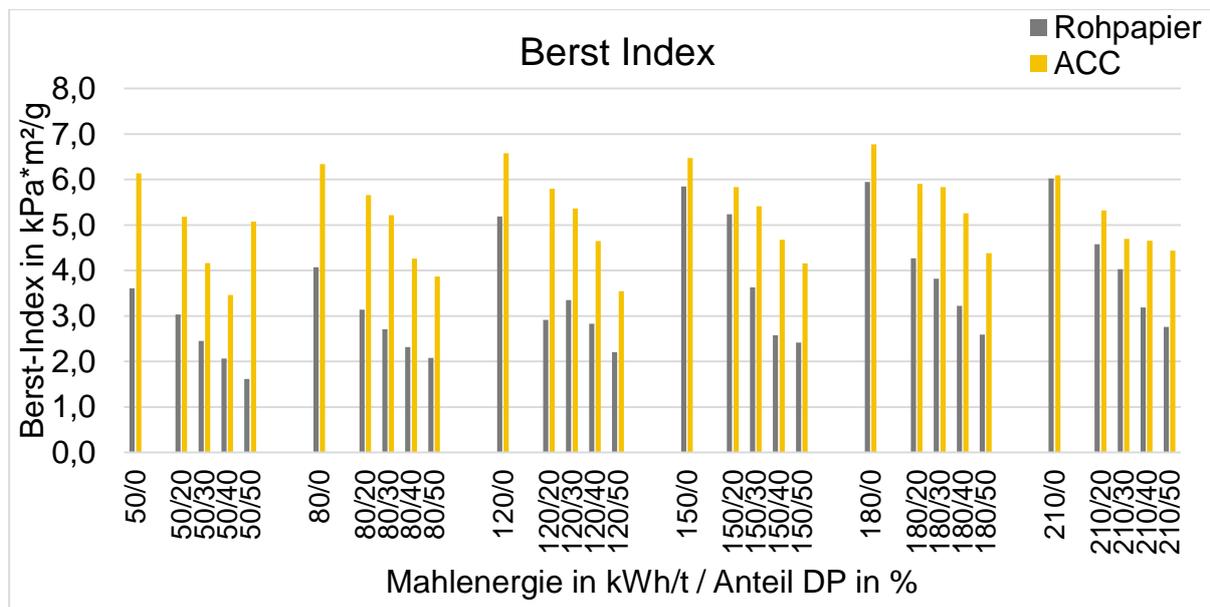
**Abbildung 23: SCT-Index von Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Die SCT-Werte zeigen ebenfalls beim Rohpapier eine deutlichere Tendenz hinsichtlich des Einflusses der Mahlung, als bei ACC. Die Werte im Rohpapier steigen mit zunehmender Mahlenergie deutlich an, erreichen bei ca. 150 kWh/t ein Maximum und fallen danach wieder leicht ab. Der Chemiezellstoff verringert die Festigkeitswerte. Nach der ACC-Behandlung sind diese Tendenzen weniger deutlich.



**Abbildung 24: Zug-Index von Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Die Abbildung 24 zeigt eine Erhöhung der Zugfestigkeiten bis zum letzten Punkt der Mahlkurve. Auch hier bewirkt die Zugabe von Chemiezellstoff eine Verringerung der Festigkeitswerte beim Rohpapier. Die Maximalwerte beim ACC liegen bei ca. 180 kWh/t.



**Abbildung 25: Berst-Index von Papier und ACC aus NBSK und Chemiezellstoff bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Mahlgraden**

Auch die Berstfestigkeiten des Rohpapiers zeigen ein Maximum beim letzten Mahlpunkt Abbildung 25. Nach der ACC-Umwandlung wird bereits bei einem Mahleintrag von 120 kWh/t eine hohe Berstfestigkeit ermittelt. Die Steigerung der Werte ist bei hohen Ausgangswerten nur noch gering.

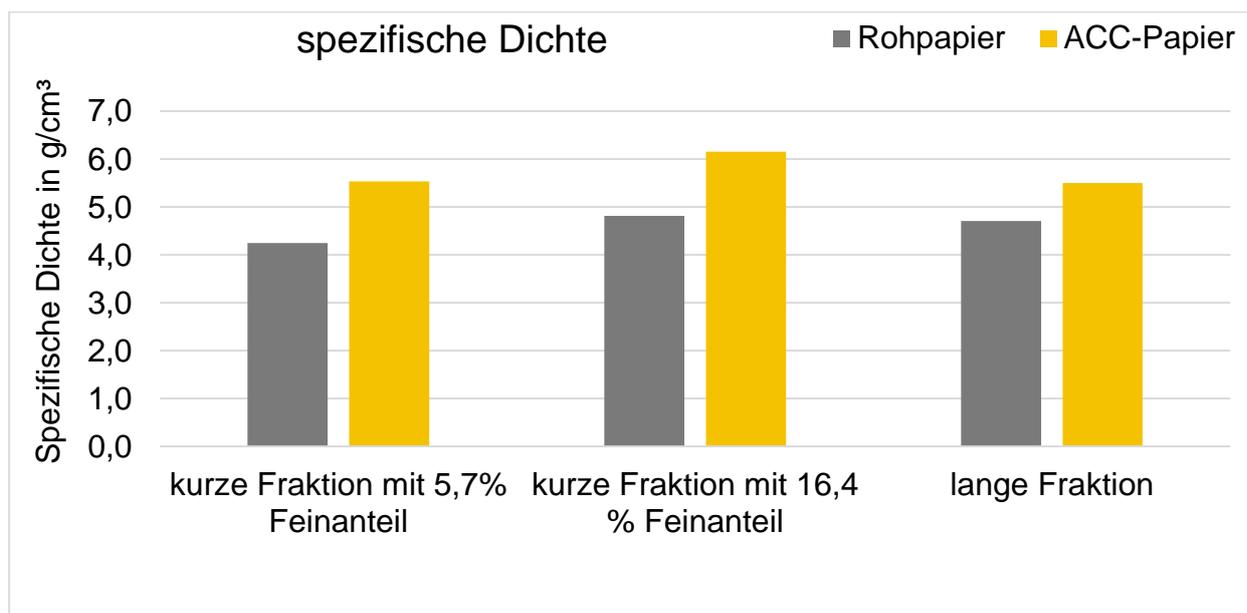
### 5.3.2 Untersuchung zum Einfluss der Faserlänge und Faserorientierung

Um den Einfluss der Faserlänge auf die mechanischen Eigenschaften unabhängig von der Faserart und Faservorbehandlung zu untersuchen, wurde NBSK-Rohstoff in eine längere und in eine kürzere Fraktion aufgeteilt. Dies erfolgt an einem Siebsortierer mit der Bezeichnung Multisorter Gr. 0 und einem Sieb-Einsatz mit 0,15 mm Schlitten. Für die Blattbildung wurden die getrockneten Fraktionen im Standardaufschlaggerät aufgelöst. Um eine Kurzfaserfraktion ohne Feinstoffe zu erzielen, wurde ein Teil der Kurzfaserfraktion zusätzlich noch am Rapid-Köthen 20 mal gewaschen, d.h. Wasser zugegeben, aufgerührt und über dem Standard-Blattbildungsgewebe entwässert. Damit wurde der Feinstoffanteil erfolgreich verringert. Überprüft wurde der Wascherfolg mittels Messungen im L&W FIBER TESTER PLUS+. Die Kurzfaserfraktion hatte vor dem Waschen einen Feinstoffanteil von 16,4%, nach dem Waschvorgang verbleibt ein Feinstoffanteil von 5,7%.

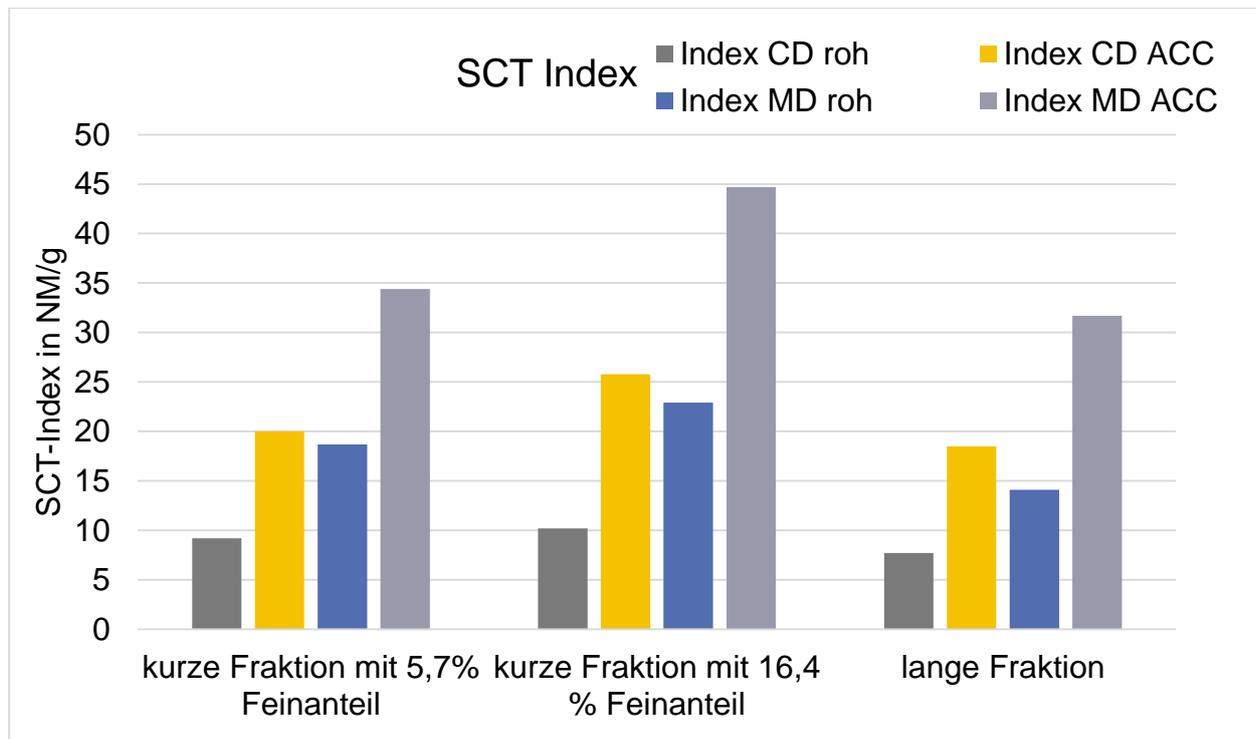
Von den drei gebildeten Fraktionen (Kurzfaserfraktion mit und ohne Feinstoffanteil und Langfaserfraktion) wurden Blätter am dynamischen Blattbildner hergestellt, welche anschließend manuell zu ACC umgewandelt wurden. Der dynamische Blattbildner wurde gewählt, da sich hier herstellungsbedingt eine Faserorientierung einstellt, welche mit anisotropen Eigenschaften des Papiers einhergeht und damit den

Herstellungsbedingungen an einer Papiermaschine nachempfunden ist. Die hergestellten Papiere und umgewandelten ACC wurden anschließend charakterisiert.

Die Ergebnisse zeigen Unterschiede in der Rohpapierdichte. Die Kurzfaserfraktion mit höherem Feinstoffanteil ergibt ca. 10% dichteres Rohpapier als die Kurzfaserfraktion mit geringerem Feinstoffanteil (siehe Abbildung 26). Wegen des fehlenden Drucks bei der Trocknung bleiben die Blätter relativ voluminös. Ein Einfluss weiterer Kompression des Blattgefüges durch Druck während der Trocknung kann hiermit ausgeschlossen werden. Durch die ACC-Behandlung werden die Blätter verdichtet und die gelöste Cellulose füllt die Poren zwischen den Fasern auf. Der Effekt ist am größten bei den kurzen Fasern ohne Feinstoffanteil. Ein hoher Feinstoffanteil ergibt von Natur aus bereits hohe Dichten im Papier, da Feinstoffe aufgrund geringer Teilchengröße Poren im Gefüge füllen. Daher ist die Porosität bereits geringer als bei Papier aus der Kurzfaserfraktion ohne Feinstoffanteil. Eine weitere Erhöhung der Dichte ist bei hohen Dichten im Rohpapier nach der ACC-Umwandlung nur noch in geringerem Maße möglich. Bei Papieren aus der Langfaserfraktion gibt es keine kleinen Bestandteile, welche die Poren auffüllen können, da der Feinstoffanteil fehlt. Eine Dichtesteigerung ist auch hier zu erkennen, wobei diese geringer ausfällt. Ein positiver Effekt durch die Erhöhung der Dichte ist bei den Festigkeiten zu erwarten.

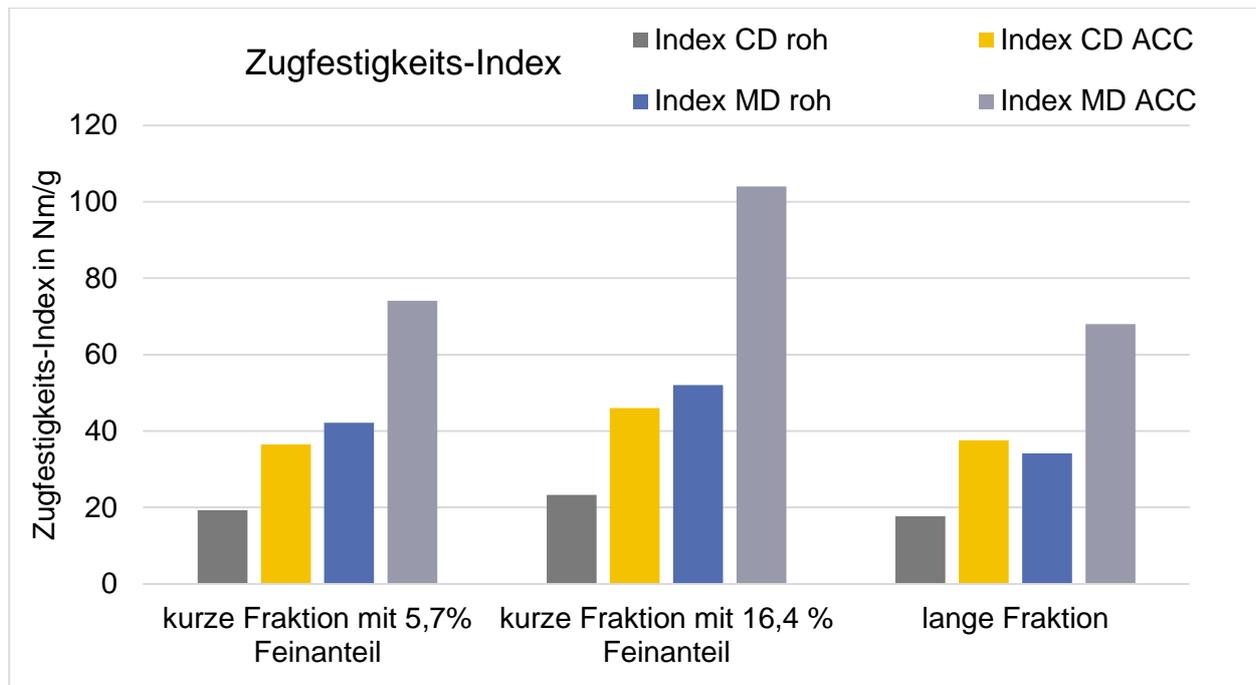


**Abbildung 26: Spezifische Dichte von Papier und ACC in Abhängigkeit der Faserlänge und des Feinstoffanteils**



**Abbildung 27: SCT-Index von Papier und ACC in Abhängigkeit der Faserlänge und des Feinstoffanteils**

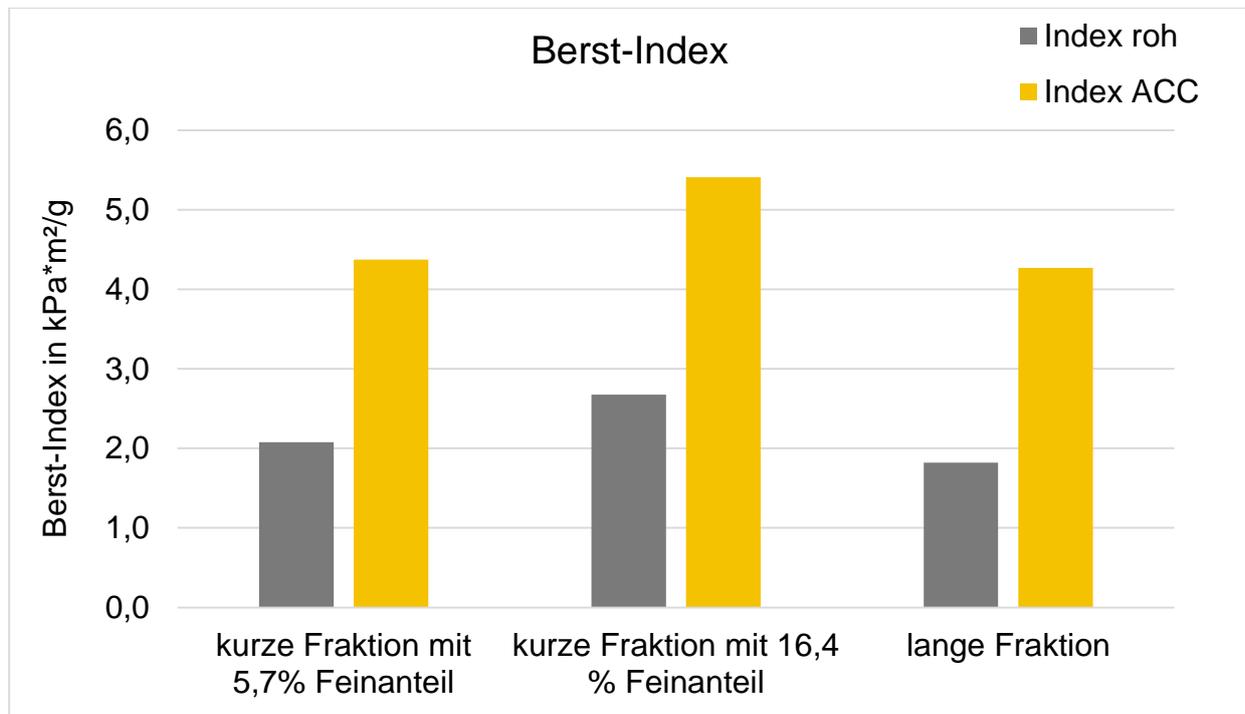
Die Ergebnisse oben zeigen nach der ACC Behandlung eine deutliche Steigerung der Kompressibilität in MD und CD. Die SCT-Werte steigen prozentual am meistens bei den Proben aus der Langfaserfraktion, wobei dies insbesondere auf die niedrigeren Anfangswerte zurückzuführen ist. Der Feinstoffanteil wirkt sich positiv auf die Behandlung aus und ergibt deutlich höhere Absolutwerte schon im Rohpapier, aber vor allem beim ACC. Dies liegt vermutlich an den Feinstoffen, die eine viel höhere spezifische Oberfläche besitzen und damit schneller angelöst, oder sogar komplett gelöst werden, wodurch eine Matrixbildung begünstigt wird.



**Abbildung 28: Zugfestigkeiten Fraktionen und Steigerung**

Die Zugfestigkeitswerte zeigen ein ganz ähnliches Bild wie die SCT Werte. Die ACC-Behandlung verstärkt das Fasernetzwerk d.h. die Fasern werden stärker miteinander verbunden und damit erhöht sich die Gesamtfestigkeit des Materials. Dies kann durch verschiedene Art und Weise passieren: entweder durch eine Erhöhung der Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen, eine Erhöhung der Coulombschen Kräfte, eine Erhöhung der Van-der-Waals-Kräfte, eine Steigerung der Flexibilität der Fasern (Erhöhung der Kontaktfläche zwischen den Fasern) oder durch Interdiffusion zwischen den Fasern. Die genauen Einflüsse wurden im Rahmen des Projektes nicht untersucht. Die Gesamtwirkung ist aber deutlich zu erkennen und lässt sich nicht alleine durch die Änderung der Dichte erklären.

Auch bei der Zugfestigkeit ist die größte Steigerung bei den langen Fasern zu verzeichnen, die absoluten Zug-Festigkeiten sind jedoch bei der Fraktion mit kurzen Fasern und hohem Feinstoffanteil am höchsten. Auch hier ist die Erklärung dieselbe wie zuvor: der hohe Feinstoffanteil löst sich schneller durch die höhere spezifische Oberfläche und die gelöste Cellulose füllt die Lücken zwischen den Fasern. Das Blattgefüge wird kompakter und die Festigkeiten steigen dadurch.



**Abbildung 29: Berstfestigkeit-Index und Steigerung (Datei NBSK Fraktionen)**

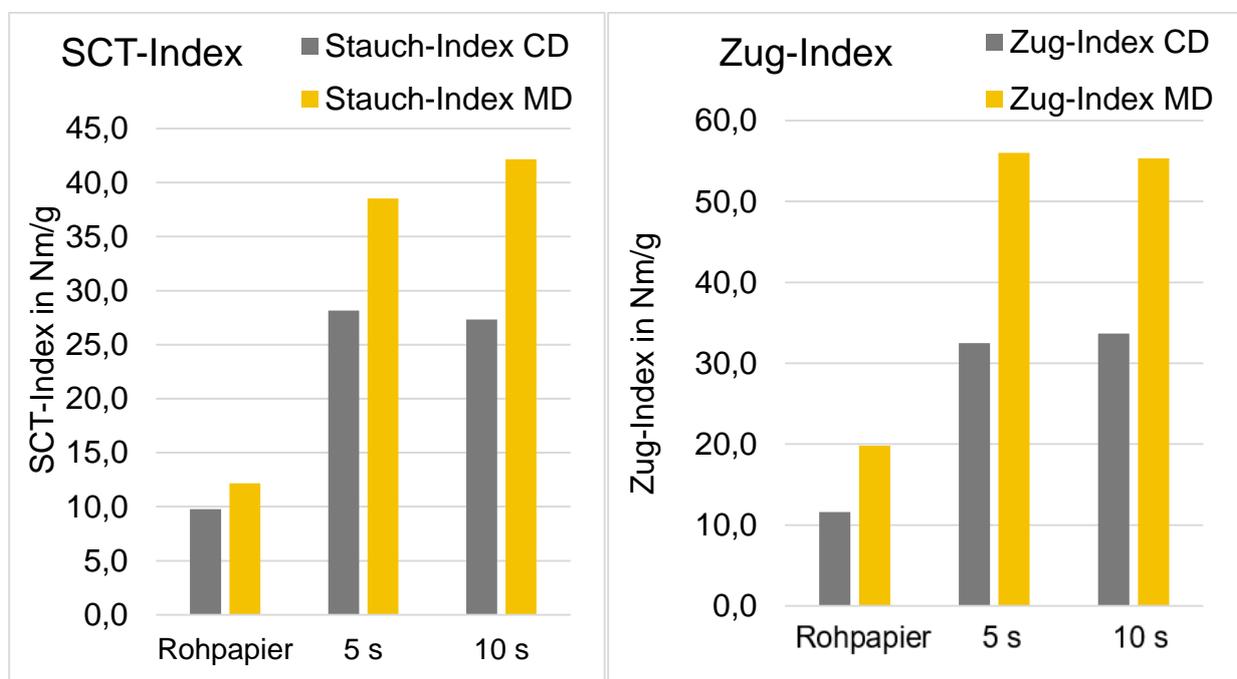
Bei der Berstfestigkeit ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei den Untersuchungen zum SCT und der Zugfestigkeit. Ein hoher Feinstoffanteil führt zu hohen Festigkeiten im Papier. Dieser Effekt tritt auch bei ACC auf. Die Theorie, dass kurze Fasern und v.a. Feinstoffe durch ihre höhere spezifische Oberfläche schneller gelöst werden als Langfasern, scheint bestätigt. Bei der Berstfestigkeit kann keine Festigkeit in Faserorientierung bestimmt werden. Man kann aber sagen, dass die Probe an der schwächsten Stelle reißt, das ist in der Regel in Querrichtung. Dies bestätigt das typische Rissbild bei dieser Prüfung.

Festigkeitssteigerungen finden immer in Maschinenrichtung und gleichzeitig auch in Querrichtung statt. Die Faserorientierung hat somit wenig Einfluss auf die ACC-Behandlung. Damit ist der Einsatz von herkömmlich hergestelltem Papier an einer Papiermaschine ohne weiteres möglich. Die Schwachstelle ist beim Rohpapier die Querrichtung und bleibt auch die Querrichtung bei ACC.

### 5.3.3 Einfluss Reaktionszeit

Neben den geplanten Versuchen wurde auch der Einfluss der Reaktionszeit untersucht. Bei längerer Reaktionszeit treten einige Probleme bei der Behandlung auf: So kann es passieren, dass das Gefüge der Probe kollabiert und das Blatt zerfällt. Damit ist die Probe zerstört und keine Ermittlung von Festigkeitswerten möglich. Eine Untersuchung von sehr kurzen Behandlungszeiten ist im Labormaßstab von Hand nur bedingt möglich. Das Blatt wird in die Lösung eingetaucht, herausgeholt, im Idealfall streift man überschüssiges Lösungsmittel ab und legt das Blatt in die erste Waschlösung. Erst jetzt ist die Umwandlungszeit vorbei, aber bereits ca. 5 Sekunden verstrichen. An einer Maschine mit Leimpresse würde sich die Reaktionszeit über die Bahngeschwindigkeit und/oder den Füllstand der Lösung einstellen lassen. Ziel ist es, die Reaktionszeit so kurz wie möglich

zu halten, damit der Prozess in industriellem Maßstab praktikabel und attraktiv ist. Dazu muss so viel ACC wie möglich in einer bestimmten Zeit produziert werden. Dazu ist es nötig, die Reaktionszeit so kurz wie möglich zu halten. In Abbildung 30 werden Ergebnisse gezeigt, die mit einem Papier aus reinem Chemiezellstoff mit Faserorientierung durchgeführt wurden (Markaryd-Papier, da es in Markaryd hergestellt wurde).

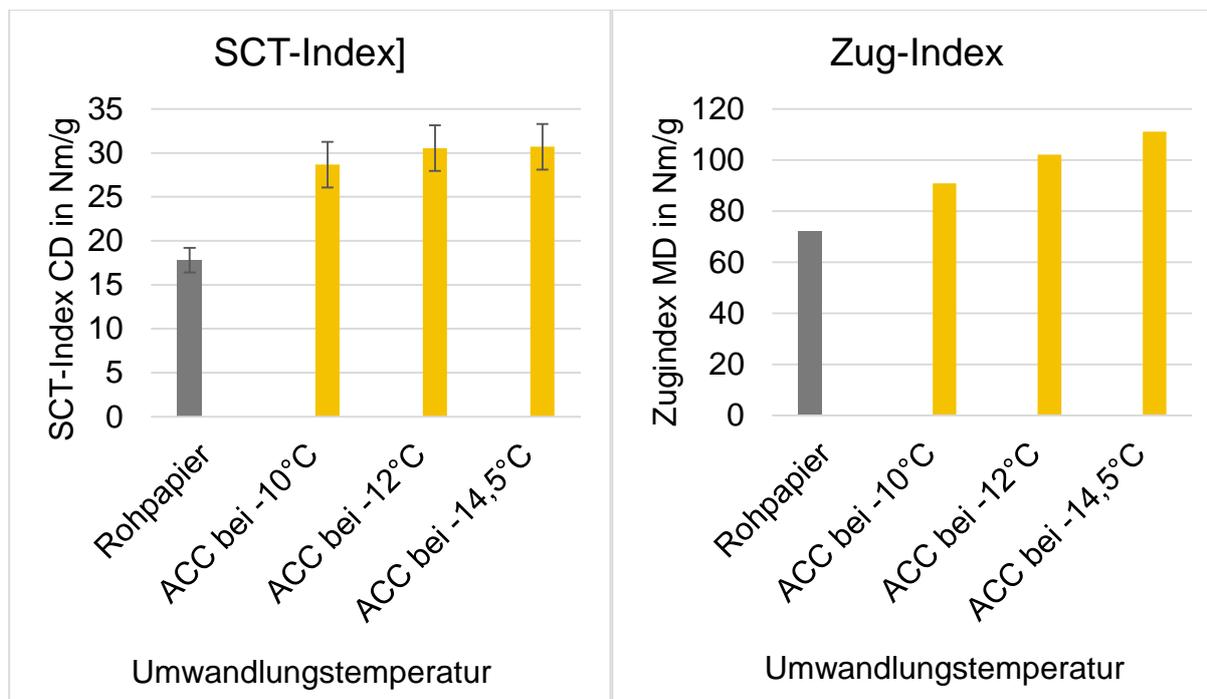


**Abbildung 30: SCT-Index und Zug-Index**

Der Faktor Zeit hat bereits bei 5 Sekunden kaum noch Einfluss. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Voraussetzungen für eine industrielle Herstellung mit Behandlungsdauern im Sekundenbereich gegeben sind.

#### **5.3.4 Einfluss ACC Behandlungstemperatur**

Es wurde drei Temperaturen untersucht:  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-12^{\circ}\text{C}$  und  $-14,5^{\circ}\text{C}$ . Eine Untersuchung noch tieferer Temperaturen ist für die verwendete Chemikalienlösung nicht möglich, da die Flüssigkeit gefrieren würde. Der Einfluss der Behandlungstemperatur auf den SCT-Index sowie den Zug-Index ist in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31: SCT-Index und Zug-Index in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur**

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umwandlungstemperatur im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf den SCT-Wert hat. Beim Zug-Index ist eine tendenzielle Zunahme bei sinkender Umwandlungstemperatur zu verzeichnen. In Anbetracht der geringen Probenanzahl kann jedoch keine gesicherte Aussage getroffen werden.

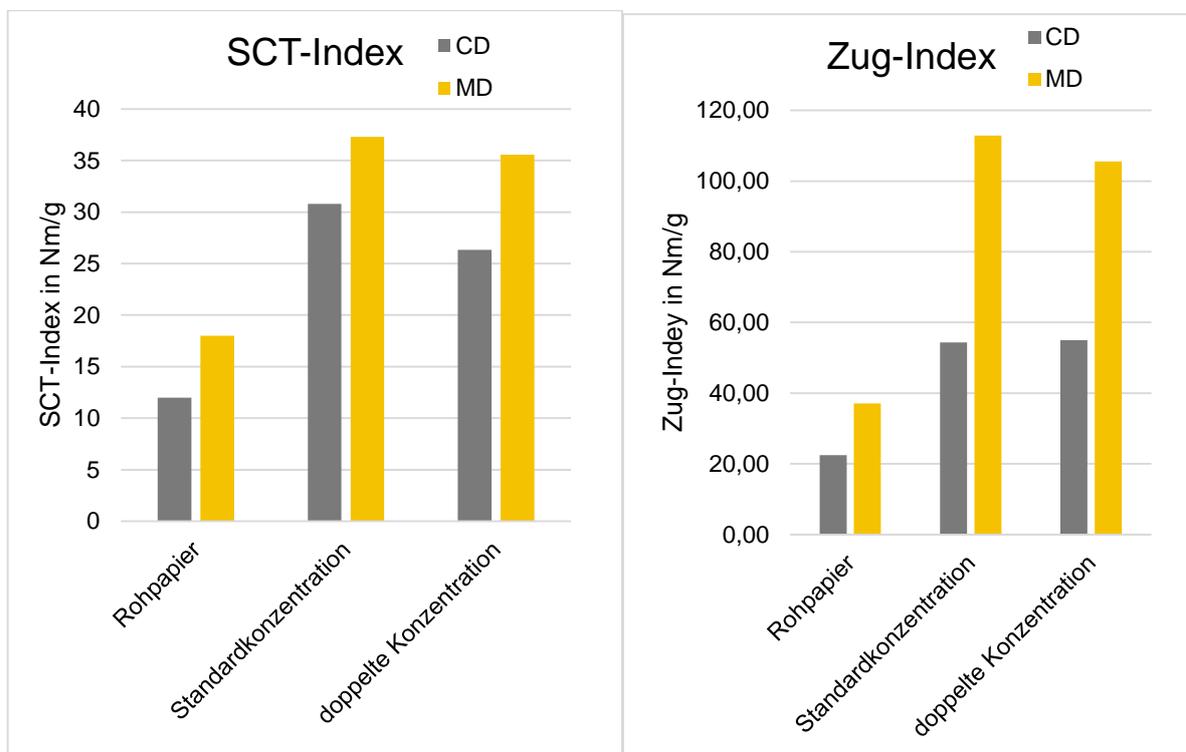
Insbesondere bei einer großserientechnischen Herstellung wäre es aus wirtschaftlichen Aspekten bedeutsam, wenn weniger Kühlung notwendig ist, um ähnlich gute Materialeigenschaften zu erzielen.

### 5.3.5 Einfluss Konzentration Behandlungslösung

Die ACC-Behandlung beruht auf dem Prinzip von ionischen Salzen. Diese ergeben niederschmelzende Flüssigkeiten, die oft schon bei Raumtemperatur flüssig sind. Bei dem verwendeten Lösungsmittel aus NaOH/Harnstoff handelt es sich mit den verwendeten Konzentrationen nicht um ein ionisches Salz. Normalerweise wirkt eine Natronlaugenlösung stark quellend auf Zellulosefasern. Dadurch, dass die ACC-Behandlung bei Temperaturen nahe am Gefrierpunkt der Lösung von -12,6°C erfolgt, ist die Aktivität der freien Wassermoleküle so stark herabgesetzt, dass sie zur Quellung der Fasern nicht mehr zur Verfügung stehen.

Die Aktivität der freien Wassermoleküle kann man im Umkehrschluss auch dadurch erreichen, dass die Konzentrationen der Chemikalien erhöht werden. Damit erhöht sich der Gefrierpunkt. Je nach Konzentration muss man sogar vom Kristallisationspunkt sprechen, weil nicht Wasser gefriert, sondern die Chemikalien auskristallisieren. Vorteil wäre, bezugnehmend auf die Wirtschaftlichkeit, ganz klar die höhere Betriebstemperatur. Nachteil ist ein höherer Chemikalienverbrauch und damit einhergehende Probleme bei der Wasseraufbereitung bzw. Entsorgung.

Um zu überprüfen, ob diese Annahmen zutreffen, wurde eine Lösung mit doppelter Konzentration angesetzt: 14% NaOH und 24% Harnstoff. Die Betriebstemperatur erhöht sich dadurch auf 10°C. Bei weiterem Abkühlen entsteht ein nadelartiger Niederschlag. Das verwendete Papier ist wieder das Markaryd-Papier, das aus Dissolving Pulp besteht.



**Abbildung 32: SCT-Index und Zug-Index**

Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass bei einer kombinierten Anpassung der Lösungsmittelkonzentration und Behandlungstemperatur eine ACC-Herstellung auch bei 10 °C möglich ist. Die ermittelten Werte des SCT-Index und Zug-Index zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Lösungsmittelkonzentrationen. Inwiefern die Vorteile der höheren Betriebstemperaturen den Einsatz der doppelten Chemikalienmenge rechtfertigen, muss im Einzelfall geprüft werden. Im weiteren Projektverlauf wurde die Standardkonzentration von 7% NaOH und 12% Harnstoff genutzt.

### 5.3.6 Fazit zu den mechanischen Eigenschaften und relevanten Einflussparametern

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ACC aus herkömmlichen Zellstoffen aus Eukalyptus oder NBSK hergestellt werden kann. Obwohl Chemiezellstoff auf Grund des hohen Cellulosegehalts mit dem untersuchten Lösungsmittelsystem aus NaOH/Harnstoff sehr gut in Lösung gebracht werden kann, wirkt sich eine Zugabe von Chemiezellstoff zu Zellstoff aus NBSK oder Eukalyptus negativ auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Die Mahlung erhöht die Festigkeitswerte in den Rohpapieren bis zu einem Maximum. Danach sinken die Festigkeiten wieder. Dieser Effekt ist bekannt und wird oft als

‚übermahlen‘ bezeichnet. Bei kleinen Mahlgraden bewirkt das Zerkleinern und Fibrillieren der Fasern, dass das Gefüge enger und dichter wird. Die Lücken und Poren zwischen den Fasern verringern sich, dadurch steigt die Anzahl an Kontaktpunkten unter den Fasern, das Gefüge wird dichter und fester. Ab einem gewissen Punkt bewirkt weitere Zerkleinerung und Fibrillierung jedoch wieder eine Abnahme der Festigkeitswerte. Die Fasern werden so klein, dass das Gefüge aufgrund der Faserlänge weniger stabil wird. Eine weitere Erhöhung der Feinstofffraktion kann die Schwächung der Fasern durch das Mahlen nicht mehr aufwiegen. Bei ACC werden die Maximalen Festigkeitswerte bereits bei geringeren eingetragenen Mahlenergien erzielt. Das wird damit begründet, dass die ACC Umwandlung, wie auch das Mahlen zu einer Verbesserung der Faser-Faser-Bindung führt und die Kraftübertragung innerhalb des Gefüges verbessert. Dieser Punkt war ausschlaggebend dafür, dass beim späteren Standard-Papier dieser Mahlpunkt gewählt wurde.

Die Untersuchung der Faserlänge hat gezeigt, dass sich ein hoher Feinstoffanteil positiv auf die Erhöhung der Festigkeitswerte nach der ACC-Behandlung auswirkt. Dies wird auf die hohe spezifische Oberfläche der Feinstoffe zurückgeführt, welche ein schnelles Lösen von Cellulose ermöglichen. Die Faserorientierung hat kaum Einfluss auf die Umwandlung. Die Wechselwirkung zwischen Faserorientierung und mechanischen Festigkeiten ähneln den Effekten, die bereits von Papier bekannt sind. Damit ist gewährleistet, dass industriell hergestelltes Papier zur ACC-Umwandlung verwendet werden kann. Die Faktoren Zeit, Temperatur und Konzentration der ACC-Lösung wurden nur sehr oberflächlich untersucht. Hier liegt noch Optimierungspotenzial. Die Zeit hat Einfluss, konnte aber aufgrund der der technischen Gegebenheiten im Labor nicht im Bereich unter 5 Sekunden untersucht werden.

Die Temperatur des Lösungsmittels sollte während der Umwandlung nahe an Gefrierpunkt von  $-12,7\text{ °C}$  herunter gekühlt werden, da die resultierenden mechanischen Eigenschaften dann optimal sind. Durch eine Änderung der Konzentration kann jedoch auch der Gefrierpunkt des Lösungsmittelsystems beeinflusst werden. Hier ist noch großes Potential für Optimierungen insbesondere auch im Hinblick auf eine wirtschaftliche Herstellung vorhanden. Das war im vorliegenden Projekt nicht angedacht und wurde deshalb nur ganz grob untersucht. Eine Verdopplung der Konzentrationen bewirkt eine Erhöhung der Betriebstemperatur auf etwa  $+10\text{ °C}$ . Dies würde sehr viel Energie zum Kühlen einsparen, bringt aber neue Probleme, wie höheren Verbrauch an Chemikalien und Probleme bei der Abwasseraufbereitung.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen aus dem Projekt und Vorversuchen wurde ein Rezept ausgewählt, dass zu einem Papier führt, welches ohne Komplikationen umgewandelt werden kann und sehr gute Festigkeits-Eigenschaften aufweist. Dieses Rezept wurde am PMV an der Papiermaschine hergestellt. Es besteht zu 70% aus NBSK- und zu 30% aus Eukalyptus-Fasern. Die Vorteile beider Faserarten sollten damit kombiniert werden. Die Kurzfaser soll aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche viel Oberfläche für die Umwandlung zu ACC bieten, die Langfasern sollen als Verstärkung dienen. Die Rohstoffe wurden bis zu einem  $\text{SR}^\circ$ -Wert (Schopper Riegel) von ca. 23

gemahlen, was in den oben abgebildeten Diagrammen dem Optimum von ca. 150 kWh/t entspricht. Dieses Papier wurde exemplarisch für die meisten Proben der AP 3 (Lagenverbindung und Sandwichaufbau), AP 4 (Charakterisierung der Barriereigenschaften) und AP 5 (Modellierung) verwendet.

### **5.4 Arbeitspaket 3: Lagenverbindung und Sandwichaufbau**

Die verbesserten mechanischen Eigenschaften von ACC im Vergleich zu Papier können Materialeinsparungen bei der Entwicklung von Verpackungen ermöglichen. Kommerzielle Verpackungen, die z.B. während des Transports hohen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, und dabei den Schutz des Inhaltes sicherstellen müssen, bestehen häufig aus Wellpappe. Der Sandwichaufbau von Wellpappe führt zu einer erhöhten Biegesteifigkeit, wodurch Kartons aus Wellpappe eine hohe Stabilität bei geringem Materialeinsatz besitzen. Um das Anwendungspotential von ACC nutzbar zu machen, müssen neben materialspezifischen auch verarbeitungsrelevante Eigenschaften untersucht werden.

Zur Herstellung von Verpackungen müssen Materialien in der Regel umformbar und verklebbar sein. Am Beispiel der Wellpappenherstellung wird daher geprüft, ob ACC ähnlich wie Papier zu komplexen Strukturen weiterverarbeitet werden kann. Hierzu werden im Labor- und Technikumsmaßstab verschiedene Versuche geplant und durchgeführt, um die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften von ACC zu charakterisieren. Zunächst wird untersucht, ob in der Verpackungsbranche eingesetzte Klebstoffe zum Verkleben von ACC geeignet sind. Hierzu werden Lamine hergestellt und auf verschiedene Weise geprüft, um die Festigkeit der Klebeverbindungen zu ermitteln. Im Anschluss wird versucht, ACC durch Umformprozesse in eine Wellenform zu überführen. Die umgeformten Wellen werden mit Decklagen versehen und zu Wellpappen weiterverarbeitet. Abschließend werden die mechanischen Eigenschaften sowie die Wärmedämmung der so hergestellten Wellpappen und weiterer Sandwichstrukturen geprüft und bewertet.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Lamine und Sandwichstrukturen wurde das Standardpapier verwendet sowie daraus hergestelltes ACC, welches im manuellen Tauchverfahren produziert wurde. Weiterführende Informationen zum verwendeten Material finden sich in Kapitel 5.1..

### **5.4.1 Verklebbarkeit und Lagenhaftung im Labormaßstab**

Ein wesentlicher Prozessschritt bei der Herstellung der meisten Verpackungen ist das Kleben. Hierbei werden entweder mehrere Einzellagen desselben oder verschiedener Materialien miteinander verbunden oder aus einem Material wird durch Falten und Kleben eine dreidimensionale Struktur geschaffen. Eine ausreichend hohe Festigkeit der Klebeverbindung ist essentiell, um ein Versagen der Klebeverbindung unter Last zu verhindern und die Stabilität der Verpackung zu gewährleisten.

ACC weist im Gegensatz zu Papier eine deutlich dichtere Struktur auf. Dies kann ein Eindringen des Klebstoffes erschweren und möglicherweise zu einer schlechteren Haftung zwischen Klebstoff und Material führen. Um zu prüfen, ob die veränderte Struktur von ACC Einfluss auf die Verklebbarkeit hat, wurden Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt. Hierzu wurden Lamine aus Papier und ACC mit folgenden Klebstoffen hergestellt:

- Tapetenkleister (SWING DECOR)
- Stärkekleister (Cargill 03627)
- Bastelkleber (UHU Bastelkleber)
- Alles Kleber (UHU Alleskleber)
- Holzleim (Ponal Classic, Holzleim)

Um eine Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen, wurde eine Methode entwickelt, die eine reproduzierbare Herstellung von Laminaten ermöglicht. Die Bewertung der Klebeverbindung erfolgte anschließend anhand folgender Versuche:

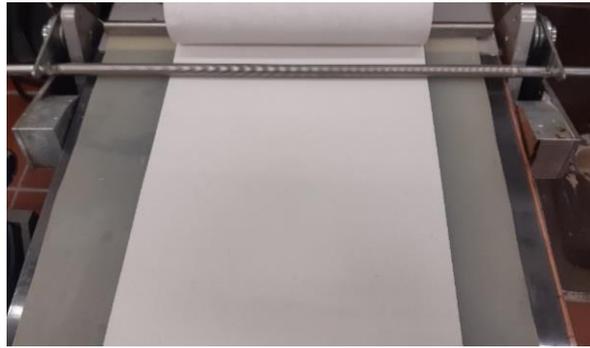
- SCOTT-Bond Tests nach T 569 pm-00
- Bestimmung des Spaltwiderstandes nach DIN 54516
- Internal-Bond-Test (Z-Zugversuch) nach Tappi T 541

#### ***5.4.1.1 Laminatherstellung***

Neben den verwendeten Materialien beeinflusst der Herstellungsprozess die späteren Eigenschaften der Klebeverbindung. Um eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Klebstoffe zu ermöglichen, wurde eine Methode zur reproduzierbaren Herstellung von Laminaten entwickelt. Als Haupteinflussparameter wurde versucht, die Methode beim Klebstoffauftrag, die Abbindezeit und den Anpressdruck möglichst konstant zu halten.

Der Klebstoff wurde mit einer Rakelmaschine RK K Control Coater der Firma Erichsen aufgetragen. Hierbei wird eine profilierte Stange in eine Linearführung eingespannt und unter Druckeinwirkung automatisiert über ein Blatt im A4 Format geführt. Die Ausprägung des Profils bestimmt dabei die aufgetragene Klebstoffmenge. Je nach Porosität des Materials, kann dabei jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Klebstoff im unterschiedlichen Maße in das Material eindringt und die Klebstoffmenge somit variiert. Nachdem der Klebstoff gleichmäßig aufgetragen ist, müssen die beiden Blätter zusammengefügt werden. Hierfür wird eine zweite Stange genutzt, die leicht versetzt zur ersten Stange mitgeführt wird. Das zweite Blatt wird so eingespannt, dass er von der Rakelstange nach unten, auf den nassen Klebstoff, gedrückt wird und die beiden Blätter

verbunden werden. Die Abbindezeit hängt von der Verfahrensgeschwindigkeit ab und beträgt etwa 1 s.



**Abbildung 33: Klebstoffauftrag an Rakelmaschine**

Nachdem die Rakelmaschine die vorderste Position erreicht hat, werden die Rakelstangen entnommen. Anschließend wird das Laminat mit einer Walze verpresst, um die Festigkeit der Verklebung zu erhöhen. Da die Griffe drehbar mit der Walze verbunden sind, kann diese mühelos über das Laminat gerollt werden. Somit wirkt sich lediglich die Gewichtskraft der 12,8 kg schweren Walze auf die Klebeverbindung aus. Mit einer Breite von 19 cm ist die Walze annähernd so groß wie das Laminat. Um eine gleichmäßige Belastung zu erzielen, wird die Walze mittig an der oberen Kante auf das Laminat gesetzt und in einer flüssigen Bewegung bis ans unter Ende des Blatts gerollt. Dieser Vorgang wurde bei allen Laminaten einmal durchgeführt.



**Abbildung 34: Verpressen und Trocknen der hergestellten Laminat**

Die anschließende Trocknung erfolgte unter Normklima. Um ein Schrumpfen der Laminat zu verhindern, wurden die in Abbildung 34 dargestellten Ringe aus der Prüfnorm zur Blattbildung Tappi T 205 sp-12 verwendet. Die nassen Laminat werden zwischen zwei Ringen eingespannt und für 48 Stunden trocken gelassen. Anschließend konnten die getrockneten Laminat entnommen und die gewellten Ränder mit einer Schere entfernt werden.

#### ***5.4.1.2 Prüfung der Klebeverbindung und Lagenhaftung***

Die hergestellten Laminat wurden anschließend mit verschiedenen Verfahren geprüft, um eine Bewertung der Klebeverbindung zu ermöglichen. Die verwendeten Verfahren

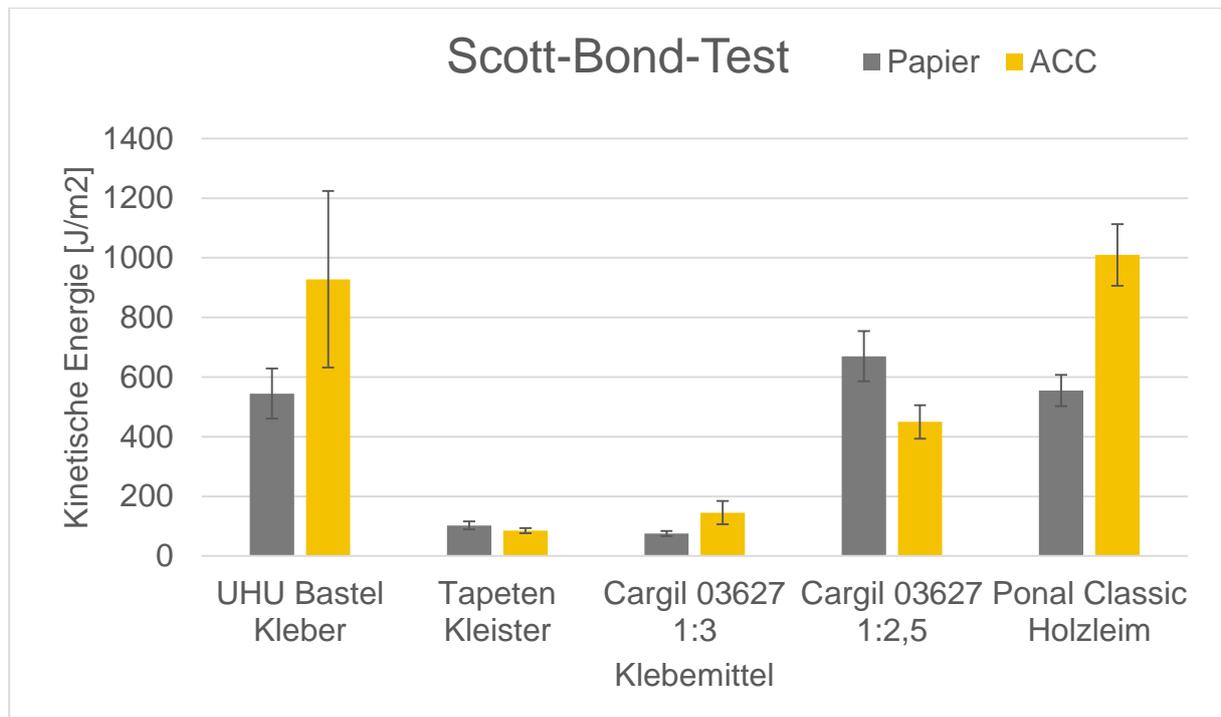
sind bei der Prüfung von vergautschten und verklebten Papieren und Kartons gebräuchlich und ermöglichen eine quantitative Bewertung der Verbundfestigkeit unter verschiedenen Lastzuständen. In Abhängigkeit des Versagensverhaltens ist eine genaue Bestimmung oder Eingrenzung der Festigkeit der Klebeverbindung möglich.

#### **5.4.1.2.1 SCOTT-Bond Test nach T 569 pm-00**

Bei Verarbeitungsprozessen, während des Transports und bei vielen anderen Produktanwendungen sind Papier und Pappe Stößen, und Stößen ausgesetzt. Dies kann strukturelle Fehler wie Oberflächenrisse, Blasenbildung oder Delaminationen im Inneren des Papiers oder Laminats verursachen. Die Gemeinsamkeiten dieser Ausfälle sind die hohe Geschwindigkeit des Aufpralls, die kurze Zeitspanne, in der das Material belastet wird und der flächige Charakter des resultierenden Versagens.

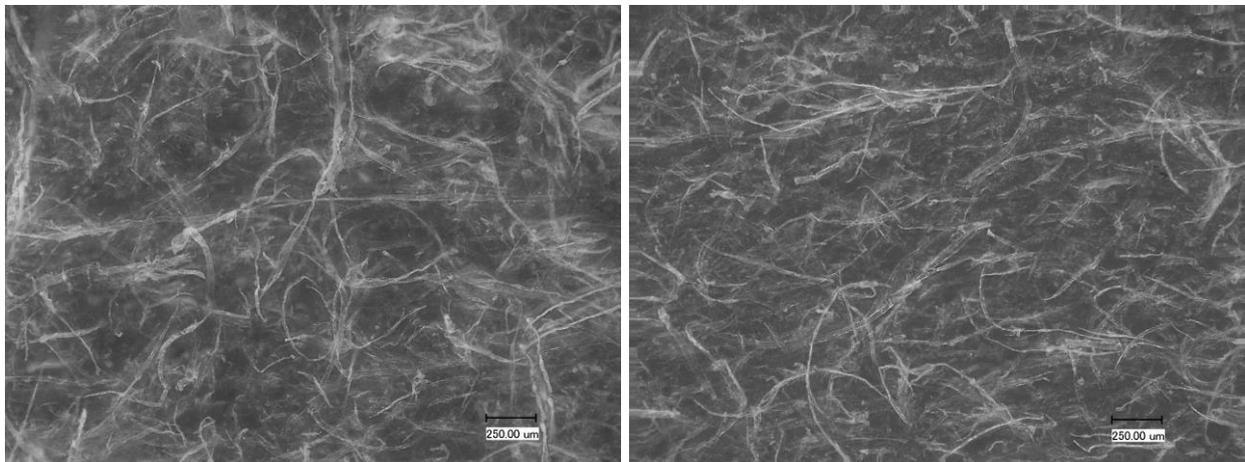
Zur Prüfung des Materialverhaltens unter solchen Belastungszuständen kann der Scott Test nach T 569 pm-00 verwendet werden. Dieses Verfahren legt eine Prüfung fest, bei der die Energie gemessen wird, die erforderlich ist, um eine plattenförmige Probe schnell zu delaminieren. Der Bruch in Z-Richtung wird durch den Aufprall eines Pendels ausgelöst, das sowohl eine definierte Masse als auch eine definierte Geschwindigkeit beim Aufprall aufweist. Die Methode wird sowohl für ein- als auch für mehrlagige Papiere und Pappen, einschließlich beschichteter Blätter und solche, die mit synthetischen Polymerfolien laminiert sind genutzt. Die Methode scheint daher geeignet, um das Verhalten der hergestellten Lamine unter realitätsnahen Bedingungen zu prüfen und Informationen zur Festigkeit der hergestellten Klebeverbindungen zu erhalten.

Die Versuchsdurchführung erfolgte gemäß der Prüfvorschrift zum Scott-Bond Test nach T 569 pm-00 an einer Prüfmaschine der Firma emco mit der Bezeichnung IBT Intenal Bond Test. Es wurden von allen hergestellten Laminaten 5 Proben entnommen, für 24 h bei Normklima gelagert und anschließend geprüft. Aus den ermittelten Werten der Versuchsreihen wurden die Mittelwerte und jeweiligen Standardabweichungen gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt.

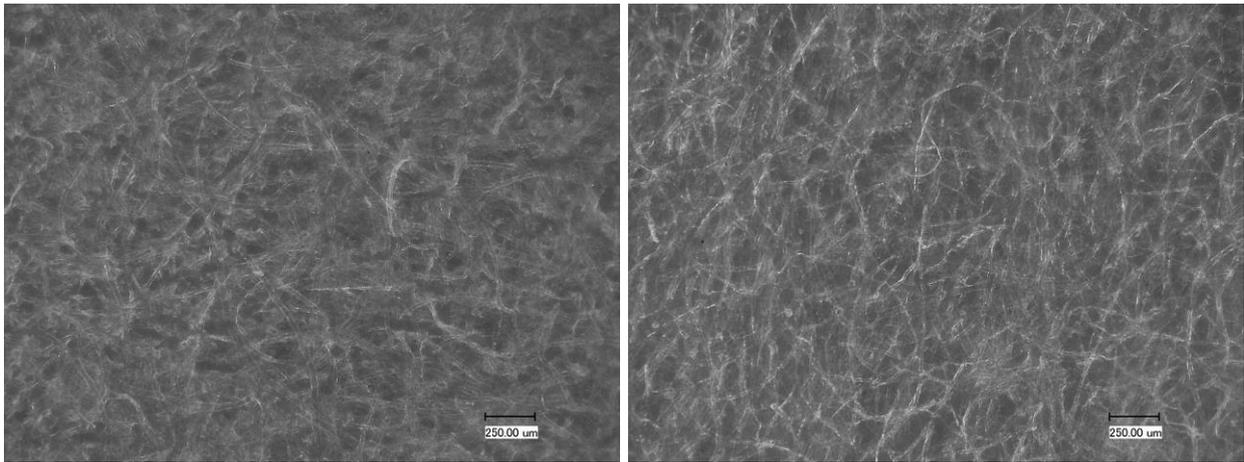


**Abbildung 35: Ergebnisse Scott-Bond-Test**

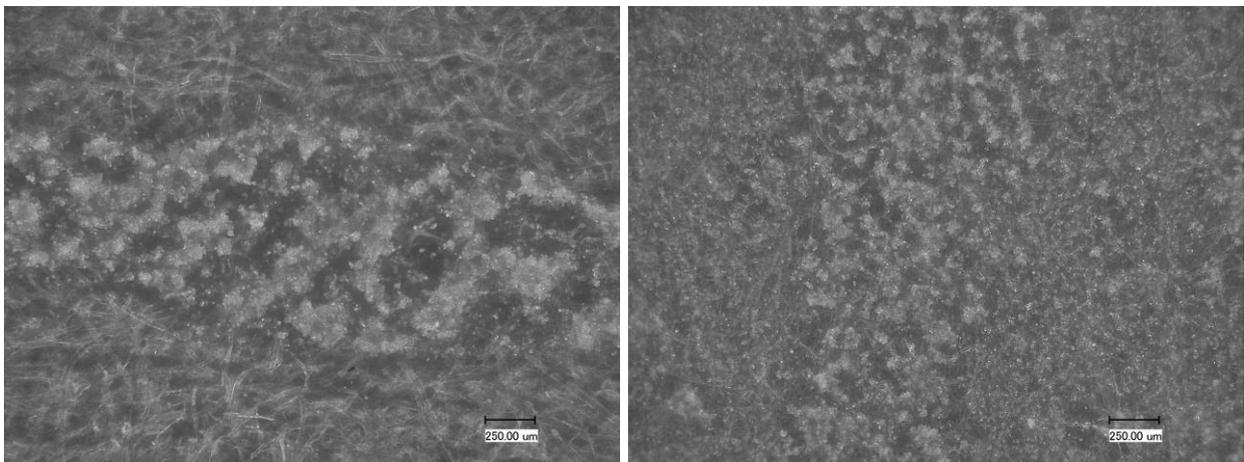
Die zugehörigen Versagensbilder wurden mit einem Lichtmikroskop bei 100 facher Vergrößerung fotografiert, um Rückschlüsse auf die Versagensart ziehen zu können. Aufnahmen repräsentativer Bereiche der verschiedenen Proben sind in Abbildung 36 bis Abbildung 40 dargestellt.



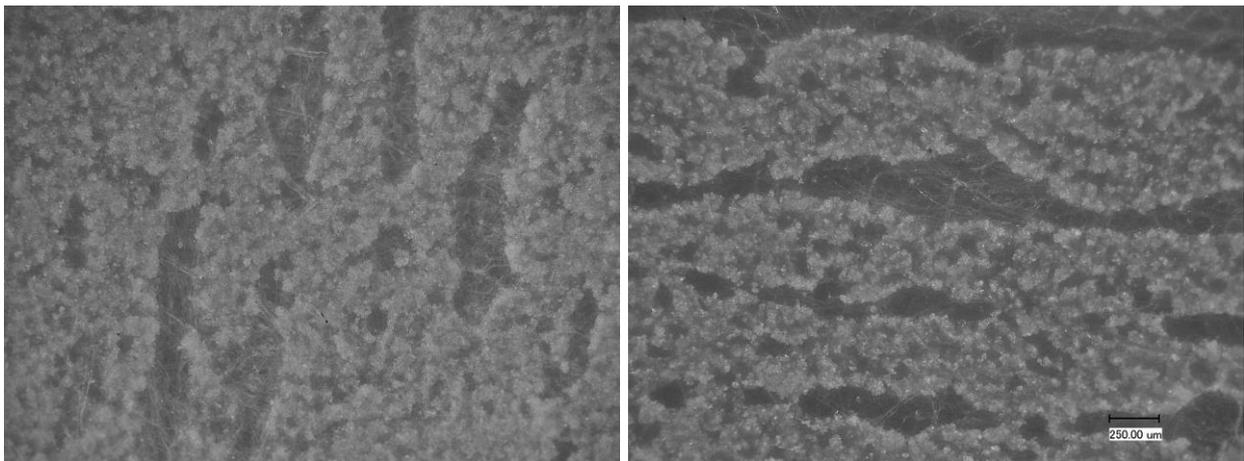
**Abbildung 36: Versagensbilder Laminat nach Scott-Bond: Uhu-Bastelkleber mit Papier (links) und ACC (rechts)**



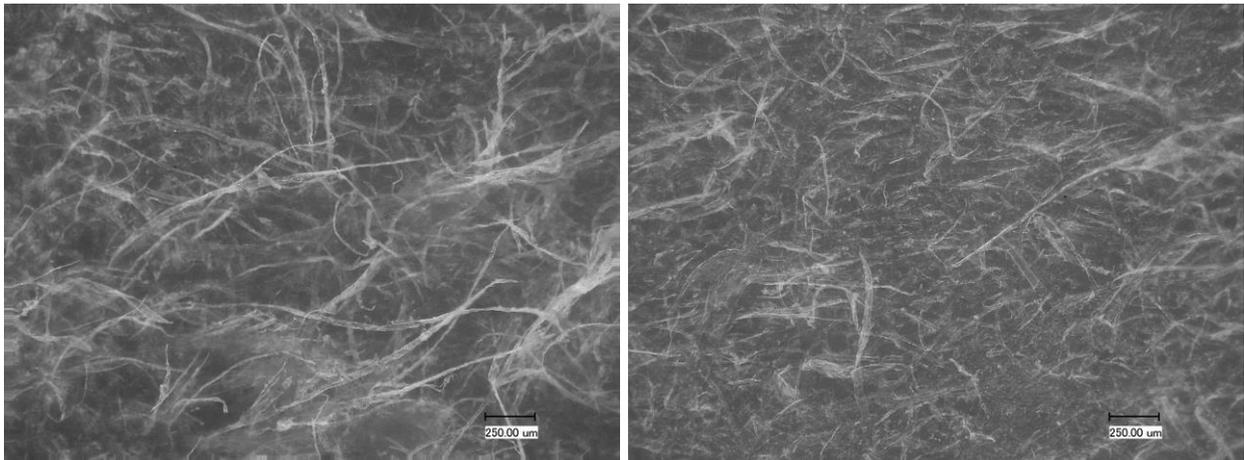
**Abbildung 37: Versagensbilder Lamine nach Scott-Bond: Tapetenleim mit Papier (links) und ACC (rechts)**



**Abbildung 38: Versagensbilder Lamine nach Scott-Bond: Cargil (1:3) mit Papier (links) und ACC (rechts)**



**Abbildung 39: Versagensbilder Lamine nach Scott-Bond: Cargil (1:2,5) mit Papier (links) und ACC (rechts)**



**Abbildung 40: Versagensbilder Lamine nach Scott-Bond: Ponal-Holzleim mit Papier (links) und ACC (rechts)**

Die ermittelten Werte der potentiellen Energie schwanken stark in Abhängigkeit des verwendeten Klebstoffes. Bei Tapetenkleister und dem stärkebasierten Klebstoff Cargil im Mischungsverhältnis 1:3 wurden nur sehr geringe Werte erreicht. Betrachtet man die Bilder der Versagensbereiche, wird deutlich, dass Kleberückstände auf den Proben zu erkennen sind. Dabei ist zumeist ein Probenteil deutlich stärker mit Klebstoffrückständen benetzt, als der andere. Das Versagensverhalten weist auf eine unzureichende Haftung zwischen Klebstoff und Material hin. Dieses Verhalten tritt sowohl bei Papier, als auch bei ACC auf. Es ist daher anzunehmen, dass der verwendete Klebstoff bzw. dessen Mischungsverhältnis mit Wasser oder die Parameter während der Laminatherstellung ungeeignet sind. Durch eine Verringerung des Wasseranteils beim Ansetzen des Cargil-Stärkeklebers konnten die Festigkeiten der Lagenverbindung verbessert werden. Bei den so hergestellten Laminaten weist Papier sogar eine höhere Verbundfestigkeit als ACC auf. Das Versagen tritt hier bei Papier im Substrat und bei ACC teilweise im Substrat und teilweise zwischen Klebstoff und ACC auf.

Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Holzleim und Bastelkleber erzielt. Hier tritt das Versagen bei allen Proben vollständig im Substrat auf. Die Festigkeit der Klebeverbindung übertrifft somit die Verbundfestigkeit des Substrates und der Klebstoff kann als geeignet angesehen werden. Die höheren erzielten Werte der Lamine aus ACC im Vergleich zu Laminaten aus Papier sind auf die Grundfestigkeit der Materialien zurückzuführen. Wie in AP2 gezeigt, hat ACC höhere mechanische Festigkeiten als Papier und entsprechend sind die ermittelten Werte der Lamine ebenfalls höher.

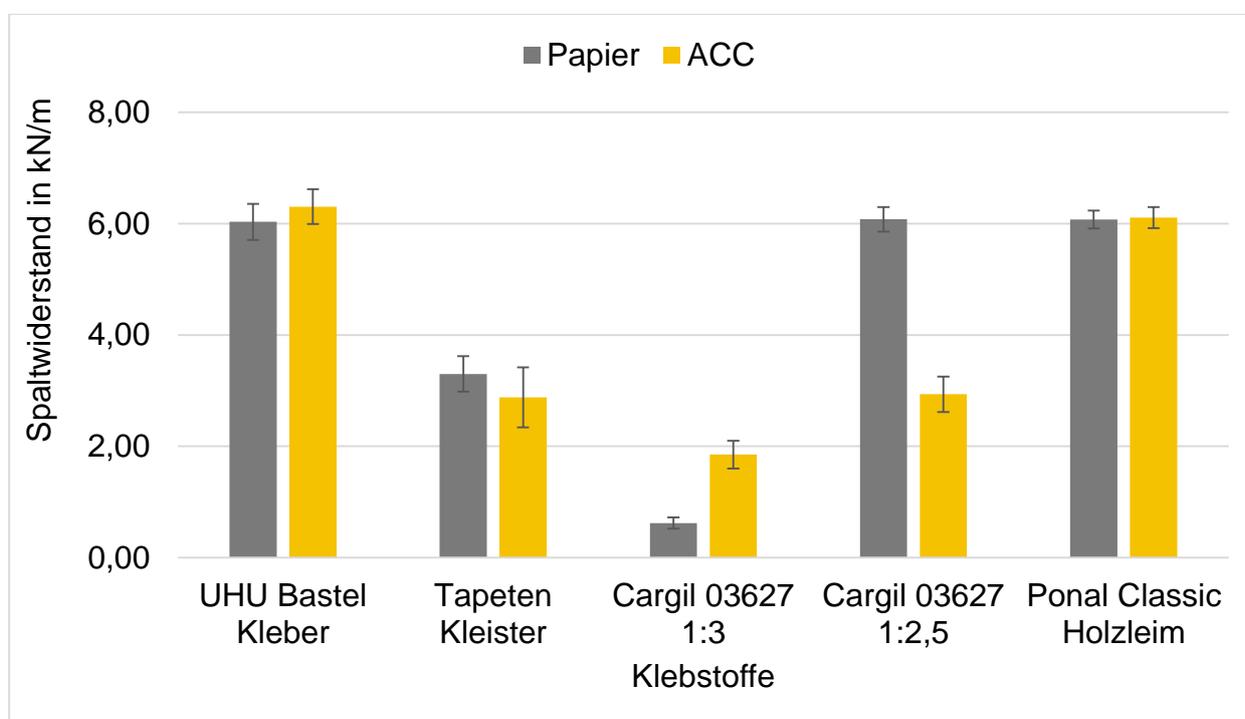
Die Versuche zeigen, dass ACC bei Wahl eines geeigneten Klebstoffes und geeigneter Herstellungsparameter sehr gut verklebt werden kann. Unter Verwendung von Methylcellulose- und Stärkekleister konnte in den durchgeführten Versuchen zwar keine ausreichende Festigkeit der Klebeverbindung erzielt werden, dies gilt jedoch auch für Papier und ist vermutlich auf einen Optimierungsbedarf bei der Laminatherstellung zurückzuführen.

#### 5.4.1.2.2 Bestimmung des Spaltwiderstandes nach DIN 54516

Mit Spaltwiderstand ist das Widerstandsvermögen eines Materials gemeint, welches es einem Aufspalten unter Zugbelastung senkrecht zur Blattebene entgegen, wobei die Kräfte nicht gleichmäßig über die gesamte Probenfläche verteilt sind.

Das Verfahren kann für die Prüfung mehrlagiger Papiere, Pappen und Kartons, aber auch für Verbundmaterialien genutzt werden und eignet sich zur Messung von Spaltwiderständen zwischen 2 kN/m und 5 kN/m. Demnach handelt es sich um eine geeignete Methode zur Prüfung der hergestellten Lamine hinsichtlich der Festigkeit der Verklebung.

Die Versuchsdurchführung erfolgte gemäß DIN 54516. Die Verfahrensgeschwindigkeiten wurden für die unterschiedlichen Materialien angepasst, sodass die vorgegebene Zeit von 8-12 s bis zum Auftreten der maximalen Kraft eingehalten wird. In Abbildung 41 sind die Mittelwerte des Spaltwiderstands für die geprüften Lamine sowie die jeweiligen Standardabweichungen dargestellt.



**Abbildung 41: Spaltwiderstand von Laminaten zur Prüfung der Klebefestigkeit**

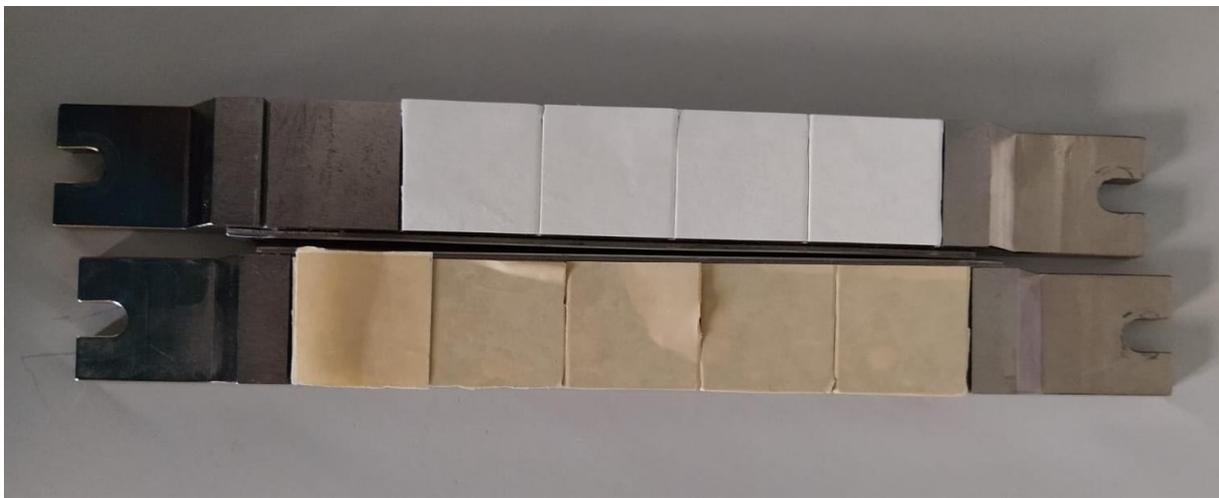
Zwischen den einzelnen Klebstoffen sind wie bereits beim Scott-Bond Test teilweise erhebliche Unterschiede zu erkennen. Der stärkerbasierte Klebstoff Cargil und der Tapeten-Kleister weisen bei ACC tendenziell geringere Festigkeiten auf. Auch bei Papier konnten unter Verwendung von Tapetenkleister und Cargil keine hohen Verbundfestigkeiten erzielt werden. Die Klebeverbindungen unter Verwendung von Ponal Classic Holzleim und UHU Bastelkleber weisen die höchsten Festigkeiten auf. Die Ergebnisse des Versuchs zur Ermittlung des Spaltwiderstands bestätigen den bereits im Scott-Bond Versuch ermittelten Tendenzen. Demnach ist eine Verklebung

von ACC prinzipiell möglich. Dennoch ist eine Anpassung der Prozessparameter zielführend, um optimale Klebeverbindungen zu erzielen.

#### **5.4.1.2.3 Internal-Bond-Test (Z-Zugversuch) nach Tappi T 541**

Die Prüfung erfolgte an einer ZwickRoell Druckprüfanlage vom Typ Z010. Die Prüfbedingungen wurden gemäß der Prüfvorschrift gewählt. Die Versuche verliefen jedoch erfolglos. Das Versagen trat zwischen Klebeband und Probe bzw. Klebeband und Einspannvorrichtung auf. In Abbildung 42 sind die Versagensbilder eines mit Uhu Bastelkleber hergestellten Laminats aus Papier dargestellt.

Nach Prüfung der Einspannvorrichtung wurde diese zur Reparatur eingeschickt. Weitere Versuche an der Anlage waren dann innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr möglich. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse aus den beiden vorangegangenen Versuche wurde von der Durchführung eines alternativen Prüfverfahrens abgesehen.



**Abbildung 42: Versagensbild der geprüften Lamine nach Tappi 541**

#### **5.4.2 Herstellung von Wellpappe im Labor- und Technikumsmaßstab**

##### ***5.4.2.1 Umformversuche im Labormaßstab***

Im Rahmen von Tastversuchen wurden an einem Xell Concora Medium Fluter ACC-Proben zu A-Wellen umgeformt. Hierbei wurde deutlich, dass neben der Temperatur der Feuchtigkeitsgehalt des Materials die Umformbarkeit maßgeblich beeinflusst.



**Abbildung 43: Im Labormaßstab hergestellte Welle aus ACC**

Anders als im Projekt geplant, wurden keine Wellenstrukturen mit geformten Metallplatten hergestellt. Diese Methode erwies sich als denkbar ungeeignet. Vorversuche haben

gezeigt, dass wenn Papier zwischen 2 Strukturplatten mit Wellen gelegt und verpresst wird, Risse im Papier entstehen. Grund dafür ist, dass das Papier mit dieser Methode nicht eingezogen wird, sondern statisch liegen bleibt und lediglich gedehnt wird. Die Dehnung ist zu stark und das Papier reißt. Das geschieht sowohl bei Rohpapier, als auch bei ACC. Ein Umformen zu einer Welle ist anscheinend nur mit Einzug möglich.

#### ***5.4.2.2 Wellenherstellung im Technikumsmaßstab und Weiterverarbeitung zu Wellpappe***

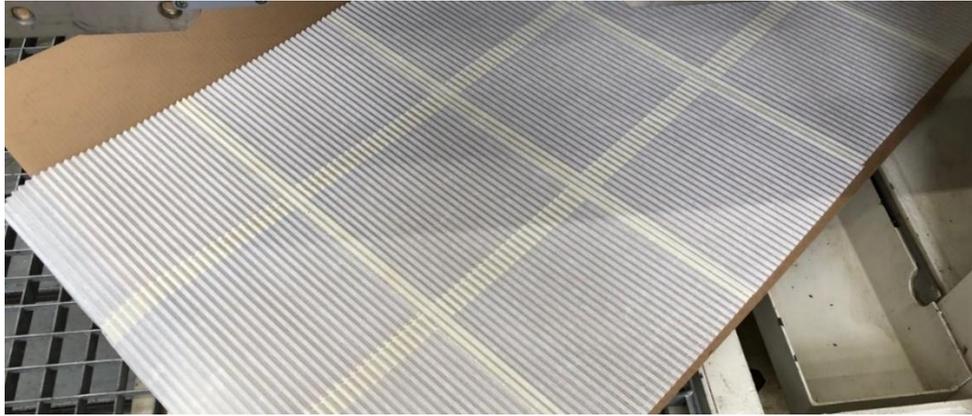
Die Herstellung von Wellenstrukturen für die weiterführenden Versuche fand beim Projektpartner BHS Corrugated Maschinen- und Anlagenbau GmbH in Weiherhammer an deren Wellenbildung-Pilotanlage statt. Dazu wurden ACC-Bögen der Größe DIN A4 aus dem Standardpapier mit geeignetem Klebestreifen zu größeren Bögen (3 in der Breite und 5 in der Länge) zusammengeklebt. Aus einer Auswahl handelsüblicher Klebestreifen wurde ein geeigneter durch Versuche empirisch ermittelt. Die zusammengefügte Bögen wurden dann einzeln durch die Riffelwalzen eingeführt. Das Rohpapier als Referenz wurde als langer Bogen umgeformt. Erste Versuche haben gezeigt, dass sich das Standard-ACC bei kalter Wellenbildung, wie erwartet, nicht optimal umformt. Diese Vermutung wird durch die Vorversuche im Labormaßstab gestützt. In Abbildung 44 ist eine solche ungleichmäßig geformte Welle dargestellt.



**Abbildung 44: Kalt geformte Welle aus ACC (70g/m<sup>2</sup> NBSK/Euka 70/30)**

Alle weiteren Versuche wurden dann mit Hitze und Dampf geplant und mit den folgenden Einstellparametern durchgeführt:

- Wellenart: A-Welle
- Anpressdruck: 22 bar
- Dampfdruck: 5 bar
- Verfahrgeschwindigkeit: 5 m/min
- Riffelwalzen Oberflächentemperatur: 150°C



**Abbildung 45: ACC-Bogen nach heißer Wellenbildung (70g/m<sup>2</sup> NBSK/Euka 70/30)**

Wie in der Abbildung 45 zu sehen ist, lässt sich ACC mit diesen Prozessparametern sehr gut in eine Wellenstruktur umformen.

Beim Projektpartner Mainteam Bild Text Kommunikation GmbH in Aschaffenburg wurden die hergestellten Wellen zu Wellpappen weiterverarbeitet. Vorversuche zur Ermittlung eines geeigneten Klebstoffes haben gezeigt, dass verschiedene handelsübliche Klebstoffe geeignet sind. Zur Verklebung bei Mainteam kam ein Uhu-Bastelkleber zum Einsatz, mit dem im Labormaßstab gute Ergebnisse erzielt wurden. Die Decklagen für die Wellpappe bestanden aus Standardpapier, welches als Rollenware vorlag, sowie ACC-Bögen, die mit Klebeband zusammengefügt wurden, um das benötigte Format zu erhalten. Parallel dazu wurden Sandwichstrukturen mit einem Kern aus Wellsteg-, Waben- bzw. Kreuzstegplatten hergestellt. Bei den Wellsteg- und Wabenplatten handelt es sich um kommerzielle Produkte. Die Kreuzstegplatten wurden aus Papier und ACC selbst hergestellt.

Als ungeeignet erwies sich der Auftrag des Klebers mittels Sprühdose, da dies nicht nur die Berge der Welle, sondern die gesamte Fläche mit Kleber benetzt. Neben dem erhöhten Bedarf an Klebstoff würde das flächige Besprühen eventuell die Festigkeitseigenschaften des Papiers beeinflussen. Der Auftrag mit Walze war ebenfalls nicht optimal, hier wäre eine höhere Viskosität des Klebstoffs von Vorteil gewesen. Das Auftragen mittels Applikator zum flächigen Auftrag von Klebstoff erwies sich als einfach und geeignet. Der Kleber wurde auf diese Weise nur auf den Wellenbergen aufgetragen. Um die Wellenstruktur beim Verkleben nicht zu beschädigen, wurden die Decklagen mit wenig Druck auf die Wellenberge appliziert. Anschließend wurden die Sandwichstrukturen bei Raumklima für 48 h getrocknet.



**Abbildung 46: Klebearbeiten bei Mainteam: Verkleben von Wellstegplatten und Wabenplatten (rechts) und die fertige Wellpappe (links).**

### 5.4.3 Charakterisierung der Wellpappen

Eine der Hauptfunktionen von Verpackungen ist es, das verpackte Gut vor mechanischen Einflüssen zu schützen. Speziell während des Transports müssen Faltpapierboxen hohen mechanischen Belastungen standhalten. Wie in AP2 gezeigt, besitzt ACC bessere mechanische Eigenschaften als Papier. Deshalb ist zu erwarten, dass auch Verpackungen und Wellpappen aus ACC bessere Eigenschaften aufweisen als solche aus Papier. Um diese These zu untersuchen, sollen die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Sandwichstrukturen im Rahmen des Projektes durch Zugversuche, 3- und 4-Punkt-Biegeversuche sowie Versuche zur Bestimmung der Berstfestigkeit geprüft werden.

Eigene Recherchen haben ergeben, dass von Sandwichstrukturen im Allgemeinen keine Zugfestigkeiten ermittelt werden. Dies ist praktisch auch nicht möglich, da Proben für eine Zugprüfung fixiert werden müssen und die Sandwichstruktur durch das Einspannen zerdrückt wird. Zugfestigkeiten werden deshalb nur von flachen Gebilden wie Papier oder Pappe ermittelt. Die Zugfestigkeiten von Rohpapier und ACC sind im AP2 zusammengefasst.

Der 4-Punkt-Biegeversuch eignet sich im Normalfall sehr gut für die Charakterisierung von Wellpappe und ergibt zuverlässige Steifigkeits- und Elastizitätswerte in Maschinen- und Querrichtung. Durch den Umstand, dass das ACC für die Wellpappenherstellung nicht in einem kontinuierlichen Prozess als Rollenware erzeugt werden konnte, sondern aus DIN A4-Bögen zusammengeklebt wurde, war es nicht möglich, Probestücke in der erforderlichen Größe aus der fertigen Wellpappe zu schneiden. Aus den Werten der 3-Punkt-Knickfestigkeit können ebenfalls Steifigkeitswerte und Elastizitätswerte abgeleitet werden. Aus diesem Grund wurde auf die Durchführung der 4-Punkt-Biegeversuche verzichtet.

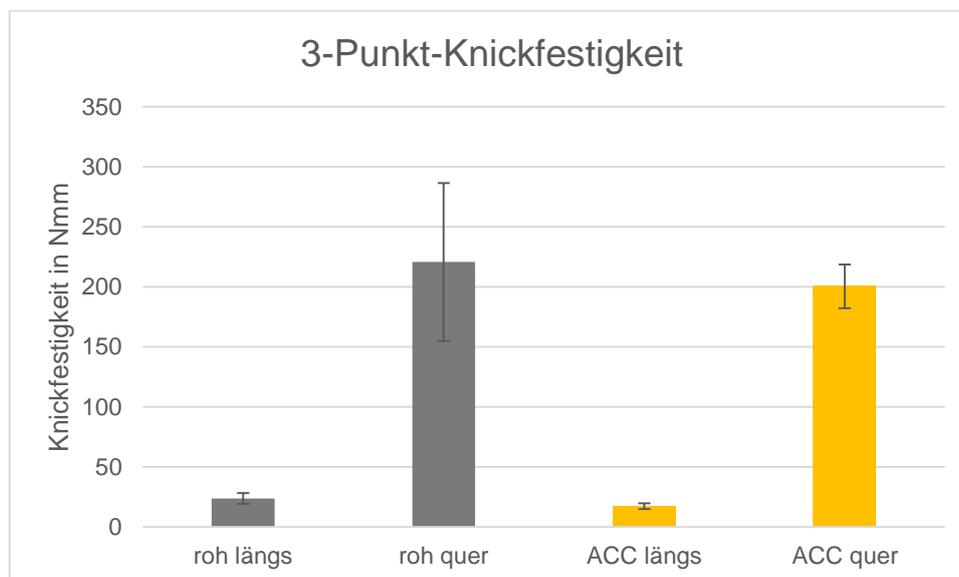
Im Folgenden werden die Versuche zur Bestimmung der 3-Punkt-Knickfestigkeit und zur Ermittlung der Berstfestigkeit beschrieben und die Ergebnisse diskutiert. Es wurden Sandwichstrukturen aus dem Standard-Papier und Standard-ACC geprüft (70% NBSK, 30% Eukayptus; 70 g/m<sup>2</sup>). Sämtliche Messgrößen sind abhängig von der Luftfeuchtigkeit, bzw. vom Feuchtegehalt der Proben. Die Messungen selbst wurden im Raumklima durchgeführt, die Proben vor der Prüfung jedoch für 24 h bei Normklima klimatisiert (50% rF, 23°C).

Neben den mechanischen Eigenschaften wurden Untersuchungen zur Wärmedämmung an verschiedenen Sandwichstrukturen aus ACC und Papier durchgeführt. Die Wärmedämmung ist bei der Lagerung und beim Transport von Gütern wichtig, bei denen ein definierter Temperaturbereich eingehalten werden muss, um die Produktqualität aufrecht zu erhalten. Verpackungen mit einer hohen Wärmedämmung verlangsamen dabei den Wärmeaustausch zwischen Verpackungsinnenem und der Umgebung. Um zu prüfen, ob ACC andere Wärmedämmeigenschaften als Papier aufweist, erfolgten Versuche nach DIN 52612. Die Ergebnisse werden im Anschluss an die mechanische Charakterisierung dargestellt.

### 5.4.3.1 3-Punkt-Knickfestigkeit nach DIN 54608

Bei einer Prüfung gemäß DIN 54608 wird der Knickwiderstand ermittelt, d.h. die Kraft, die nötig ist, um eine Probe zu knicken. Diese Prüfung ist geeignet zur Charakterisierung von Wellpappe. Der ermittelte Wert ist in der Regel abhängig vom SCT der verwendeten Ausgangspapiere. Nach Angaben von Zwick/Roell ist der Wert auch abhängig von Wellengeometrie, Güte der Wellpappenverklebung und der Ausprägung von Materialschwachstellen, wie plastische Verformung während des Herstell- und Verarbeitungsprozesses [60].

Untersucht wurden Wellpappen aus Papier und ACC. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach den Vorgaben in DIN 54608. Die ermittelten Ergebnisse sind in Abbildung 47 gegenübergestellt.



**Abbildung 47: Diagramm 3-Punkt-Knickfestigkeit Rohpapier- und ACC-Wellpappe**

Anhand der Werte wird eine starke Anisotropie der Knickfestigkeit deutlich. Bei beiden Materialien sind die gemessenen Festigkeiten in Maschinenrichtung deutlich größer. Tendenziell weisen die Wellpappen aus Papier eine höhere Knickfestigkeit auf, als Wellpappen aus ACC. Die hohen Streuungen der ermittelten Werte lassen jedoch keine eindeutigen Aussagen zu.

Da die SCT-Werte (Vergleich Kapitel 5.3) bei ACC deutlich größer sind als bei Papier, sind die ermittelten Knickfestigkeiten der Wellpappen nicht plausibel. Bei genauer Untersuchung der Proben fiel auf, dass die Decklagen der Wellpappen nicht richtig haften. Das kann bei sämtlichen Messungen zu niedrigeren Ergebnissen und zu einer größeren Streuung der Messwerte führen. Das Ablösen der Decklagen war bei ACC deutlicher zu beobachten als bei den Proben aus Papier. Als Grund wird ein schnelleres Antrocknen des Klebers bei ACC als beim Rohpapier vermutet. Die Verklebung zur Wellpappe erfolgte von Hand mit einem Applikator zum flächigen Auftrag von Klebstoff. Bei einer Probenfläche von ca. 60 x 60 cm war dieser Prozess zeitintensiv. Diese Zeit reicht bei ACC offensichtlich bereits aus, dass der Klebstoff antrocknet und seine komplette Klebewirkung nicht mehr voll entfalten kann.

### **5.4.3.2 Berstfestigkeit nach DIN EN ISO 2758**

Ein wichtiger Kennwert zur Bewertung der Qualität von Wellpappen ist die Berstfestigkeit. Diese gibt Aufschluss, welchen Widerstand eine Verpackung gegenüber stetigen oder plötzlichen Druck entgegenbringt. Die Berstfestigkeit ist der Wert, bis zu welchem Wellpappe durch einen senkrecht ausgeübten Druck belastet werden kann, ohne dass Beschädigungen auftreten und wird in Kilopascal (kPa) angegeben. Als Qualitätsmerkmal beeinflusst sie zwei relevante Aspekte:

**Schutzfunktion:** Speziell während des Transports sind Verpackungen mitunter starken Belastungen ausgesetzt. In Extremsituationen, z.B. wenn die Verpackung geworfen wird, herunterfällt oder im Transportwagen verrutscht, kann die Verpackung bersten und der Packungsinhalt freigelegt werden. Eine hohe Berstfestigkeit kann die Wahrscheinlichkeit eines solchen Versagens vermindern und ist daher für Verpackungen und von großer Bedeutung.

**Tragkraft:** Die Tragkraft der Verpackung ist der zweite wesentliche Aspekt, der von der Berstfestigkeit beeinflusst wird. Insbesondere für den Transport schwerer Produkte ist eine hohe Berstfestigkeit erforderlich, damit die Verpackung nicht bereits beim Anheben durch das Eigengewicht versagt.

Auch wenn neben der Berstfestigkeit noch andere Parameter die Qualität von Wellpappe beeinflussen, erfolgen in diesem Arbeitspaket Untersuchungen, um die Berstfestigkeit von Wellpappe aus Papier und ACC zu vergleichen.

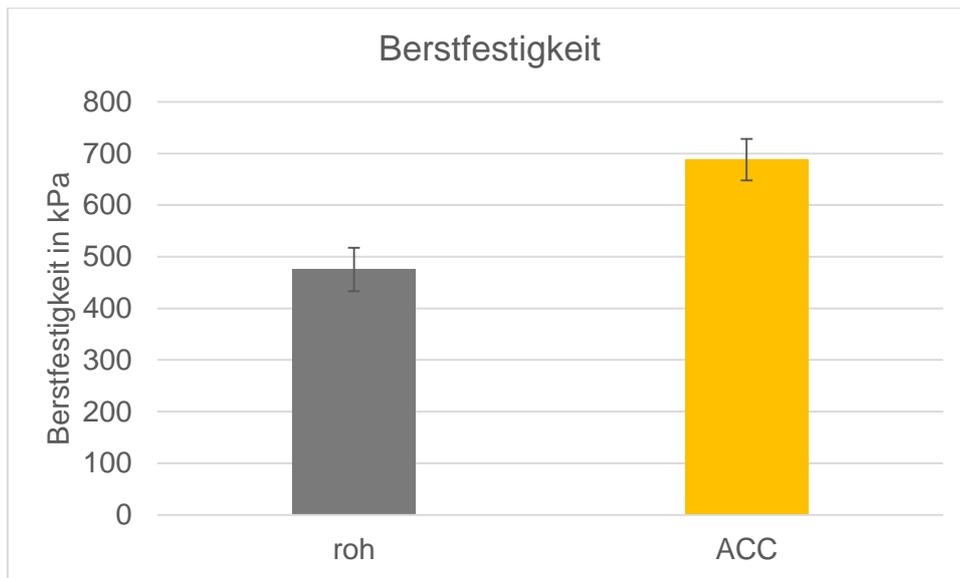
Gemäß DIN EN ISO 2758 wird für die Prüfung eine Wellpappen-Probe kreisförmig eingespannt und von einem pyramidenförmigen Stempel durchstoßen (siehe Abbildung 48). Die aufgezeichneten Werte werden in kPa angegeben und entsprechen dem maximalen Druck, der detektiert wird, bevor die Probe aufreißt. Einlagiges Papier und Wellpappe werden an verschiedenen Geräten gemessen, da sich der Prüfaufbau unterscheidet.



**Abbildung 48: ACC-Wellpappe bei der Berstfestigkeitsmessung**

Eine Ablösung der Decklagen ist bei Prüfung der Berstfestigkeit nicht aufgetreten. Aufgrund der kleineren Prüffläche, konnten Proben so ausgewählt werden, dass die Prüfung an optisch bewertet gut verklebten Proben stattfand. Zudem ist denkbar, dass die Berstfestigkeit nicht im gleichen Maße wie die Knickfestigkeit von der Klebeverbindung abhängig ist, da hier andere Kräfte wirken. Die ermittelten Werte verdeutlichen, dass Wellpappen aus ACC eine höhere Berstfestigkeit als Wellpappen aus Papier aufweisen. Diese Ergebnisse bestätigen die Messungen aus Kapitel 5.3.

In Abbildung 49 sind die Mittelwerte der aufgezeichneten Werte sowie die Standardabweichung dargestellt. Die Berstfestigkeit der ACC-Wellpappe ist im Vergleich zur Festigkeit des Wellpappe-Rohpapiers um 45 % erhöht. Dies entspricht dem Trend, der bereits bei Versuchen an den Einzellagen beobachtet wurde. Entsprechend werden die Ergebnisse als plausibel eingeschätzt. Das Problem der Delamination, wie bei der Prüfung der Knickfestigkeit beschrieben, ist bei den Versuchen zur Berstfestigkeit nicht aufgetreten. Die genauen Gründe sind unklar. Es wird vermutet, dass als Folge unterschiedlicher Lastzustände die Berstfestigkeit in einem geringeren Maße von der Festigkeit der Verklebung beeinflusst wird, als die Knickfestigkeit. Zudem sind die geprüften Flächen beim Test der Berstfestigkeit kleiner als bei der Prüfung der Knickfestigkeit. Je kleiner die Prüffläche ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich im Prüfbereich strukturelle Schwachstellen befinden, die ein Versagen begünstigen



**Abbildung 49: Berstfestigkeit Rohpapier- und ACC-Wellpappe**

### **5.4.3.3 Wärmedämmung nach DIN 52612**

Je nach verpacktem Gut kann auch eine hinreichende Wärmedämmung des Verpackungsmaterials notwendig sein. Insbesondere bei gekühlten Lebensmitteln, darf die Kühlkette nicht unterbrochen werden, um ein vorzeitiges Verderben zu verhindern. Aber auch bei technischen Produkten, Medikamenten oder Chemikalien müssen während der Lagerung und des Transports definierte Temperaturbereiche eingehalten werden, um die Produktqualität zu sichern. Eine Verpackung mit hoher Wärmedämmung kann einen Wärmeaustausch zwischen dem verpackten Gut und der Umgebung verlangsamen. Somit können die Temperaturanforderungen auch bei kurzzeitig schwankenden Umgebungstemperaturen eingehalten werden.

Bisher gibt es noch keine Untersuchungen zur Wärmedämmung von ACC. Infolge der strukturellen Umwandlungsprozesse und damit einhergehenden Verdichtung des Materials ist es aber denkbar, dass auch die Wärmedämmung beeinflusst wird. Um dies zu untersuchen, werden Versuche in Anlehnung an DIN 52612 durchgeführt. Diese Prüfvorschrift ist eigentlich für Materialien im Bauwesen ausgelegt, wurde aber auch schon zuvor erfolgreich für Wellpappe genutzt.

Erste Tastversuche haben gezeigt, dass kein Vergleich einzelner Bögen aus Papier und ACC möglich ist. Die Proben sind zu dünn und die Ergebnisse werden von Störgrößen überlagert. In weiteren Untersuchungen wurden Sandwichstrukturen geprüft. Als Kernelement kamen dabei Wellen, Kreuzstegplatten und Wabenplatten zum Einsatz (siehe Abbildung 50). Diese Geometrien wurden aufgrund ihrer Relevanz für die Verpackungsbranche ausgewählt.



**Abbildung 50: Kerngeometrien zur Herstellung von Sandwichstrukturen (von links nach rechts: Welle, Kreuzsteg und Wellsteg)**

Die Prüfung der verschiedenen Sandwichstrukturen erfolgte gemäß DIN 52612. In Tabelle 3 sind die Wärmeleitfähigkeiten der verschiedenen Sandwichstrukturen gegenübergestellt.

**Tabelle 3: Wärmeleitfähigkeiten von Sandwichstrukturen aus Papier und ACC**

Material	Dicke in mm	Wärmeleitfähigkeit in mW/(m*K)
Welle Papier	16,2	57,98
Welle ACC	16,3	58,14
Kreuzsteg Papier	16,3	85,20
Kreuzsteg ACC	17,8	76,47
Wellsteg Papier	16,1	81,90
Wellsteg ACC	16,1	81,55

Die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten liegen in einen Bereich zwischen 57,98 mW/(m\*K) bei Wellpappe aus Papier und 85,20 mW/(m\*K) bei einem Sandwichelement aus Papier mit einem Kreuzsteg als Kerngeometrie. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit maßgeblich von der Kerngeometrie und kaum vom Material abhängig ist. Lediglich bei den Sandwichstrukturen mit einem Kreuzsteg als Kern kann ein Unterschied zwischen den aus Papier und ACC ausgemacht werden. In Anbetracht der unterschiedlichen Probendicken, ist aber auch dieser Unterschied durch strukturelle Einflüsse erklärbar.

#### **5.4.4 Fazit zur Herstellung und Prüfung von Sandwichstrukturen aus ACC**

Für einen Einsatz als Verpackungswerkstoff, müssen Materialien verschiedene verarbeitungsrelevante Eigenschaften aufweisen. Im Rahmen des Projektes standen dabei die Umformbarkeit und Verklebbarkeit von ACC im Fokus. Am Beispiel der Wellpappenherstellung wurde geprüft, ob aus ACC komplexe Verpackungen hergestellt werden können. Die Wellpappen wurden anschließend mechanisch charakterisiert und gemeinsam mit anderen hergestellten Sandwichstrukturen hinsichtlich ihrer Wärmedämmeigenschaften untersucht.

In Laborversuchen wurde zunächst geprüft, ob ACC mit handelsüblichen Klebstoffen verklebt werden kann. Dazu wurden aus einzelnen ACC-Bögen Lamine hergestellt. Um eine reproduzierbare Herstellung der Lamine zu ermöglichen, wurde eine Methode entwickelt, die gleichbleibende Prozesszeiten, eine konstante Klebstoffmenge und gleichmäßige Verteilung des Klebstoffs sowie gleiche Anpressdrücke beim Verbinden der Einzellagen gewährleistet. Die anschließende Prüfung der Lamine erfolgte nach T 569 pm-00 und DIN 54516. Bei einigen der verwendeten Klebstoffe wurde keine ausreichende Festigkeit der Klebeverbindung erzielt. Dies gilt sowohl für Papier als auch ACC. Entsprechend liegt die Ursache für die geringen Festigkeiten nicht im Material, sondern im Verarbeitungsprozess oder Klebstoff. Mit anderen Klebstoffen konnten belastbare Verbindungen hergestellt werden. Insgesamt hat sich gezeigt, dass ACC prinzipiell sehr gut verklebt werden kann und teilweise sogar höhere Festigkeiten als bei Laminen aus Papier erzielt werden.

Im Technikumsmaßstab wurden Versuche zur Umformbarkeit von ACC durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass unter Einwirkung von Hitze und Dampf, ACC an handelsüblichen Maschinen für die Wellpappenherstellung umformbar ist. Die Wellen wurden anschließend zu Wellpappen weiterverarbeitet. Das Verkleben der Welle mit den Decklagen erfolgte dabei manuell.

Bei Untersuchungen zur Ermittlung der Knickfestigkeit stellte sich die Verklebung mittels Applikator bei den ACC-Proben als ungeeignet heraus. Als problematisch erwies sich, dass die Messwerte der Wellpappen aus ACC meist kleiner waren als die der Wellpappen aus Papier. Dies war und ist auch weiterhin aufgrund der höheren Festigkeitswerte des Ausgangsmaterials nicht zu erwarten. Man kann davon ausgehen, dass eine schlechte Haftung infolge des manuellen Klebstoffauftrags die Festigkeit beeinträchtigt. Durch die zweiseitige Verklebung verdoppelt sich das Problem. Es ist davon auszugehen, dass eine optimale Verklebung bei sämtlichen Messungen bessere Ergebnisse mit einer geringeren Streuung ergeben hätten. Im aktuellen Projekt waren keine unverbrauchten ACC-Wellenstrukturen mehr vorhanden, um die Versuche mit einer alternativen Methode zur Verklebung wiederholen zu können. Die Notlösung, ACC DIN A4-Bögen zusammen zu kleben, um das benötigte Format für Wellenumformung zu erzielen, bedeutete für die Forschungseinrichtung II bereits einen enormen Mehraufwand. Eine Wiederholung der Versuche war zeitlich und personell nicht durchführbar.

Bei Versuchen zur Prüfung der Berstfestigkeit sind keine derartigen Delaminationseffekte zwischen Decklage und Kern aufgetreten. Aufgrund der kleineren Prüffläche konnten Proben so ausgewählt werden, dass die Prüfung an optisch bewertet gut verklebten Proben stattfand. Zudem ist denkbar, dass die Berstfestigkeit im geringeren Maße als die Knickfestigkeit von der Klebeverbindung abhängig ist, da hier andere Kräfte wirken. Die ermittelten Werte verdeutlichen, dass Wellpappen aus ACC eine signifikant höhere Berstfestigkeit als Wellpappen aus dem entsprechenden Rohpapier aufweisen. Diese Ergebnisse bestätigen die Messungen aus AP2.

Die Versuche zur Bestimmung der Wärmedämmung von Sandwichstrukturen haben gezeigt, dass das verwendete Material hier keinen Einfluss hat. Um Verpackungen mit einer hohen Wärmedämmung zu entwerfen, ist vielmehr die Geometrie des Sandwichkerns von Bedeutung.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Weiterverarbeitung von ACC zu Wellpappe möglich ist. ACC lässt sich umformen und ist prinzipiell verklebbar. Bei anschließenden Versuchen zur Charakterisierung wurde jedoch deutlich, dass die Lagenhaftung manuell verklebter Wellpappen nicht ausreichend ist. Dies wurde durch Delaminationseffekte während der Prüfung ersichtlich. Um verlässliche Klebeverbindungen mit ACC herstellen zu können, muss der Prozess des Verklebens optimiert und idealerweise automatisiert werden.

## 5.5 Arbeitspaket 4: Charakterisierung der Barriereigenschaften

Verpackungen mit Lebensmittelkontakt benötigen für manche Anwendungsfälle eine Barrierewirkung gegenüber verschiedenen Gasen, Flüssigkeiten und flüchtigen Stoffen. Eine solche Barriere vermindert oder verhindert das Migrieren verschiedener Substanzen in beide Richtungen und sichert damit die Qualität der Lebensmittel während der Lagerung und des Transports. Ohne ausreichende Barrierewirkung kann das Lebensmittel schneller verderben, Veränderung von Geschmack, Geruch und Aussehen können auftreten. Wenn Verpackungen aus Recyclingfasern bestehen, können zudem potentiell gesundheitsschädliche Stoffe aus der Verpackung in das Lebensmittel migrieren.

Da Papier für gewisse Anwendungen mit Lebensmittelkontakt keine ausreichende Barrierewirkung aufweist, wird es üblicherweise mit Dispersions- oder Folienbeschichtungen versehen, wodurch die notwendigen Barriereigenschaften erzielt werden. Alternativ kommen Folien zum Einsatz, die aus einem oder mehreren Kunststoffen bestehen und mit dem Papier zum Laminat weiterverarbeitet oder als Innenbeutel verwendet werden. Bei beiden Ansätzen werden zumeist erdölbasierte Rohstoffe verwendet. Die Verwendung verschiedener Materialkombinationen erschwert zudem das Recycling von Verpackungen und eine biologische Abbaubarkeit ist häufig nicht gewährleistet. Im Sinne der Nachhaltigkeitsbemühungen sollten daher neue Verpackungslösungen gefunden werden, welche die Anforderungen hinsichtlich der Barrierewirkung erfüllen und ökologische Aspekte deutlich stärker berücksichtigen, also idealerweise aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen und stofflich rezyklierbar sind.

Unter ökologischen Aspekten weist ACC im Vergleich zu erdölbasierten Verbundlösungen diverse Vorteile auf. Es besteht vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen und ist laut Kalka biologisch abbaubar [22]. Die stoffliche Rezyklierbarkeit wird in 5.7.1.1 thematisiert. Inwieweit ACC Barriereigenschaften aufweist, ist bisher noch nicht hinreichend untersucht. In einigen Veröffentlichungen wird von einer verbesserten Fettbarriere berichtet [13, 61]. Da ACC eine deutlich dichtere Struktur als Papier aufweist, sind verbesserte Barriereigenschaften auch bei anderen Substanzen zu erwarten. Ob die veränderte Struktur von ACC im Vergleich zu Papier zu einer Verbesserung der Barriereigenschaften gegenüber verschiedener Substanzen führt und ob diese ggf. ausreicht, um ohne weitere Barrierebeschichtung eine Schutzfunktion der verpackten Lebensmittel zu sichern, wird im Rahmen dieses Arbeitspaketes anhand folgender Verfahren geprüft:

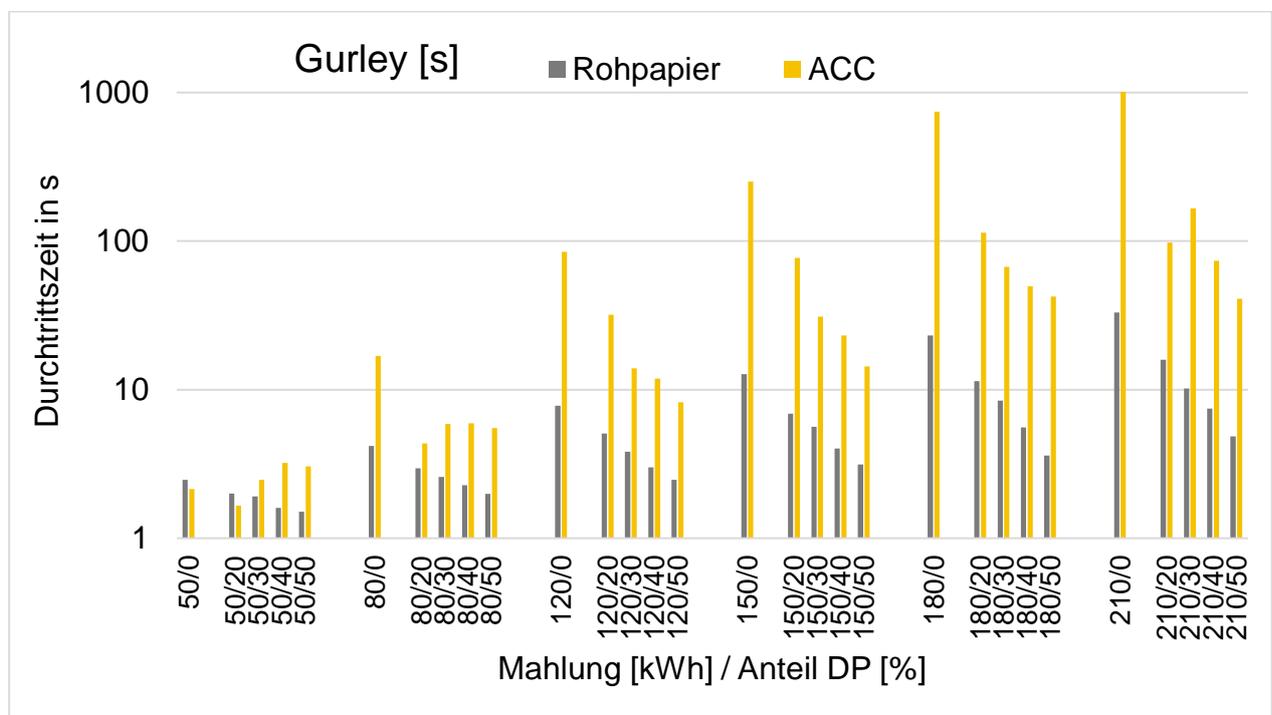
- Luftdurchlässigkeit nach Gurley ISO 5636-5:2013-11
- Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53122-1
- Fettdurchlässigkeit nach DIN 53116
- Fettbarriere TAPPI T 559 cm-02
- Gaschromatographische Untersuchungen zur Materialzusammensetzung (MOSH/MOAH)
- Hexan-Test nach BASF Hausmethode [62]
- Überprüfung und Bewertung der Barrierewirksamkeit nach SVI Guidline 2015.01\_Innenbeutel [63]

Die Versuche wurden an verschiedenen Papieren und ACC sowie teilweise an vergautschten Laminaten durchgeführt. Die jeweils untersuchten Materialien werden bei den einzelnen Versuchen beschrieben. Auf die Prüfung von verklebten Sandwichstrukturen und Laminaten wurde verzichtet. Der verwendete Klebstoff kann die Barriereigenschaften stark beeinflussen und soll daher als Einflussparameter ausgeschlossen werden. Sandwichstrukturen weisen im Allgemeinen eine relativ hohe Dicke auf. Die aufgeführten Prüfverfahren sind jedoch für Folien, Papier und andere Flächengebilde vorgesehen und eine Anwendung auf Sandwichstrukturen häufig gar nicht durchführbar.

### 5.5.1 Luftdurchlässigkeit nach Gurley ISO 5636-5

Bei ungewollter Sauerstoffzufuhr aufgrund unzureichender Barrierewirkung der Verpackung können Oxidationsprozesse das Lebensmittel beeinträchtigen. Dies kann zu einer Veränderung von Aussehen, Geruch und Geschmack führen. Wichtige Nährstoffe, wie Proteine und Vitamine bauen schneller ab und die Lebensmittel verderben vorzeitig. Bei anderen Lebensmitteln, wie bspw. Obst und Gemüse kann ein Luftaustausch mit der Umgebung jedoch sogar gewünscht sein, um den Austausch von Feuchtigkeit zu ermöglichen. Relevante Methoden zur Bestimmung der Luftdurchlässigkeit sind Gurley und Bendtsen. Aufgrund der vorhandenen Prüfanlagen erfolgte im Rahmen des Projektes eine Bestimmung nach Gurley.

Die Probenentnahme und Prüfdurchführung wurde nach ISO 5636-5 durchgeführt. Da die Prüfmethode zerstörungsfrei ist, konnte eine Vielzahl verschiedener Materialien getestet werden.



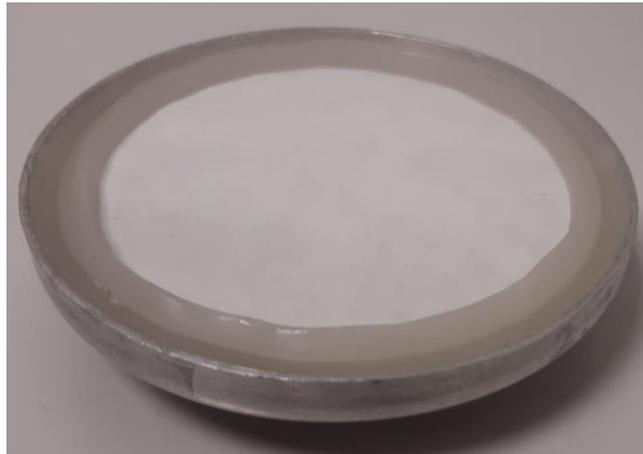
**Abbildung 51: Luftdurchlässigkeit in Abhängigkeit des Mahlgrades und des Mischungsverhältnisses von NBSK und Chemiezellstoff**

Es wird deutlich, dass ACC eine geringere Luftdurchlässigkeit als Papier aufweist. Doch auch der Mahlgrad und die Rohstoffzusammensetzung beeinflussen die Luftdurchlässigkeit erheblich. So sinkt die Luftdurchlässigkeit bei zunehmendem Mahlgrad. Eine Zugabe von Chemiezellstoff erhöht die Luftdurchlässigkeit hingegen.

### 5.5.2 Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53122-1

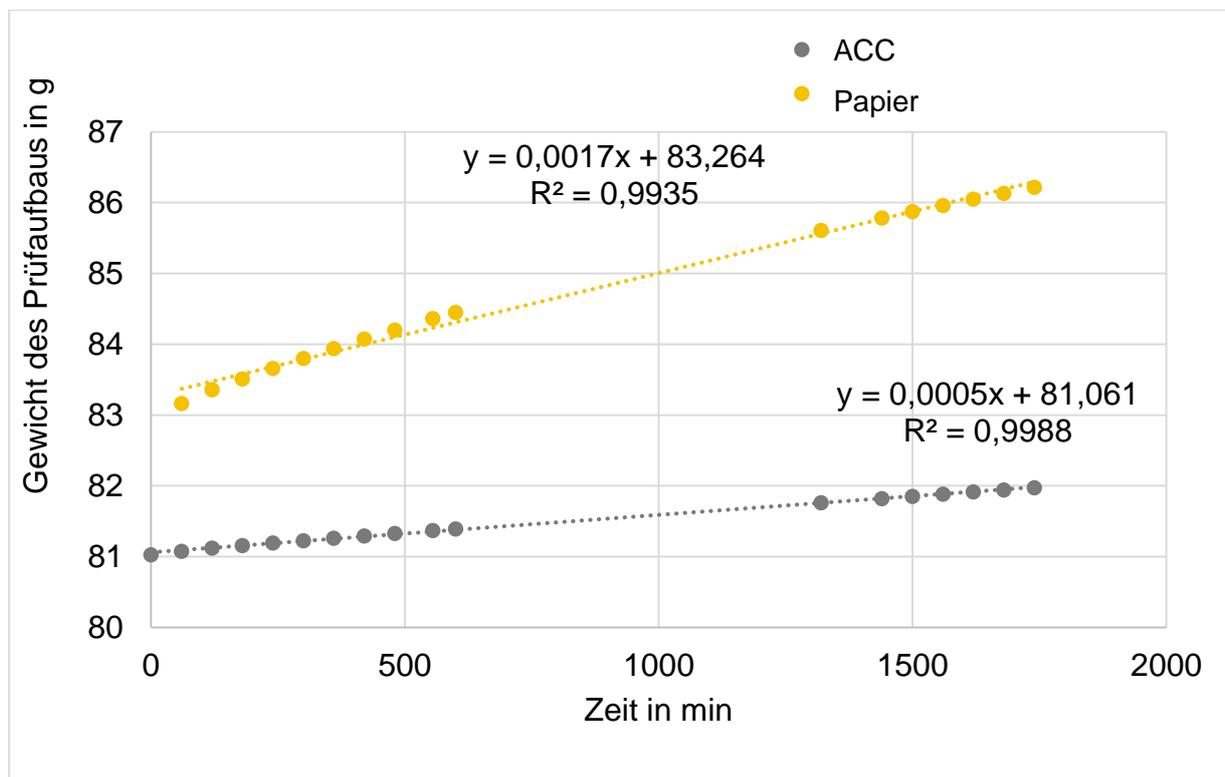
In vielen Fällen ist ein Feuchteaustausch des Lebensmittels mit der Umgebung unerwünscht. Nimmt die Verpackung Wasserdampf auf und wird feucht, begünstigt dies das Wachstum von Mikroorganismen. Bei trocken verpackten Lebensmitteln kann die Produktqualität gemindert werden, weil beispielsweise die Knusprigkeit verloren geht oder das Füllgut verklumpt. Manche Produkte, wie medizinische Artikel, können durch Feuchteinwirkung auch vollständig unbrauchbar werden.

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (WDD) erfolgt nach DIN 53122-1 mittels eines Prüfaufbaus, der in Abbildung 52 dargestellt ist.



**Abbildung 52: Prüfaufbau Wasserdampf-Durchlässigkeit**

Als Grundkörper dient eine Metallschale, welche wie vorgegeben mit Silikagel befüllt und anschließend mit dem zu prüfenden Material und heißem Wachs versiegelt wird. Die Herstellung der Prüfpakete erfolgte bei Normklima (23°C, 50 % relative Luftfeuchte). Direkt nach Probenfertigstellung wird das Gewicht des gesamten Prüfaufbaus an einer digitalen Waage auf eine Nachkommastelle genau bestimmt. Im Anschluss erfolgt die Lagerung bei Normklima. In Abständen von ca. 60 min wird das Gewicht der Prüfkörper erfasst. In Abbildung 53 sind beispielhaft die Messwerte des geprüften Standard-Papiers und Standard-ACCs dargestellt.



**Abbildung 53: Messwerte Wasserdampf-Durchlässigkeit**

Für die Bewertung der Wasserdampfdurchlässigkeit ist der Zeitbereich relevant, in dem eine lineare Gewichtszunahme vorliegt. In den ersten Minuten können Abweichungen vorliegen bspw. da die Probe während der Herstellung nicht klimatisiert und das Wachs noch warm ist. Im späteren Versuchsverlauf ist eine Abflachung der Gewichtszunahme zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Wassergehalt im Silikagel der Sättigungsgrenze annähert. Die berechneten Wasserstromdiffusionsdichten der untersuchten Proben sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Wasserdampfdiffusionsstromdichte von Papier und ACC**

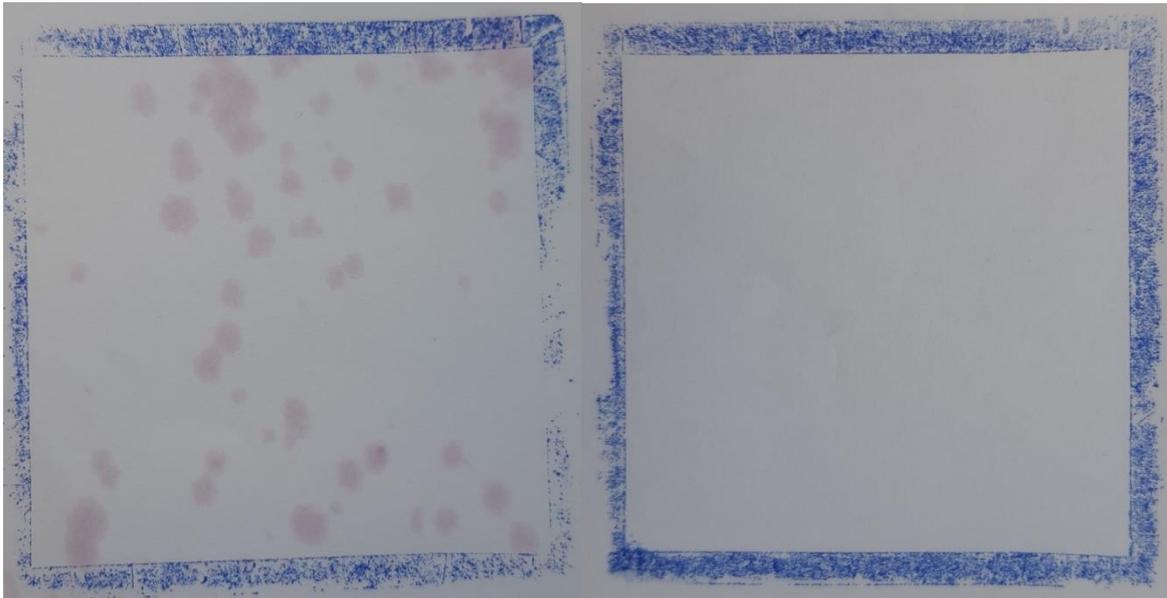
Material	Wasserdampfdiffusionsstromdichte in Kg/h * d
Standard-Papier	3,78E <sup>-1</sup>
Standard-ACC	1,52E <sup>-1</sup>
Vergautschtes Papier	6,53E <sup>-1</sup>
Vergautschtes ACC	1,43E <sup>-1</sup>
Kommerziell erhältliches beschichtetes Papier als Referenzprobe	2,74E <sup>-3</sup>

Es wird ersichtlich, dass ACC eine deutlich geringere Wasserdampfdurchlässigkeit als ein vergleichbares Papier aufweist. Im Vergleich zu einem kommerziellen Produkt mit ausgewiesener Wasserdampfbarriere ist die Barrierewirkung bei ACC jedoch deutlich geringer.

**5.5.3 Bestimmung der Fettdurchlässigkeit nach DIN 53116**

Die Fettbarriere stellt eine weitere gebräuchliche Barriereanwendung dar. Insbesondere fetthaltige Lebensmittel stellen an Einwegverpackungen im Einzelhandel oder als To-Go Verpackungen im Gastrobereich hohe Ansprüche an die verwendeten Materialien.

Um die Barrierewirkungen gegen Fette bei dauerhaftem Kontakt zu untersuchen, erfolgt eine Prüfung in Anlehnung an DIN 53116. Als Ausgangsmaterial für die Versuche werden das Standard-Papier und Standard-ACC untersucht. Abweichend zur Prüfvorschrift wurden zunächst nur 4 statt 10 Proben von jedem Material untersucht. Teilweise wurde zudem vom vorgesehenen Prüfformat A6 abgewichen, um die Prüfung von Laborblättern zu ermöglichen. Der vorgesehene Prüfbereich sowie ein umgebender Rand bleiben dabei unbeeinträchtigt. Die restlichen Utensilien wurden gemäß der Prüfvorschrift ausgewählt und die vorgeschriebene Verfahrensweise beim Vorbereiten des Versuchs und Auftragen des Palmfetts eingehalten. Da erwartet wurde, dass insbesondere Papier aus reinem Zellstoff eine schlechte Barrierewirkung aufweist, wurde mit der niedrigsten Stufe 1 nach DIN 53116 begonnen. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 54 und Abbildung 55 dargestellt.



**Abbildung 54: Fettbarriere Stufe 1 nach DIN 53116 Papier (links) und ACC (rechts)**

Es wird deutlich, dass Papier keinerlei Barrierewirkung aufweist. Bereits nach 10 Minuten sind deutliche Spuren des roten Palmfetts auf dem Anzeigepapier sichtbar. Bei ACC sind bei gleichen Bedingungen keinerlei Spuren von Palmfett zu erkennen. Erst bei Stufe 2, nach 10 Minuten unter Beaufschlagung eines Drucks von 980 Pa durch Auflegen eines Gewichts, werden erste Spuren sichtbar und bei Stufe 3, nach 1 Stunde unter Druck, sind deutliche Spuren vom Fett zu erkennen (siehe Abbildung 55).



**Abbildung 55: Fettbarriere ACC Stufe 2 (links) und 3 (rechts) nach DIN 53116**

Wie angenommen, wirkt sich die Verdichtung des Materials während des Umwandlungsprozesses positiv auf die Fettbarriere aus. Dennoch kann nicht von einer vollständigen Fettbarriere ausgegangen werden. Für kurzzeitigen Kontakt kann die Barrierewirkung von ACC bereits ausreichend sein. Für die langfristige Aufbewahrung fettiger Lebensmittel ist das untersuchte ACC ohne weitere Beschichtungen nur bedingt geeignet.

#### **5.5.4 Fettbarriere TAPPI T 559 cm-02 (KIT-Test)**

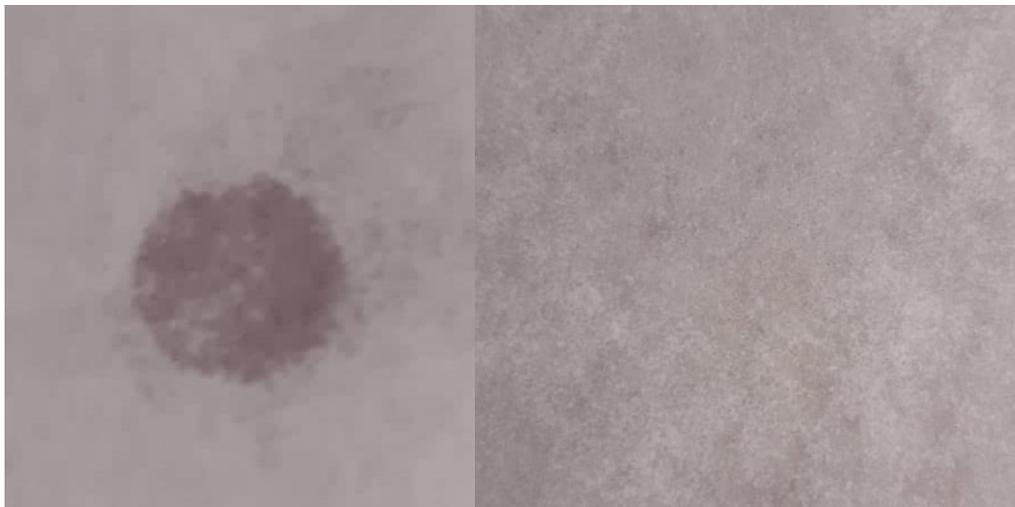
Zur Prüfung der Fettbarriere gemäß Tappi T 559 cm-02 werden 5 Prüfkörper mit einer Fläche von 216 mm × 279 mm aus dem Probematerial entnommen. Diese werden auf eine dunkle Oberfläche gelegt und mit einer Prüflüssigkeit beträufelt. Die Prüflüssigkeit besteht aus Rizinusöl (analyserein, von Carlo Erba), Toulon (analyserein, z.B. von Merck) und n-Heptan (analyserein, z.B. von Merck) in veränderlichen Anteilen. Die genaue Zusammensetzung für die verschiedenen Stufen ist in Tabelle 5 dargestellt.

**Tabelle 5: Lösungen für KIT-Test nach TAPPI T 559 cm-02**

Kit Number.	Rizinusöl in g	Toluen in ml	n-Heptan in g
1	969,0	0	0
2	872,1	50	50
3	775,2	100	100
4	678,3	150	150
5	581,4	200	200

6	484,5	250	250
7	387,6	300	300
8	290,7	350	350
9	193,8	400	400
10	96,9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Für den Versuch wird ein Tropfen der Flüssigkeit aus einer Höhe von ca. 13 mm auf das zu prüfende Material gegeben. Nach 15 s Einwirkzeit wird der Tropfen mit einem Tuch weggewischt. Im direkten Anschluss wird optisch bewertet, ob sich der benetzte Bereich verdunkelt. Dies würde bedeuten, dass Testflüssigkeit in das Material gedrungen und keine Barrierewirkung vorhanden ist. Begonnen wird mit einer Flüssigkeit mittlerer Kit Number. Je nach Materialverhalten wird der Versuch anschließend mit einer Testflüssigkeit höherer oder niedrigerer Stufe wiederholt. Die Versuche werden wiederholt, bis die zutreffende Kit Number gefunden wird, bei welcher auf dem untersuchten Material keine Rückstände zu erkennen sind. Im Rahmen der Untersuchungen wurde das Standard-Papier und Standard-ACC untersucht.



**Abbildung 56: Fettbarriere nach Tappi T 559 cm-02 links Standard-Papier, rechts Standard-ACC**

In Abbildung 56 sind Proben direkt nach dem Abwischen der Testflüssigkeit abgebildet. Es wird deutlich, dass sich das Papier lokal verdunkelt. Für den Versuch wurde Testflüssigkeit der Stufe 1 verwendet. Im Gegensatz dazu sind beim untersuchten Standard-ACC selbst bei der höchsten Stufe keine Veränderungen sichtbar. Gemäß der Prüfvorschrift weist ACC daher eine sehr gute Barrierewirkung auf. Da ACC im Vergleich zu Papier deutlich transparenter ist, ist jedoch auch denkbar, dass Ölrückstände auf dem ACC nicht erkannt werden können und der Versuch nicht zur Prüfung von ACC geeignet ist.

### **5.5.5 Gaschromatographische Untersuchung zur Materialzusammensetzung**

Gemäß Antrag ist die Durchführung von Tenax-Migrationstests vorgesehen. Diese Methode ist zur Untersuchung von Papieren und Karton entwickelt, die für einen Kontakt mit trockenen Lebensmitteln gedacht sind. Das Verfahren dient zur Einschätzung der Migration oder des Übergangs von flüchtigen Substanzen aus Papier bzw. Karton in Lebensmittel. Der Test ist insbesondere bei der Verwendung von Altpapier relevant, da im Altpapier verschiedene Substanzen vorhanden sein können, die als gesundheitlich bedenklich gelten oder deren toxikologische Wirkung diskutiert wird. Diese können über die Gasphase in Lebensmittel übergehen und dann vom Menschen aufgenommen werden. Bei ACC ist nicht zu erwarten, dass gesundheitsschädliche Substanzen in solchen Konzentrationen vorhanden sind, dass bedenkliche Mengen in das Lebensmittel übergehen können. Das hergestellte ACC besteht vollständig aus Frischfasern und wird ohne Additive verarbeitet. Die bei der Herstellung eingesetzten Chemikalien werden neutralisiert und vollständig ausgewaschen. Aus genannten Gründen wurden daher im vorliegenden Projekt keine Tenax-Versuche durchgeführt, sondern zur Materialcharakterisierung und zum Ausschluss möglicher Kontaminationen lediglich direkt die Konzentration von MOSH/MOAH im ACC bestimmt.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden zunächst alle MOSH/MOAH Verbindungen aus dem ACC mit einem geeigneten Extraktionsmittel (n-Hexan und Ethanol 1:1 volumenbezogen) in den Lösemittel-Extrakt überführt. Anschließend wurde die Konzentration der Substanzen mittels Gaschromatografie analysiert. Für die Extraktion werden 2 g der Probe (ofengetrocknet) mit 10 ml einer Mischung aus n-Hexan/Ethanol 1:1 versetzt. Zudem werden mit einer µl-Spritze 50 µl der Internen Standardlösung zugeben. Die so hergestellte Suspension wird unter gelegentlichem Schütteln für 2 h stehengelassen. Anschließend werden 5 ml des Extrakts mit einer Pipette entnommen und in ein 20 ml Headspace-Vial überführt. Nach Zugabe von 10 ml Reinstwasser wird das Ethanol durch kräftiges Schütteln entfernt. Die Hexanphase wird abgenommen und in ein 1,5 ml Vial überführt und bis zur Analyse aufbewahrt.

Für die chromatographische Untersuchung wurden folgende Chemikalien verwendet:

- n-Dekan (ALFA AESAR Nr.: A14732)
- n-Dodecan (ALFA AESAR Nr.: A14834)
- n-Tetradecan (ALFA AESAR Nr.: 30809)
- n-Pentacosan (ALFA AESAR Nr.: 30880)
- Bicyclohexyl (Aldrich-Nr.: D79403-5G)

- n-Hexan z.A. (Chemsolute 1929.2500)
- Ethanol z.A. (Merck Emsure 1.00983.2500)

Zunächst wurde eine interne Standardlösung hergestellt. Dafür werden Je 200 mg n-Decdan, n-Dodecan, n-Tetradecan, n-Pentacosan und Bicyclohexyl in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und bis zur Eichmarke mit n-Hexan aufgefüllt. 50 µl dieser Lösung enthalten 200 µg des jeweiligen Analyten.

Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie an GC Agilent 6890N – MSD 5975B  
Die wichtigsten Rahmenbedingungen des Analysevorgangs sind in wie folgt:

- 60 m Trennsäule (Agilent 19091S-436 HP-5MS)
- Liner: Gerstel Glasverdampferrohr mit Glaswolle
- 1,2 µl Injektionsvolumen
- Scanbereich 35-550 GC-MS
- Trägergas: 127,7 kPa Helium
- Temperaturprogramm: 70° C (30 s), 12° / s bis 310° C

Analysiert werden Hexan (Blindwertmessung) und die Probe. In Abbildung 57 sind das ermittelte Chromatogramm der gemessene Standard-ACC-Probe und des Hexans abgebildet. Zudem wird das Chromatogramm einer Referenzprobe aus Recyclingkarton dargestellt, welche zu einem früheren Zeitpunkt analysiert wurde.

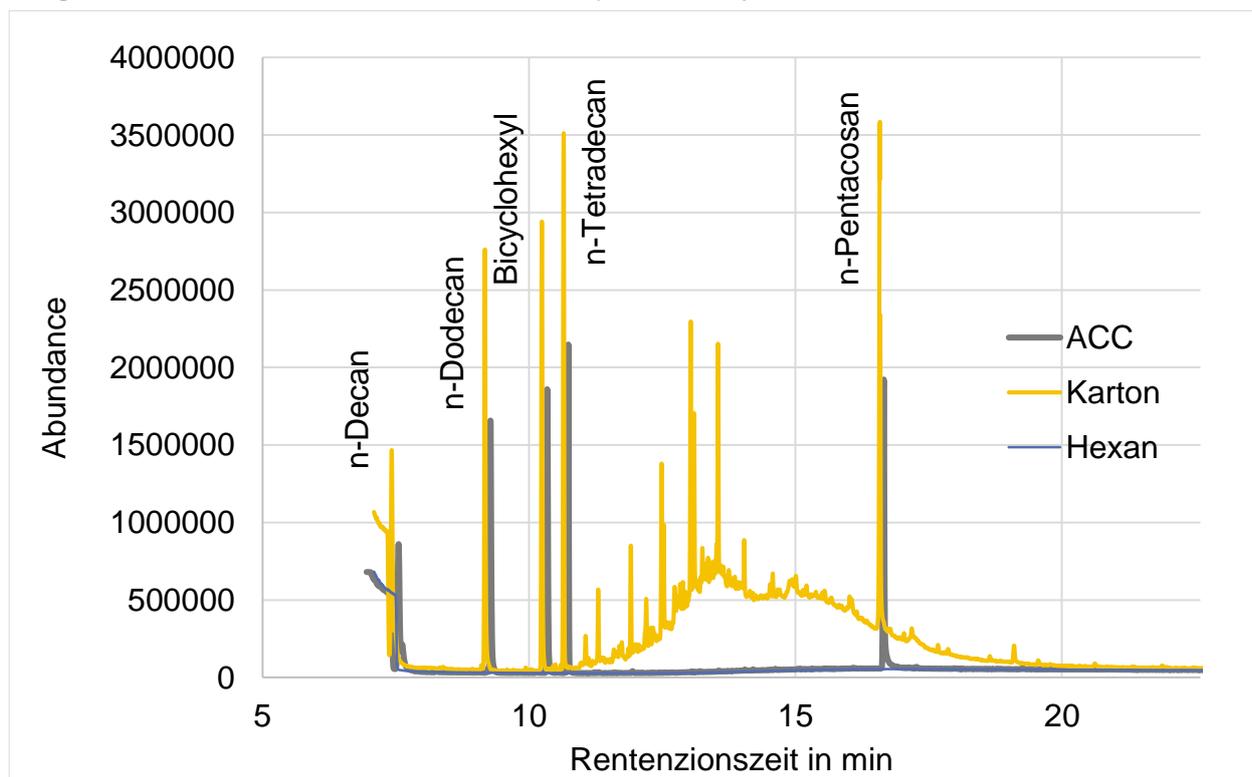


Abbildung 57: Chromatogramm von ACC, Hexan und Recyclingkarton

Bei den beiden Proben (ACC und Karton) sind die Peaks der einzelnen Substanzen aus der Standardlösung zu sehen. Bei ACC sind ansonsten keine weiteren Peaks zu erkennen. Bei Karton sind im Bereich von C10 (n-Decan) bis C25 (n-Pentacosan) deutliche Signale durch MOSH/MOAH zu verzeichnen („Ölberg“). Die Auswertung hat ergeben, dass die Konzentration von MOSH/MOAH in der ACC-Probe unterhalb der Nachweisgrenze von 30 µg/g liegt.

Die Vermutung, dass aus Materialien, die aus Frischfaserzellstoffen hergestellt wurden, keine Mineralölverbindungen in quantifizierbarer Menge enthalten sind, hat sich bestätigt.

### **5.5.6 Hexan-Test nach BASF**

Auch wenn die Verpackung selbst frei von Schadstoffen ist, können über die Gasphase schädliche Substanzen aus der Umgebung durch die Verpackung migrieren und das Lebensmittel kontaminieren. Dies kann beispielweise passieren, wenn die verpackten Lebensmittel in einer größeren Umverpackung gelagert und transportiert werden, welche mit Mineralölverbindungen belastet ist. Die Haupteintragsquelle solcher Mineralölverbindungen sind Zeitungsdruckfarben, die über bedruckte Zeitungen in den Altpapierkreislauf gelangen. Problematisch ist, dass diverse aromatische Mineralölverbindungen unter Verdacht stehen, krebserregend zu sein oder zumindest Entzündungsreaktionen im Körper auslösen können. In verschiedenen Projekten wurde bereits die Möglichkeit untersucht, auf den Einsatz von Mineralölen bei Druckfarben zu verzichten, bisher fehlen aber noch alternative Lösungsansätze für den Massenmarkt. Im Altpapiercontainer werden Zeitungen, Papierverpackungen und andere Materialien vermischt. Durch aufwendige Sortierprozesse gelingt es, die unterschiedlichen Produkte großteils wieder zu sortieren. Dennoch kann nicht verhindert werden, dass Mineralöle aus bedruckten Zeitungen in den gesamten Altpapierkreislauf gelangen.

Für die Entwicklung von Barrierebeschichtungen werden Methoden benötigt, um die Barrierewirkung zu bewerten. Die exakte Bewertung der Barrierewirkung erfordert zeitlich und apparativ aufwendige Messmethoden. Für die Analyse der Wirksamkeit von Barriereverpackungen gegen Mineralölmigration braucht die Industrie hingegen eine einfache, schnelle und günstige Methode, um zumindest eine erste Einschätzung zur Barrierewirkung treffen zu können.

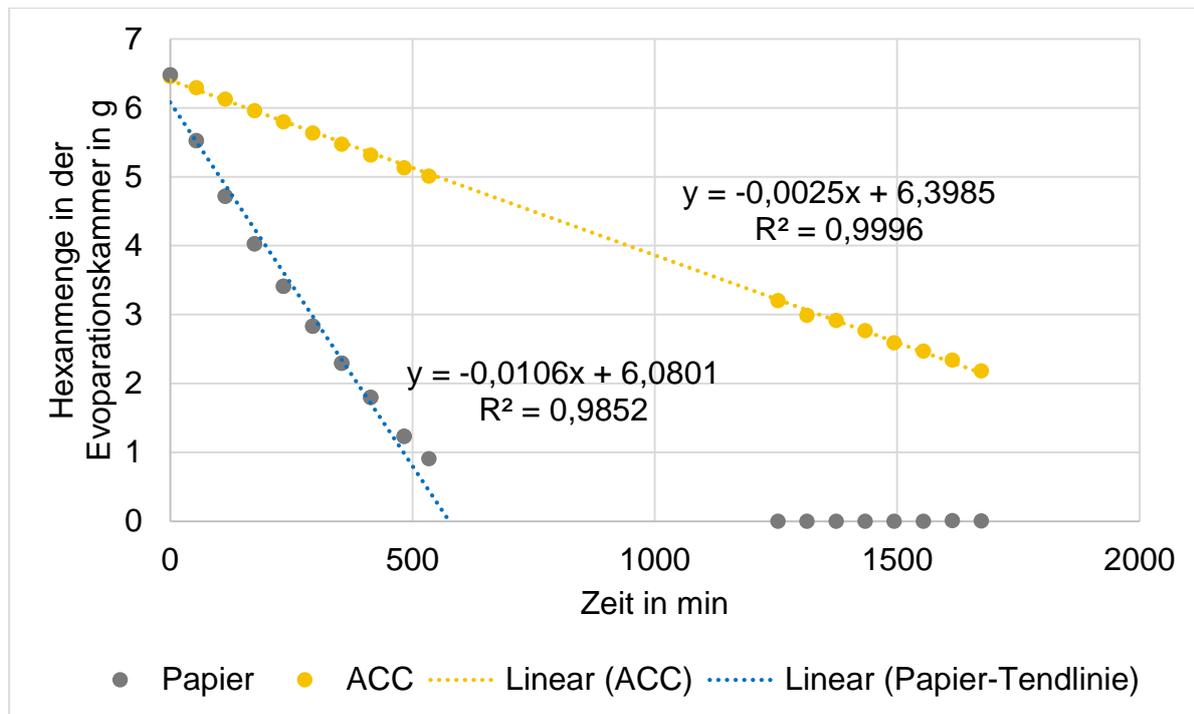
Eine solche Methode stellt der Hexan-Test dar, welcher von der BASF speziell zur Prüfung von Barrierebeschichtungen und Verpackungen mit Barrierebeschichtung gegenüber Mineralölen entwickelt wurde [62]. Dabei erfolgt eine gravimetrische Bestimmung der Permeation von n-Hexan durch das zu untersuchende Material. Im Rahmen des Projektes wurde die Barrierewirkung des Standard-Papiers und Standard-ACCs gemessen.

Neben den untersuchten Verpackungen kommt n-Hexan in technischer Qualität zum Einsatz. Zudem werden Evaporationskammern (siehe Abbildung 58) und eine Feinwaage benötigt.



**Abbildung 58: Prüfaufbau mit Evaporationskammer für den Hexan-Test nach BASF**

Bei der Versuchsdurchführung werden die verschiedenen zu prüfenden Materialien zunächst für 24 h unter Normklima aufbewahrt. Anschließend werden aus jedem Material drei Proben mit einem Durchmesser von 72 mm entnommen und visuell auf Schäden geprüft. In die Evaporationskammern werden jeweils 10 ml n-Hexan pipettiert. Anschließend wird die Kammer mit einem verschraubbaren Deckel, zwei Dichtringen und dem Probematerial als Barriere für den Hexanaustritt verschlossen. Das n-Hexan kann so nur durch die Probe entweichen. Die resultierende Fläche, in welcher eine Migration stattfinden kann, hat einen Durchmesser von 62 mm. Die hergestellten Prüfaufbauten werden einzeln gewogen und der Masseverlust ca. alle 60 Minuten ermittelt. Da keine Waage mit elektronischer Aufzeichnung zur Verfügung steht, erfolgen nachts keine Messungen. Die aufgezeichneten Werte sind in Abbildung 59 dargestellt. Hierbei wird das Gewicht des jeweiligen Prüfaufbaus inklusive des Probengewichts gemessen, das vorher separat bestimmte Probengewicht davon abgezogen und zur besseren Interpretierbarkeit lediglich das Gewicht des n-Hexan abgebildet.



**Abbildung 59: Versuchsergebnisse des Hexan-Test**

Die Permeationsrate des n-Hexans kann anhand der Permeationskurven abgeleitet werden. Dazu wird lediglich der Bereich linearer Abnahme betrachtet und durch Regressionsanalyse die Steigung der angenommenen Geraden ermittelt. Diese sind im Graphen als „Linear“ bezeichnet und mit der entsprechenden Formel und dem Bestimmtheitsmaß versehen. Um eine flächenunabhängige Permeation zu erhalten und die Vergleichbarkeit verschiedener Prüfungen zu erleichtern, wird die n-Hexan Permeationsrate üblicherweise in  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$  angegeben. Bei einem Durchmesser der Prüffläche von 0,07 m ergibt sich für das Papier eine Permeationsrate (Hexane Vapor Transmission Rate kurz HVTR) von  $4.897 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$  und für ACC  $1.155 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$ . Somit weist ACC eine bessere Barrierewirkung als Papier auf. Für die meisten realen Anwendungsfälle sind die ermittelten Barriereigenschaften aber nicht ausreichend. Gemäß der gleichen Veröffentlichung [62] spricht BASF erst ab einer HVTR kleiner  $1.000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$  von einer funktionalen Barriere. Sehr gute Barrieren, wie Aluminiumfolie oder PET haben eine HVTR kleiner 10 [62].

### **5.5.7 SVI Guidline 2015.01\_Innenbeutel**

Im Rahmen einer wissenschaftlichen Untersuchung aus dem Jahr 2012 wurde gezeigt, dass neben Mineralölverbindungen eine Vielzahl anderer Substanzen in altpapierhaltigen Verpackungen enthalten sind, deren toxikologische Auswirkungen bedenklich sein können [64]. Die Zielhaftigkeit des Ausschleusens einzelner Stoffe scheint daher ebenso fraglich, wie die Umsetzbarkeit der Prüfung von Barrierematerialien gegenüber der Migration sämtlicher möglicherweise bedenklicher Substanzen.

Die SVI Guidline 2015.01\_Innenbeutel bietet die Möglichkeit, zumindest bei einer Auswahl von Substanzen eine genaue Spezifikation der Migrationsmenge durchzuführen [63]. Die Prüfmethode berücksichtigt dabei sowohl die verlangsamte Diffusion durch die Barrierschicht als auch eine Verringerung des Durchtritts durch Absorption im geprüften Material. Nachteilig sind der hohe Zeitaufwand bei der Versuchsdurchführung und die kostenintensiven Verbrauchsmaterialien.

Im Rahmen des Projektes wurden Untersuchungen gemäß der Prüfnorm durchgeführt, um die Barrierewirkung von Papier und ACC gegenüber n-Heptadecan, Dipropylphthalat und 4-Methylbenzophenon zu bewerten.

N-Heptadecan ähnelt in seiner Struktur häufig eingesetzten Mineralölen. Da es selbst bei Verpackungsanwendungen nicht eingesetzt wird, ist es ein geeigneter Surrugatstoff, um die Migration von Mineralölen zu simulieren.

Dipropylphthalat ist ein Weichmacher, welcher häufig in Kunststoffen eingesetzt wird und über den Altpapierkreislauf eingetragen wird. Bei 4-Methylbenzophenon handelt es sich um einen UV-Photoinitiator, der in Druckfarben und Lacken verwendet wird, damit diese schneller trocknen. Der Stoff gehört zur Gruppe der Benzophenone, von denen einige gesundheitlich bedenklich sind. Aufgrund seines Einsatzes beim Bedrucken von Lebensmittelverpackungen und der damit gegebenen Wahrscheinlichkeit eines Übergangs ins Lebensmittel, wird 4-Methylbenzophenon ebenfalls untersucht. Die geprüften Materialien sind nachfolgend benannt und die Vorgehensweise bei der Herstellung wird in den Kapiteln 5.1 und 5.2 genauer beschrieben:

- Standard-Papier
- Standard-ACC
- RK-NBSK-0-Papier
- RK-NBSK-0-ACC
- RK-NBSK-200-Papier
- RK-NBSK-200-ACC

Nebst den geprüften Bögen aus Papier und ACC kamen folgende Materialien zum Einsatz:

- n-Heptadecan, z.B.: Fluka 51590
- Dipropylphthalat, z.B. Sigma Aldrich 290602
- 4-Methylbenzophenon, z.B. Sigma-Aldrich M29959
- Karton zu Herstellung eines Donorkartons
- Silikonpapier als Absorbens, z.B. BGB-Analytik DIV-PAPER-PDMS-PK10

Die Versuche erfolgten in Anlehnung an die SVI Guidline 2015.01\_Innenbeutel. Bei der Prüfung von Rapid-Köthen Blätter musste vom vorgegebenen A6 Format abgewichen

werden, da die Blätter mit einem Durchmesser von 20 cm zu klein sind. Hier wurde ein Quadrat mit einer Kantenlänge von 145 mm verwendet. Die sonstigen Vorgaben zur Herstellung der Testpakete wurden eingehalten. Die Lagerung der Testpakete erfolge bei Normklima. Nach 1, 2, 4 und 8 Tagen werden Proben mit einer Größe von 2 cm Breite und 9 cm Länge aus dem Silikonpapier geschnitten. Zur Extraktion der zu untersuchenden Substanzen werden die Proben zerschnitten und mit 2 ml MTBE/5 % Methanol und 5 µl Standardlösung über Nacht in einer verschraubbaren Flasche gelagert. Anschließend erfolgten gaschromatographische Untersuchung an einem GC Agilent 6890N – MSD 5975B zur Bestimmung der Migrationsmenge von n-Heptadecan, Dipropylphthalat und 4-Methylbenzophenon. In Anlehnung an die Prüfvorschrift wurden die Versuchsparameter, wie in Tabelle 6 dargestellt, angepasst.

**Tabelle 6: Prozessparameter der gaschromatographischen Untersuchung nach SVI-Guideline**

Vorgaben gemäß Prüfnorm	Angewandte Parameter
15 m Trennsäule ohne Vorsäule	60 m Trennsäule
Trägergas: 60 kPa Helium	Trägergas: 127,7 kPa Helium
Injektorröhrchen mit 10 Pfopf aus desaktivierter Glaswatte knapp über Säuleneingang positioniert	Injektorröhrchen mit 10 Pfopf aus desaktivierter Glaswatte knapp über Säuleneingang positioniert
Temperaturprogramm Injektor bei: 60° C, 14,5°/s bis 250° C	Temperaturprogramm: 70° C (30 s), 12° / s bis 310° C
Einspritzvolumen: 1 µl	1,2 µl
Temperaturprogramm Ofen: 50° C (7 min), 10° / min bis 350° C	Temperaturprogramm Ofen: 70° C (7 min), 15° / min bis 310° C

Die fortschreitende Migration der Surrogatstoffe N-Heptadecan, Dipropylphthalat und 4-Methylbenzophenon ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Prozentangabe zur Menge des migrierten Stoffs ist dabei auf die Gesamtmenge des jeweiligen Surrogatstoffes bezogen, welche zu Beginn des Experiments im Donorkarton gemessen wurde.

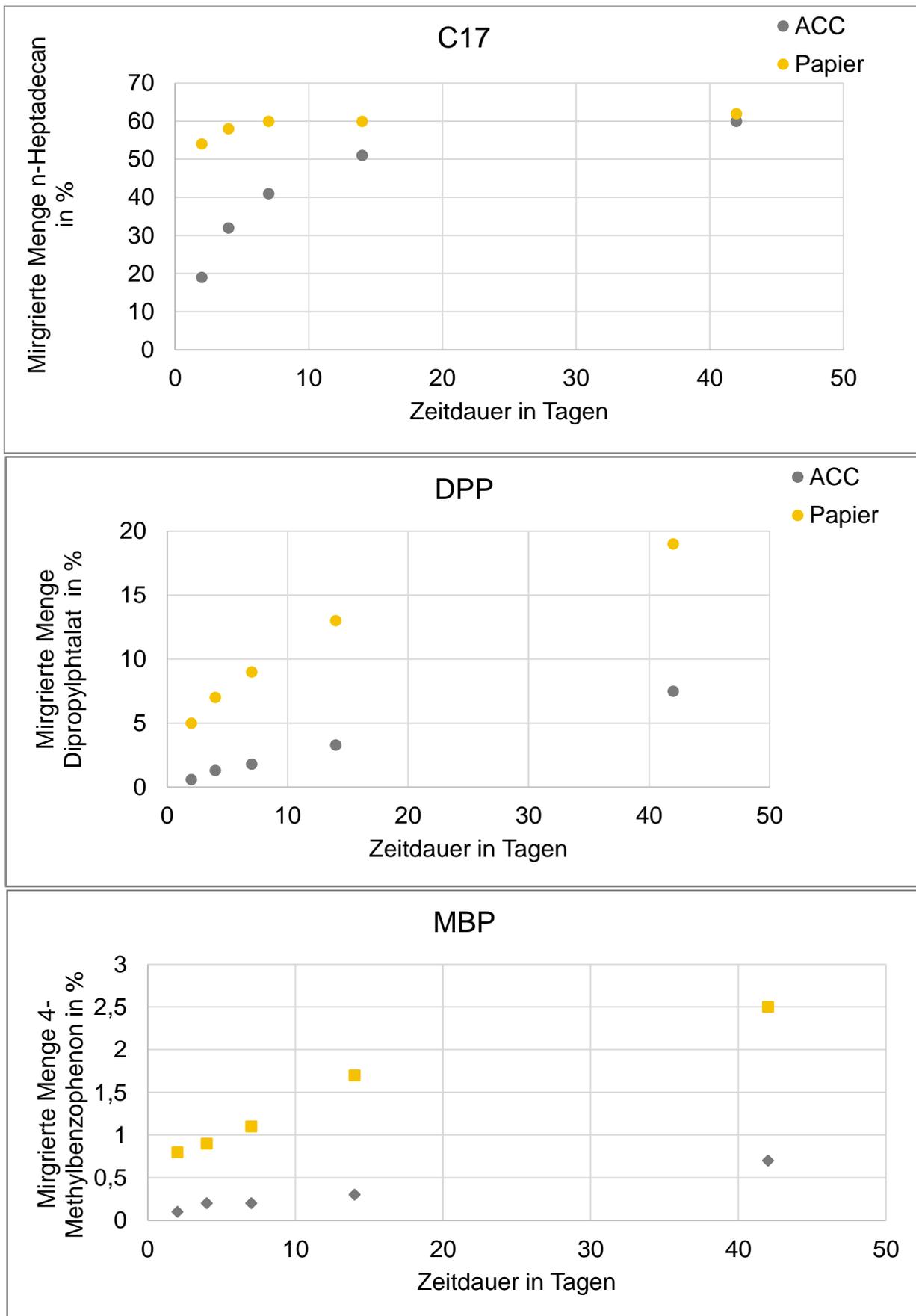


Abbildung 60: Migrationsmenge von C17, DPP und MBP in % nach SVI Guideline

Bei den untersuchten Proben des Standard-Materials sowie des geprüften Papiers und ACCs aus gemahlenem NBSK zeigt sich eine Verbesserung der Barrierewirkung infolge des Umwandlungsprozesses. Bei Proben aus ungemahlenem NBSK ist kein deutlicher Unterschied zwischen ACC und Papier auszumachen. Teilweise zeigt das Papier hier sogar bessere Barriereigenschaften. Insgesamt ist die Barrierewirkung der untersuchten Materialien für einen Einsatz als Verpackungsmaterial ohne zusätzliche Beschichtung jedoch unzureichend. Gemäß der angewandten Prüfnorm wird gefordert, dass die Migration der untersuchten Surrogatstoffe für wirksame Barrierebeschichtungen unter 1 % von der Ausgangsmenge im Donorkarton bleibt. Ein Material erfüllt demnach seine Barrierefunktion, bis einer der untersuchten Surrogatstoffe in einer Konzentration von über 1 % im Silikonpapier nachgewiesen werden kann. Die Zeitdauer bis zum Überschreiten der Konzentration von 1 % entspricht der Lagtime, bis zu welcher eine Sicherheit des Lebensmittels angenommen werden kann. N-Heptadecan konnte in allen Proben bereits nach 1 bzw. 2 Tagen in Mengen deutlich über 1 % nachgewiesen werden. In der Realität müssen Verpackungen das Lebensmittel jedoch häufig für mehrere Wochen, Monate oder gar Jahre schützen. Eine Verwendung von ACC als Werkstoff für Verpackungsanwendungen mit Barriereanforderungen ist in Anbetracht der Ergebnisse ohne eine weitere Barrierebeschichtungen derzeit kaum möglich. In der Prüfnorm ist eine Liste mit Testresultaten für ausgewählte Folien aufgeführt. Hier werden die Barriereigenschaften von Cellophan als sehr gut beschrieben. Dieser Werkstoff ist eine Regeneratfolie, die ebenfalls aus Cellulose besteht und daher Ähnlichkeiten zu ACC aufweist. Unter diesem Gesichtspunkt kann man durch eine Optimierung der Prozessparameter während der verschiedenen Herstellungsschritte auch bei ACC möglicherweise noch eine deutliche Steigerung der Barrierewirkung erzielen.

### **5.5.8 Fazit zur Barrierewirkung von ACC**

Verpackungen mit Lebensmittelkontakt müssen neben der mechanischen Schutzfunktion auch häufig eine Barriewirkung aufweisen, um die Produktqualität während der Lagerung und des Transports sicherzustellen. Hierfür werden zumeist Kunststoffe oder kunststoffähnliche Beschichtungen genutzt. Im Rahmen des Arbeitspakets 5 wurde untersucht, ob ACC eine bessere Barrierewirkung als Papier aufweist und geeignet ist, bekannte Barrierebeschichtungen zu substituieren. Hierbei wurden verschiedene Rohstoffe untersucht und der Einfluss einer Mahlung des Zellstoffs vor der Papierherstellung geprüft. Die Untersuchungen zur Bewertung der Barriereigenschaften wurden nachfolgenden Prüfvorschriften durchgeführt:

- Luftdurchlässigkeit nach Gurley ISO 5636-5:2013-11
- Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53122-1
- Fettdurchlässigkeit nach DIN 53116
- Fettbarriere TAPPI T 559 cm-02
- Gaschromatografische Untersuchung MOSH/MOAH
- Hexan-Test nach BASF Hausmethode
- SVI Guideline

ACC weist bei allen durchgeführten Versuchen verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu Papier auf. Ein hoher Mahlgrad des verwendeten Zellstoffs wirkt sich dabei positiv auf die Barriereigenschaften aus. Dies wird einerseits auf eine Verdichtung des Materials zurückgeführt, kann aber auch durch andere mikrostrukturelle Änderungen bedingt sein. Beispielsweise ist denkbar, dass sich Porenanordnung und -größe verändern und der Anteil geschlossener Poren zugenommen hat.

Trotz der verbesserten Barriereigenschaften kann bei den untersuchten Materialien keine ausreichende Barrierewirkung festgestellt werden, um die Produktqualität von Lebensmitteln über einen längeren Zeitraum sicherzustellen. Zwar ist denkbar, dass durch die bereits verbesserte Barrierewirkung weniger Beschichtungsmaterial benötigt wird, um eine vollständige Barriere zu erzielen. Dies wurde im aktuellen Projekt jedoch nicht untersucht. Zudem ist denkbar, dass durch Anpassung der Prozessparameter eine weitere Verbesserung der Barrierewirkung erzielt werden kann. Um die verschiedenen Einflussfaktoren systematisch zu untersuchen, ist jedoch deutlich mehr Forschungsarbeit notwendig.

Für Anwendungen, bei denen nur ein kurzzeitiger Kontakt zwischen Material und Lebensmittel besteht, kann ACC aber auch ohne weitere Beschichtungen eine ausreichende Barrierewirkung aufweisen. Denkbar sind beispielsweise To-Go-Verpackungen aus ACC für fettige Lebensmittel wie Pommes oder Burger.

## 5.6 Arbeitspaket 5: Modellierung

Bei der Entwicklung neuer Verpackungen ist es erforderlich, das Verpackungsdesign so anzupassen, dass die Anforderungen hinsichtlich der Produkteigenschaften erfüllt werden. Die Vorhersage verschiedener Produkteigenschaften mittels Modellierung kann helfen, diesen Entwicklungsprozess zu beschleunigen und den Umfang von Untersuchungen an Prototypen zu verringern. Im Folgenden werden Ansätze zur Modellierung der Eigenschaften von Verpackungen aus ACC vorgestellt.

### 5.6.1 Modellierung des Box-Crush-Test nach McKee:

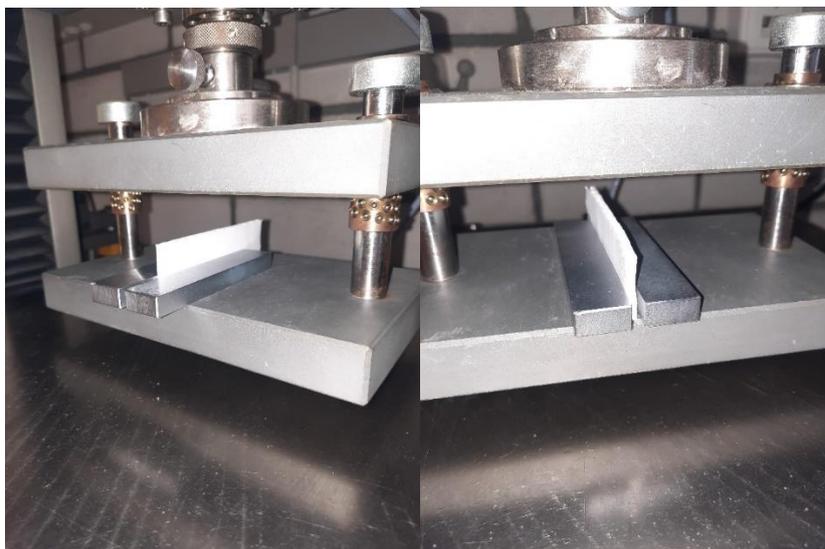
Ein gebräuchlicher Ansatz, um die Stabilität von Faltschachteln aus Wellpappe vorherzusagen, ist die Anwendung der McKee-Gleichung:

$$BCT = 2,028 \cdot ECT^{0,746} \cdot \left[ \sqrt{S_{MD} \cdot S_{CD}} \right]^{0,254} \cdot Z^{0,492}$$

Diese ermöglicht eine Berechnung der Stabilität einer Faltschachtel bei einer aufgetragenen flächigen Last, was einer praxisnahen Anwendung, wie beispielsweise beim Aufeinanderstapeln von Faltschachteln, entspricht. Für die Berechnung des Box-Compression-Test (BCT) wird der Wert des Edge-Crush-Test (ECT) sowie die Biegesteifigkeit der verwendeten Wellpappe in Maschinen ( $S_{MD}$ ) sowie Querrichtung ( $S_{CD}$ ) und der Umfang ( $Z$ ) der Faltschachteln benötigt. Die Versuche zur Bestimmung des BCT und ECT wurden durchgeführt und werden nachfolgend vorgestellt.

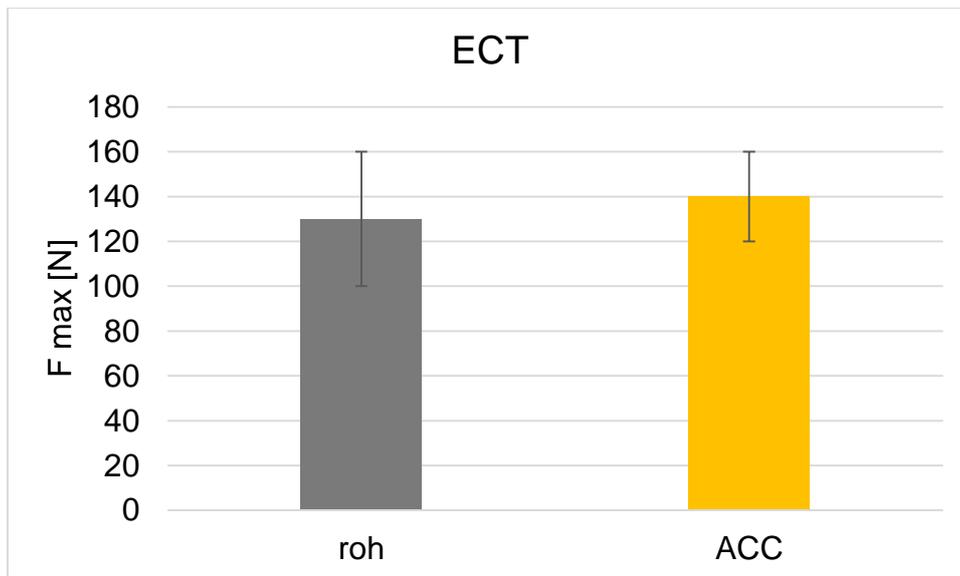
#### 5.6.1.1 ECT (Edge Crush Test) nach DIN EN ISO 3035:

Die Messung des ECT erfolgte nach DIN EN ISO 3035. Die entnommenen Probe werden, wie in Abbildung 61 dargestellt, in einer Druckprüfanlage der Marke ZwickRoell eingespannt.



**Abbildung 61: ECT-Test an ACC-Wellpappe**

Die Probe wird bis zum Versagen mit einer Druckbelastung beaufschlagt. Der ECT entspricht der maximal erreichten Kraft ( $F_{max}$ ) vor Versagen der Probe. Die ermittelten Werte für Papier und ACC sind in Abbildung 62 dargestellt.

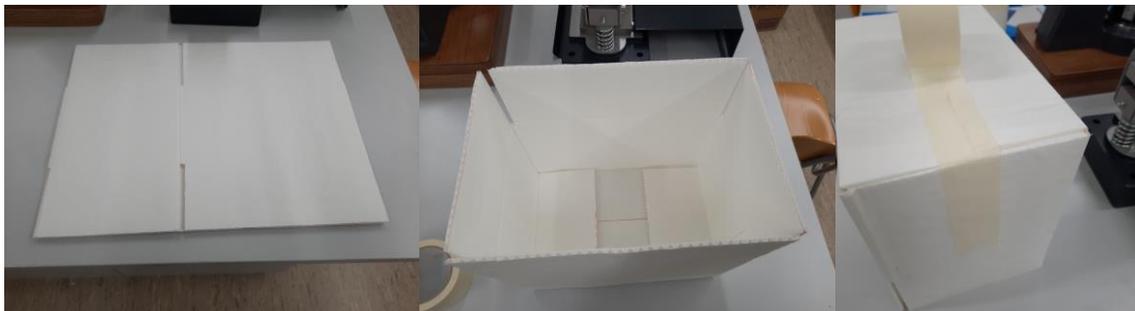


**Abbildung 62: ECT Rohpapier- und ACC-Wellpappe**

Es konnte eine tendenzielle Erhöhung der Festigkeit von 8% verzeichnet werden. In Anbetracht der hohen Schwankungen welche durch die Standardabweichungen in Form schwarzer Balken dargestellt ist, kann jedoch keine signifikante Verbesserung nachgewiesen werden.

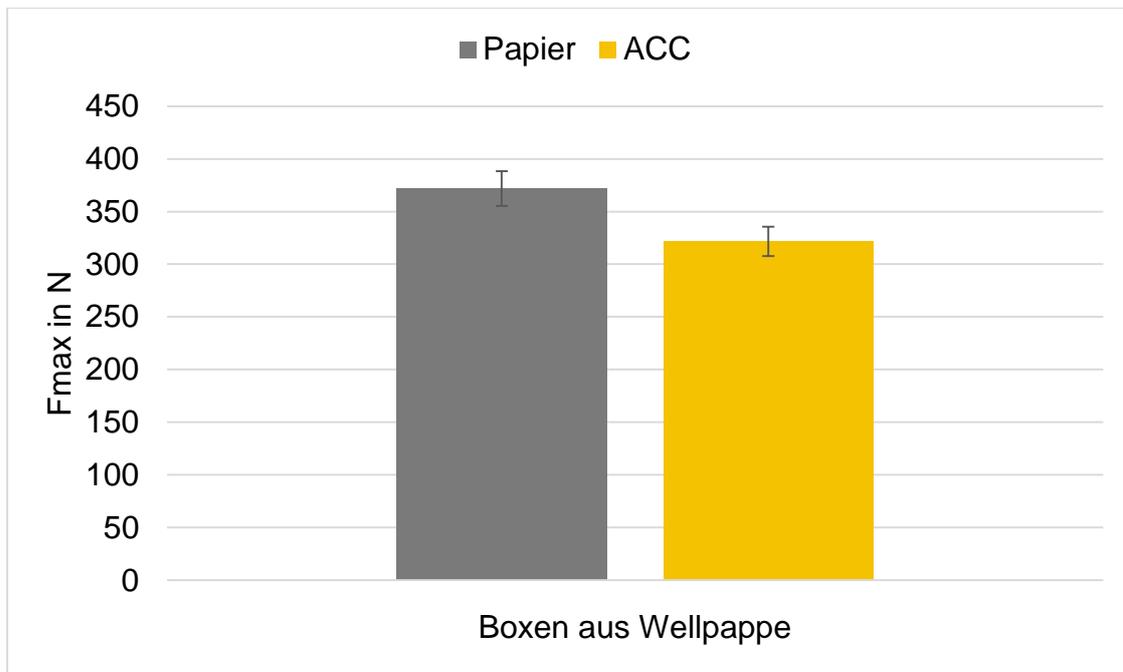
#### **5.6.1.2 BCT (Box Compressing Test) nach DIN EN ISO 12048:**

Die in Kapitel 5.4.2.2 hergestellte Wellpappe wurde mittels einer Schablone zu Rohlingen zugeschnitten, aus denen Faltschachteln mit den Maßen HxBxL 16,5x20x30 cm hergestellt wurden.



**Abbildung 63: Zugeschnittene Faltschachtel aus Wellpappe aus Standard-Rohpapier**

Die Faltschachteln wurden gemäß DIN EN ISO 12048 geprüft. Aufgezeichnet wurde die maximale Kraft (F<sub>max</sub>) in N, die gemessen wurde, bis die Faltschachtel einknickt.



**Abbildung 64: Vergleich von Faltschachteln aus Papier und ACC im Box-Crush-Test**

Bei den BCT-Messungen kommt noch hinzu, dass die Faltschachteln durch das Zusammenkleben der DIN A4-Bögen mit Klebeband eine weitere Schwachstelle aufweisen. Es wurde beim Ausschneiden der Faltschachteln zwar darauf geachtet, dass die Klebestellen an den Seitenteilen der Schachteln ausschließlich senkrecht verlaufen. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass diese senkrechten Klebestreifen dennoch die Stabilität beeinflussen.

#### *5.6.1.3 Modellierung des BCT und Vergleich mit den Messwerten*

In Anbetracht der Messergebnisse des BCT wird deutlich, dass der Herstellungsprozess von Wellpappen aus Papier weiter verbessert werden muss, um stabile Faltschachteln aus ACC herstellen zu können. Um eine Modellierung nach McKee durchführen zu können, muss von einer idealisierten Klebeverbindung der Wellpappe ausgegangen werden. Dies ist im vorliegenden Fall nicht gegeben.

#### **5.6.2 Wärmedämmung**

Für manche Anwendungen sind wärmedämmende Eigenschaften der Verpackung vorteilhaft. Beispiele hierfür sind der Transport von tiefgekühlten Lebensmitteln oder Medikamenten. Um zu untersuchen, inwieweit ACC im Vergleich zu Papier die Herstellung von Verpackungen mit einer verbesserten Wärmedämmung ermöglicht, wurden in Kapitel 5.4.3.3 Versuche zur Bestimmung der Wärmedämmung von Sandwichstrukturen aus Papier und ACC durchgeführt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Verpackungsmaterials einen erheblichen Einfluss auf die Wärmedämmung hat. Die Wahl des Materials hat im Fall der Untersuchung von Papier und ACC keinen Einfluss. Die Modellierung der Wärmeleitung in solchen

Sandwichstrukturen ist komplex und benötigt als Grundlage unter anderem Materialspezifische Kennwert.

Zur Ermittlung dieser Kennwerte wurden Messungen mittels eines NanoFlash-Verfahren durchgeführt. Dabei traten erhebliche Schwierigkeiten auf, da Messfehler die Ergebnisse deutlich überlagert haben und keine Differenzierung zwischen den Materialien oder Spezifizierung der exakten Wärmeleitfähigkeit möglich war. Versuche zur Optimierung des Messaufbaus blieben erfolglos. In Anbetracht der Ergebnisse aus Kapitel 5.4.3.3 kann jedoch geschlussfolgert werden, dass bei der Entwicklung von Verpackungen keine signifikante Verbesserung der Wärmedämmeigenschaften durch den Einsatz von ACC zu erwarten ist.

### 5.6.3 Barriereigenschaften

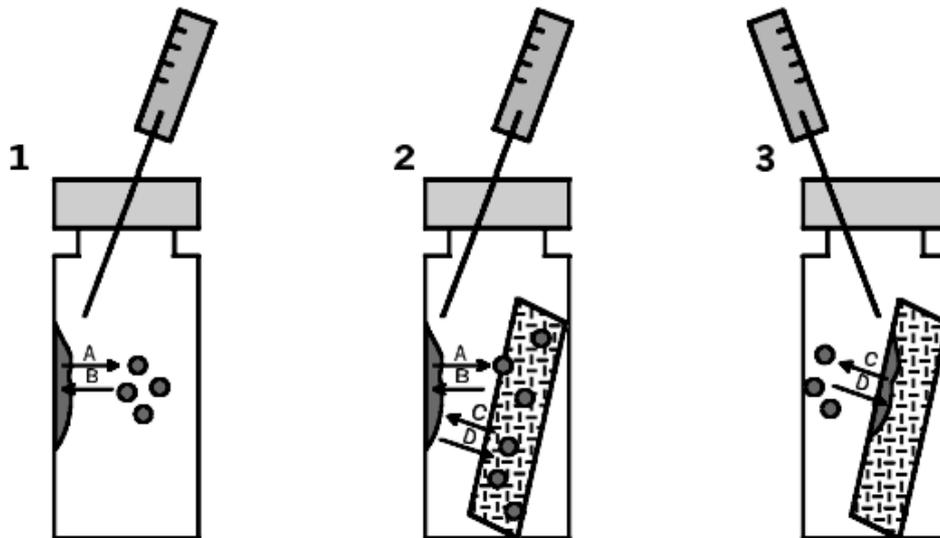
Im Rahmen des Kapitels 5.5 wurden verschiedene Untersuchungen zur Bestimmung der Barriereigenschaften von ACC und Papier durchgeführt. Wie vorgesehen wurde der Übergang der drei gewählten Modellsubstanzen n-Heptadecan, Dipropylphthalat und 4-Methylbenzophenon von einem Donorkarton durch ACC bzw. Papier in ein Lebensmittelsimulanz (Silikonpapier) untersucht. Anhand der durchgeführten Experimente wird in diesem Arbeitspaket geprüft, ob eine Modellierung der Barriereigenschaften möglich ist und der Durchgang von migrierfähigen Stoffen in erster Näherung der in Kapitel 2.2.1.5 hergeleiteten Lösung des 2. Fickschen Gesetzes entspricht.

$$D = 10^4 \exp \left[ K_p - 0,1351 M_r^{2/3} + 0,003 M_r - \frac{10454}{T} \right] \quad (9)$$

Die im Stand der Technik vorgestellten Ansätze zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D und der materialspezifischen Kenngröße  $K_p$  mittels Gleichung 9 werden dabei als Ausgangsbasis genutzt.

Begley et. al [46] haben unter anderem Gleichung 9 genutzt, um den Übergang von Surrogatstoffen aus einem Kunststoff in ein Lebensmittelsimulanz zu modellieren. Dabei wird von einem direkten Kontakt zwischen Kunststoff und Lebensmittel ausgegangen und eine gleichmäßige Verteilung der Surrogatstoffe im Kunststoff zu Beginn des Versuchs angenommen. Es konnte für verschiedene Kunststoffe eine materialspezifische Kenngröße K ermittelt werden, welche den Übergang zwischen Kunststoff und Lebensmittel beschreibt.

In einer Veröffentlichung hat Franz die Diffusionsvorgänge zwischen einer Vielzahl flüchtiger Stoffe und Papier untersucht [47]. Dafür wurde der in Abbildung 65 gezeigte Versuchsaufbau gewählt. Zunächst wird die zu untersuchende Materialprobe in ein verschlossenes Glasgefäß gegeben und eine definierte Menge von Surrogatstoffen beigelegt.



**Abbildung 65: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorption verschiedener Surrogatstoffe in Papier [47]**

Der verschlossene Versuchsaufbau wird anschließend unter definierten Bedingungen gelagert. Nach einer festgelegten Zeitdauer wird die Probe aus dem Glasgefäß entnommen und die Menge der enthaltenen Surrogatstoffe mittels GC bestimmt. Unter Nutzung von Gleichung 12 kann anschließend die materialspezifische Kenngröße  $A_P$  abgeschätzt werden und die Diffusion von Surrogatstoffen zwischen der Luft und den Proben modelliert werden.

$$D_P = D_0 \exp\left(A_P - 0.1351 M_i^{2/3} + 0.003 M_i - \frac{10454}{T}\right) \quad (12)$$

Ewald hat im Rahmen seiner Dissertation ebenfalls Gleichung 9 genutzt, um die Adsorption von hydrophoben, organischen Substanzen in Papier zu modellieren [65]. Sein Versuchsaufbau ähnelt dabei dem Versuchsaufbau aus Abbildung 65. Für die materialspezifische Konstante der Diffusionsgleichung konnte er eine Abhängigkeit zur spezifischen Füllstoffoberfläche und dem Füllstoffanteil nachweisen, jedoch nicht zur spezifischen Oberfläche der Fasern. Auch die Papierdichte und -porosität, die in der Literatur vielfach als Einflussfaktoren für das Diffusionsverhalten genannt werden, haben einen Einfluss.

Die Ansätze von Ewald [65] und Franz [47]. zeigen, dass eine Modellierung des Übergangs verschiedener Surrogatstoffe aus der Luft in ein Papier möglich ist. Auch eine Bestimmung der materialspezifischen Kenngröße für den Übergang von Surrogatstoffen aus Kunststoffen in Lebensmittel bei direkten Kontakt ist möglich, wie Begley et. al [46] gezeigt haben. Insbesondere diese Studie ähnelt hinsichtlich der Randbedingungen den durchgeführten Experimenten im vorliegenden Projekt.

In Anlehnung an diese Modellierungsansätze wurde eine Modellierung der Massenströme der Surrogatstoffe beispielhaft mittels Matlab durchgeführt. In dieser Simulation konnte gezeigt werden, dass sich die bilanzierten Massenströme durch ein Übertragungsglied 1. Ordnung (PT 1) beschreiben lassen. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs lassen sich die Versuchsdaten analysieren. Auf Basis der experimentell bestimmten Kennwerte wurden mittels Gleichung:

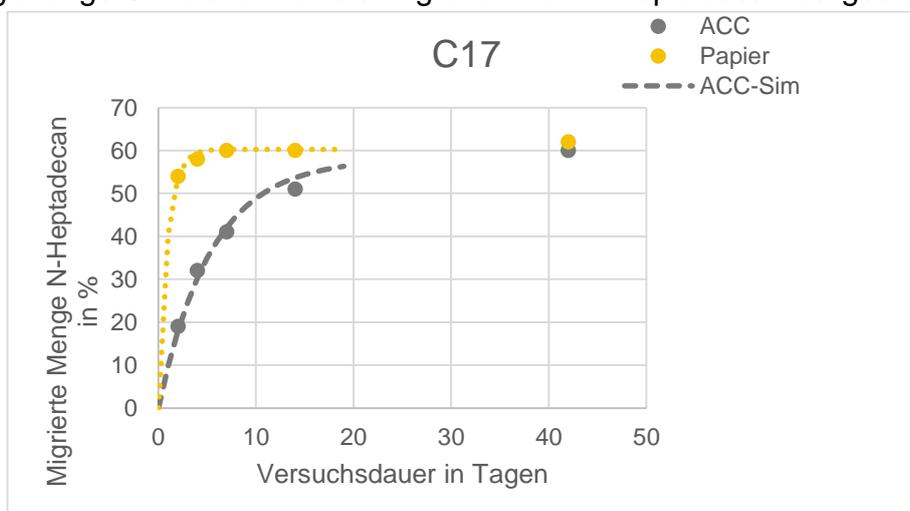
$$y=K*(1-\exp(-t/\tau))$$

die Zeitkonstanten für verschiedene Surrogatstoffe ermittelt (siehe Tabelle 7).

**Tabelle 7: Datenanalyse Modellierung Barriereigenschaften**

Barrierschicht	Surrogatstoffe	K	tau
ACC	n-Heptadecan	58,04	5,43
ACC	Dipropylphthalat	11,64	40,79
ACC	4-Methylbenzophenon	0,88	27,53
Papier	n-Heptadecan	60,27	0,90
Papier	Dipropylphthalat	18,83	10,13
Papier	4-Methylbenzophenon	2,48	10,31

Aus dieser Simulation für die Surrogatstoffe geht hervor, dass die Prozessvariable K den Gleichgewichtszustand widerspiegelt und die Zeitkonstante tau umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten ist. Letztere ist folglich auch geeignet, um die Barriereigenschaften von Papier bzw. ACC quantitativ zu vergleichen. Um genauere Resultate bei der Modellierung der Barriereigenschaften zu erzielen, wären deutlich umfangreichere Messungen notwendig. Diese konnten im Rahmen des Projektes nicht geleistet werden. Zudem beeinflussen Inhomogenitäten im Papier die Barriereigenschaften. Hier sollte eine Optimierung des Herstellungsprozesses angestrebt werden. Beispielsweise ist denkbar, dass als Folge lokaler Erhöhung der Barrierewirkung eine Diffusion in der Blattebene eine größere Rolle spielt und nicht mehr vernachlässigbar ist. Dann gelten eindimensionalen Modelle nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit. In Abbildung 66 sind die Messwerte aus den Experimenten und die zugehörige Simulation für die Migration von n-Heptadecan dargestellt.



**Abbildung 66: Migrierte Menge n-Heptadecan im SVI-Versuch im Zeitraum von 0 bis 42 Tage**

## **5.7 Arbeitspaket 6: Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit**

Ein Hauptargument für die Entwicklung neuer biobasierter Materialien für Verpackungsanwendungen sind die Bemühungen um nachhaltige Lösungsansätze. Idealweise sollen neue Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen, in etablierte Recyclingkreisläufe integrierbar und biologisch abbaubar sein. Um mit bereits existierenden Werkstoffen konkurrieren zu können und einen großflächigen Einsatz zu ermöglichen, muss zudem eine wirtschaftlich rentable Herstellung möglich sein. Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Bewertung der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit dargestellt und diskutiert.

### **5.7.1 Bewertung der Nachhaltigkeit von ACC**

Eine umfassende Bewertung der Nachhaltigkeit von Materialien bzw. gesamten Verpackungen ist äußerst komplex und eine standardisierte Vorgehensweise wurde noch nicht etabliert. Ein verbreiteter Ansatz ist die Durchführung sogenannter Ökobilanzierungen bzw. Life-Cycle-Assessments. Hierbei werden die Umwelteinflüsse eines Materials bzw. Produktes betrachtet. Die Herausforderung ist dabei, geeignete Rahmenparameter für die Analyse zu definieren. Hierbei können die Produktion, Nutzung und Entsorgung inkludiert sein, aber auch weitere Aspekte, wie die Herkunft der Rohstoffe oder Einflüsse durch den Transport. Der Gedanke einer ganzheitlichen Betrachtung ist naheliegend, um die verschiedenen Vor- und Nachteile von Produkten bei der Nachhaltigkeitsbewertung einfließen zu lassen und einen objektiven Vergleich verschiedener Produkte zu ermöglichen.

Eine solche Betrachtung ist jedoch äußerst umfangreich. Zudem variieren die Ergebnisse in Abhängigkeit des definierten Betrachtungsrahmens mitunter stark, sodass eine objektive Bewertung derzeit kaum möglich ist. Im Rahmen der Nachhaltigkeitsbewertung von ACC wurde deshalb zunächst nur die End-of-Life Strategie untersucht. Die bevorzugte Verwertung von Produkten nach Ablauf ihrer Nutzungsphase stellt dabei die stoffliche Rezyklierung dar. In Abhängigkeit des Verwendungszwecks und -orts sind aber auch biologisch abbaubare Verpackungen eine gute Alternative. Im Folgenden wird deshalb zunächst auf die stoffliche Rezyklierbarkeit und anschließend auf die biologische Abbaubarkeit eingegangen.

#### ***5.7.1.1 Rezyklierbarkeit***

In einem idealen geschlossenen Kreislaufsystem können Verpackungen nach ihrer Nutzungsphase komplett wiederverwendet werden, um neue Verpackungen herzustellen. Davon profitiert die Umwelt in zweierlei Hinsicht. Zum einen entsteht kein Abfall, der in Umwelt gelangen und Ökosysteme schädigen kann, zum anderen werden keine neuen Ressourcen benötigt, deren Gewinnung ebenfalls häufig im Kontext mit Umweltfragen diskutiert wird.

Zur Bewertung der stofflichen Rezyklierbarkeit von Papier gibt es mehrere etablierte Prüfverfahren. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit wurde die PTS-Methode gewählt, da einerseits alle benötigten Gerätschaften für den

Versuch zur Verfügung stehen und andererseits deutlich weniger Probenmaterial als beispielsweise bei der EcoPaperLoop-Methode benötigt wird.

Im Rahmen der Untersuchungen zur Rezyklierbarkeit wurde zunächst die Zerfaserbarkeit (Desintegrierbarkeit) betrachtet. Später wurden die Untersuchungen auf den Blattklebetest ausgeweitet. Damit der Einfluss von Klebstoff, Klebeband und Verunreinigungen unberücksichtigt bleibt, wurden keine Sandwich-Strukturen (Wellpappe) geprüft, sondern reines ACC im Vergleich zum verwendeten Rohpapier untersucht. Da später Verpackungen aus ACC entstehen sollen, wurden die Proben gemäß der PTS-Methode in Kategorie II eingestuft. Dieser Kategorie werden unter anderem Verpackungspapiere zugeordnet. Kategorie ist für die Untersuchung von grafischen Papieren, Tissuepapieren und Kartondecken vorgesehen. Bei allen durchgeführten Versuchen wurden die Vorgaben der PTS-Methode eingehalten (Einwaage, Temperatur, Auflösezeit im Standardaufschlaggerät, Brecht/Holl-Fraktionator, Blattbildung). In Abbildung 67 sind die Rückstände von ACC auf einer Lochplatte mit dem Lochdurchmesser 0,7 mm nach der Sortierung im Brecht/Holl-Fraktionator dargestellt.



**Abbildung 67: Rückstand von Papier (links) und ACC (rechts) nach der Fraktionierung mit einer Lochplatte mit dem Lochdurchmesser 0,7 mm**

Papier lässt sich vollständig zerfasern und es sind keine Rückstände auf der Lochplatte erkennbar. Bei ACC können die Faserbindungen bei den betrachteten Versuchsbedingungen nicht vollständig gelöst werden. Es sind Stippen, aber auch ganze Fragmentstücke des Blatts als Rückstand auf der Lochplatte sichtbar. Mittels gravimetrischer Bestimmung wird das Gewicht des Rückstands ermittelt und ins Verhältnis zum Gesamtgewicht der Probe gesetzt. In Tabelle 8 sind die ermittelten Rückstände nach der Sortierung angegeben. Die PTS-Methode RH 021/12 stuft Proben mit Rückständen zwischen 20% und 50% ein als „das Produkt ist rezyklierbar, aber hinsichtlich der Produktgestaltung verbesserungsbedürftig“. Das bedeutet, dass sich ACC gerade an der Grenze zur bedingten Rezyklierbarkeit bewegt.

**Tabelle 8: Desintegrierbarkeit von Standart-ACC und Standart-Papier in Abhängigkeit von der Auflösezeit im Standarddesintegrator**

Auflösezeit (Umdrehungen)	20 min (60'000)	60 min (180'000)
Rückstand ACC [%]	50	25
Rückstand Rohpapier [%]	0	nicht untersucht

Es war zu erwarten, dass ACC durch die Verdichtung des Materials und die hohe Nassfestigkeit im Vergleich zum Rohpapier schlechter desintegrierbar ist. Die während der Desintegration eingebrachte Energie reicht demnach nicht, um die Faserbindungen vollständig zu lösen. Um zu untersuchen, ob durch einen höheren Energieeintrag eine vollständige Desintegration erreicht werden kann, wurden Versuche mit einer längeren Auflösedauer von 60 Minuten durchgeführt. Trotz Verdreifachung der Auflösedauer konnte das ACC nicht vollständig desintegriert werden. Auf der Lochplatte verbleibt ein Rückstand von 25 %.

Um zu prüfen, ob das Material klebende Bestandteile aufweist, wurden Blattklebetests an ACC und Papier durchgeführt. Hierbei sind keinerlei Beschädigungen an den Oberflächen des Laborblattes, Deckblatts oder am Gautschkarton aufgetreten. Demnach gilt der Blattklebetest als bestanden.

Es hat sich gezeigt, dass ein stoffliches Recycling von ACC im Altpapierkreislauf nach aktuellem Stand nur bedingt möglich ist. Ein Teil der Fasern kann zwar zurückgewonnen werden, ein Teil wird nach derzeitigen Prüfvorschriften jedoch als Störstoff angesehen und müsste ausgeschleust werden. Da es sich hierbei dennoch um Cellulose handelt, ist auch die Weiternutzung gröberer Rückstände denkbar. Hierfür müssten aber neue Nutzungsansätze gefunden werden. Generell positiv anzurechnen ist, dass ACC frei von Füllstoffen ist und keine klebenden Bestandteile beinhaltet.

### **5.7.1.2 Kompostierbarkeit**

Plastikprodukte haben mittlerweile ein schlechtes Image. Ungewollt in die Natur gelangt verweilt es dort über viele Jahre bis Jahrzehnte und kann Tiere schädigen. Viele Kunststoffsorten werden mit der Zeit spröde und zerfallen in teilweise für das menschliche Auge unsichtbare Partikel, die landläufig als Mikroplastik genannt werden. Die Auswirkungen von Mikroplastik ist heute noch nicht ausreichend erforscht. Mit der Entwicklung alternativer Verpackungsprodukten aus nachwachsenden Rohstoffen soll nicht dasselbe Problem entstehen. Sollte ein solches Produkt in die Natur gelangen, so wäre es wünschenswert, dass dieses an Mensch, Tier und Pflanzen keinen Schaden anrichtet. Daher wäre eine biologische Abbaubarkeit eine wünschenswerte Eigenschaft.

Mit seinen verbesserten mechanischen Eigenschaften und der erhöhten Barrierewirkung könnte ACC Plastikverpackungen ganz oder teilweise ersetzen. Die Nachhaltigkeit der neuen Materialien ist dabei eines der Hauptargumente für deren Einsatz. Es hat sich gezeigt, dass sich das Material schwerer als Papier zerfasern lässt. Für manche Anwendungsszenarien stellt die biologischen Abbaubarkeit aber eine gute Alternative dar. Einige Produkte werden aufgrund ihrer Nutzung nicht im Altpapierkreislauf erfasst, weil sie beispielsweise stark mit Lebensmitteln kontaminiert sind. Global betrachtet gibt es zudem viele Länder, in denen es keine oder nur rudimentäre Abfallentsorgungs- und Recyclingsysteme gibt. Notgedrungen Weise entsorgen die Menschen ihre Abfälle in der Umwelt oder verbrennen sie. Insbesondere, wenn die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass die Verpackung nach ihrer Nutzung in die Umwelt gelangt, ist eine biologische Abbaubarkeit als Kriterium der Umweltverträglichkeit gegenüber der Rezyklierbarkeit sogar zu bevorzugen. Da ACC aus Cellulose besteht, wird erwartet, dass es in der Umwelt vollständig biologisch abgebaut wird. Um dies zu überprüfen, werden einfache Kompostiersversuche an Papier und ACC durchgeführt.

In der Norm DIN EN 13432, die einen umfassenden und ausführlichen Kompostiersversuch darstellt, sind folgende Prüfungen vorgegeben:

1. Chemische Prüfung: Offenlegung aller Inhaltsstoffe, Grenzwerte für Schwermetalle sind einzuhalten.
2. Biologische Abbaubarkeit in wässrigem Medium (Sauerstoffbedarf und Entwicklung von CO<sub>2</sub>): Es ist nachzuweisen, dass mindestens 90% des organischen Materials in 6 Monaten in CO<sub>2</sub> umgewandelt werden.
3. Desintegration in Kompost: nach 3 Monaten Kompostierung an anschließender Absiebung durch ein 2 mm Sieb dürfen nicht mehr als 10% Rückstände bezogen auf die Originalmasse verbleiben.
4. Praktische Prüfung der Kompostierbarkeit im Technikumsmaßstab (oder einer Praxisanlage): Es dürfen keine negativen Einwirkungen auf den Kompostierprozess erfolgen.
5. Kompostanwendung: Untersuchung des Effekts von resultierenden Komposten auf das Pflanzenwachstum (agronomischer Test), Ökotoxizitätstest

Innerhalb des Projektes sollten nur einfache Kompostiersversuche durchgeführt werden. Vorrangig wird deshalb die Desintegrierbarkeit und biologische Abbaubarkeit von ACC untersucht. Dennoch werden die einzelnen Punkte 1 bis 5 aufgegriffen und eine Einschätzung basierend auf den erlangten Ergebnissen gegeben:

#### Zu 1. Chemische Prüfung / Schwermetallbelastung

Der Gehalt potentiell umweltschädlicher Stoffe im ACC hängt vom Einsatz der Rohstoffe ab (hier: Zellstoff und die Chemikalien Natronlauge, Harnstoff und Zitronensäure). Diese Stoffe sind unbedenklich.

Die gemäß der Prüfvorschrift regulierten chemischen Elemente sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Hierzu sind die Grenzwerte im zu kompostierenden Endprodukt zu beachten:

**Tabelle 9: Grenzwerte gemäß DIN EN 13432:2000 und AS 4736**

Element	Grenzwert [mg/kg]
Zn	150
Cu	50
Ni	25
Cd	0,5
Pb	50
Hg	0,5
Cr	50
Mo	1
Se	0,75
As	5
F	100

Aufgrund der verwendeten Chemikalien und Ausgangsstoffe ist nicht davon auszugehen, dass einer der hier genannten Grenzwerte überschritten wird. Auf die Analyse der Schwermetalle und Fluorid wurde daher verzichtet.

Bei Verwendung von Farben zum Bedrucken von ACC (z.B. für Verpackungsanwendungen), muss zur Einhaltung der Grenzwerte unbedingt auf die Inhaltsstoffe der Farben geachtet werden. Da der Einsatz von Farbe vom Zweck des Endproduktes abhängt und Druckfarben sehr individuell verwendet werden, wurden bei den Versuchen zur Kompostierbarkeit und Desintegration ausschließlich unbedruckte ACC und Rohpapier untersucht.

#### Zu 2. und 3. Biologische Abbaubarkeit und Desintegration in Kompost

Die biologische Abbaubarkeit ist ein Argument für den Einsatz von ACC. Es wird vermutet, dass ACC in der Umwelt ähnlich wie Papier biologisch zersetzt wird, da lediglich ein physikalischer Umwandlungsprozess stattfindet und die Cellulose nicht chemisch verändert wird. Dennoch wird als Folge der Verdichtung eine längere Dauer bis zur vollständigen biologischen Zersetzung erwartet.

Um die biologische Abbaubarkeit zu überprüfen, erfolgten Versuche in Anlehnung an die Norm zur Heimkompostierung AS5810, da diese einem einfachen Kompostiersversuch entsprach, für welchen kein spezielles Equipment benötigt wird. Die Vorschrift ist vorwiegend für biologisch abbaubare Kunststoffe gedacht. Da ACC eine Alternative zu biologisch abbaubaren Kunststoffen darstellen soll, ist eine Anwendung der Prüfvorschrift dennoch sinnvoll.

Im Rahmen der Versuchsdurchführung werden die Proben in einen Behälter mit Kompost gegeben. Dort werden sie in regelmäßigen Abständen umgeschichtet, um eine gleichmäßige Luftzirkulation zu gewährleisten. Dabei stellte sich die Prüfmethode für Papier und ACC als ungeeignet heraus. So konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln beim Umschichten im Eimer und Suchen nach der eingelegten Papierprobe nicht unterschieden werden, ob eine tatsächliche Zersetzung des Materials durch Mikroorganismen stattfand (Sauerstoffbedarf und CO<sub>2</sub>-Entwicklung), oder ob lediglich eine Desintegration in einzelne Fasern stattfand. Desintegrierte Fasern nehmen sehr schnell die Farbe der Umgebung an. Erde hinterlässt auf Cellulosefasern eine braune Färbung. Damit sind einzelne Fasern mit dem Auge gar nicht und unter dem Mikroskop nur sehr schwer zu erkennen. Zudem war es unmöglich, die Proben nach definierter Zeitdauer einzusammeln, um sie einer gravimetrischen Analyse zu unterziehen. Eine offensichtliche Desintegration stellt aber noch lange nicht sicher, dass ein biologischer Abbau, bzw. eine Kompostierung stattfindet. Eine Desintegration, wenn auch teilweise, hätte die Probe zwar in ihrem Gefüge zerstört, es wären aber eventuell immer noch Fasern oder Faserfragmente vorhanden und das Material wäre nicht biologisch abgebaut (vgl. Mikroplastik). Das zu testende Material wäre damit nicht kompostierbar. Unter kompostierbar versteht man den aeroben Abbau organischen Materials durch Mikroorganismen, wie Bakterien und Pilze, und anderen Kleinstlebewesen wie z.B. Springschwänze, Asseln und Würmern. Diese sind in natürlicher, gesunder Gartenerde, Walderde und vor allem im heimischen Kompost zu finden, sofern dieser ordnungsgemäß bestückt wird. Da der Sauerstoffbedarf und eine CO<sub>2</sub>-Entwicklung (und damit den indirekten Nachweis von Stoffwechsel) in einem ‚einfachen‘ Versuch nicht zu ermitteln sind, wurde eine eigene, geeignete Methode entwickelt.

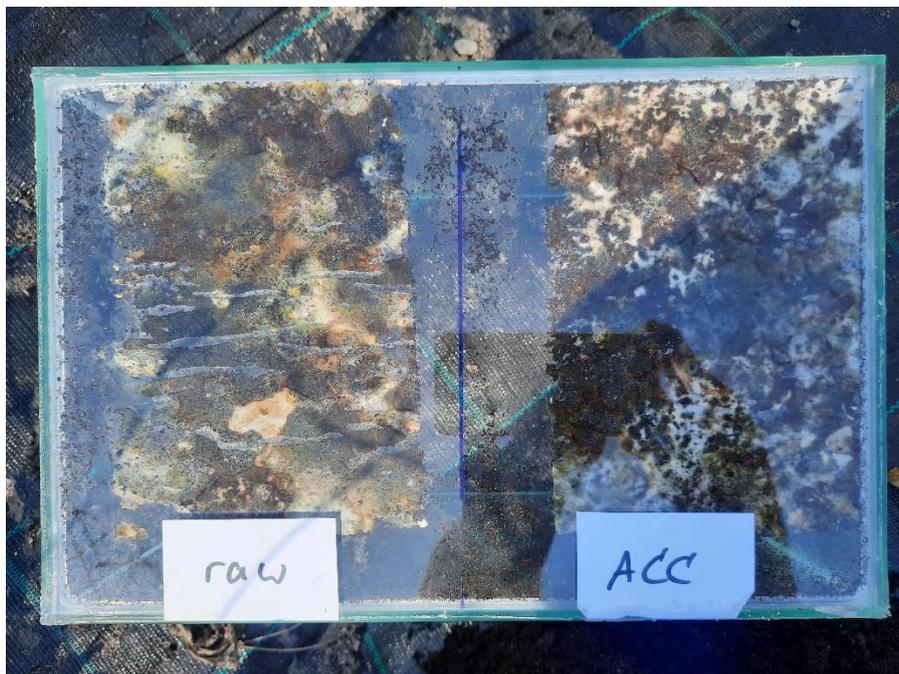
Hierbei wird ein Terrarium/Aquarium aus Glas genutzt, in das die Proben unten auf die Glasscheibe gelegt werden. Anschließend werden Proben mit Erde bedeckt. Nun kann von unten beobachtet werden, ob und wie ein Abbau in Anhängigkeit der Zeit stattfindet. Die Bedingungen im Versuch sollten so nahe wie möglich der Realität eines Komposters im Garten angepasst werden. Deshalb wurde für den Kompostiersversuch Gartenerde verwendet, die eine natürliche Anzahl an Würmern, Kleinstlebewesen und Mikroorganismen enthält. Um den Mikroorganismen und Lebewesen Nährstoffe und Wasser in natürlicher Form zuzuführen, wie es auf dem Gartenkompost der Fall ist, wurde in regelmäßigen Abständen organisches Material zugegeben. Die Zugabe erfolgte in Form von kleinen, dünnen Portionen wie Gurkenschalen, Karottenschalen, Apfelschale und Kartoffelschalen. Zusätzlich wurde regelmäßig Wasser zugegeben, um ein Austrocknen des Systems zu verhindern.

**Verwendete Utensilien:**

- Ein hochwertiges Vollglasbecken nach DIN 32622 mit einer Breite von 30 cm und einem Gesamtvolumen von 12 Litern (MARINA® Aquarium Nr. 4079448, bezogen bei Dehner)
- Edding, Lineal und Klebeetiketten
- Proben in geeigneter Größe (hier: Standardpapier und daraus hergestelltes ACC)
- Ca. 8 bis 9 Liter frische, feuchte Gartenerde, entnommen ca. 10 cm unter der Oberfläche
- Etwas Wasser zum Anfeuchten
- Kokosmatte oder Gewebe aus Jute zum Abdecken
- Flachbettscanner

**5.7.1.2.1 Aufbau des Kompostiersversuchs:**

Die Unterseite des Aquariums wurde auf der Außenseite durch eine Markierung mit einem wasserfesten Stift in zwei Hälften eingeteilt und beide Hälften an der unteren Kante mit Etiketten markiert:



**Abbildung 68: Aquarium von unten mit Einteilung in zwei Hälften, Beschriftung und anhaftender alten Proben**

Danach werden die Proben eingelegt. Es hat sich bewährt, die Proben vor dem Applizieren anzufeuchten. Damit haften die Proben sehr gut auf der Glasfläche und können bei der Zugabe der Erde nicht mehr verrutschen. Außerdem rieselt keine Erde unter die Proben und Luftblasen werden ausgestrichen. Diese würden eine optische Bewertung des Abbauprozesses erschweren.



**Abbildung 69: Blick von oben ins Aquarium mit eingelegten, angefeuchteten Proben. Luftblasen bereits ausgestrichen**

Dann wurde die Erde vorsichtig eingefüllt. Die Erde wurde nur ganz leicht angedrückt, um eine Luftzirkulation zu gewährleisten. Um ein schnelles Austrocknen zu verhindern, wurde die Erde mit zugeschnittenem Gewebe aus Jute abgedeckt. Alternativ wäre auch der Einsatz einer Kokosmatte auf der Oberseite möglich



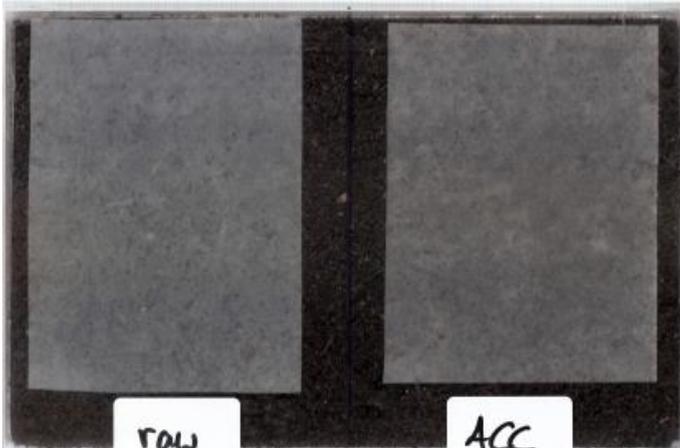
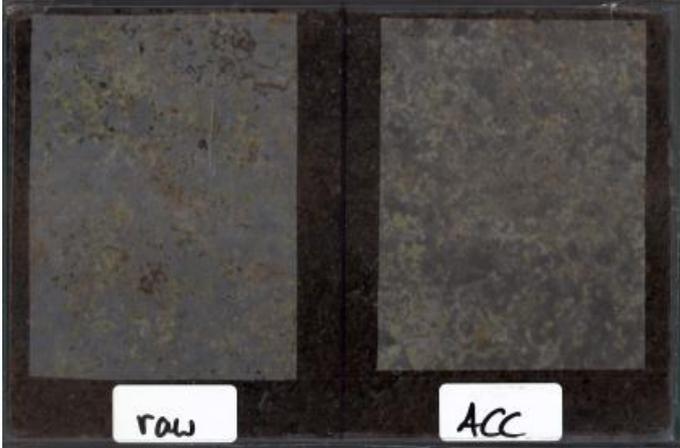
**Abbildung 70: Kompostiersversuch fertig angesetzt**

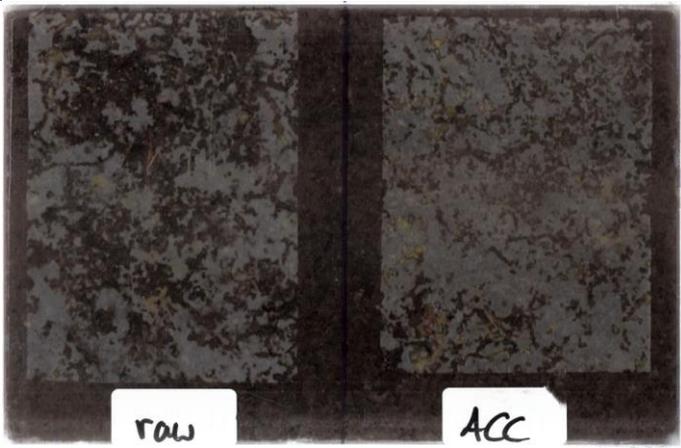
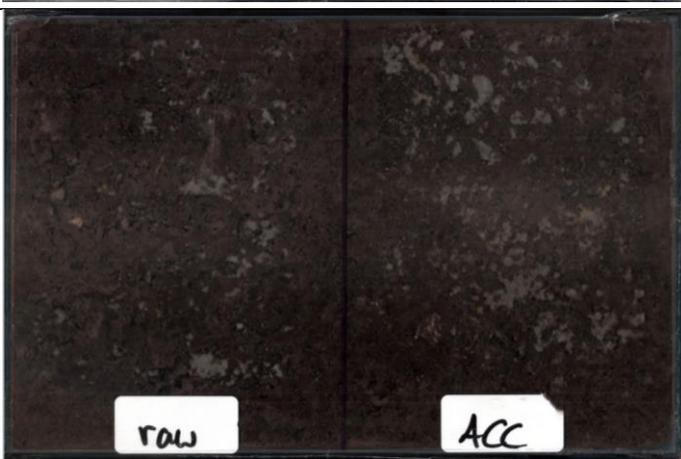
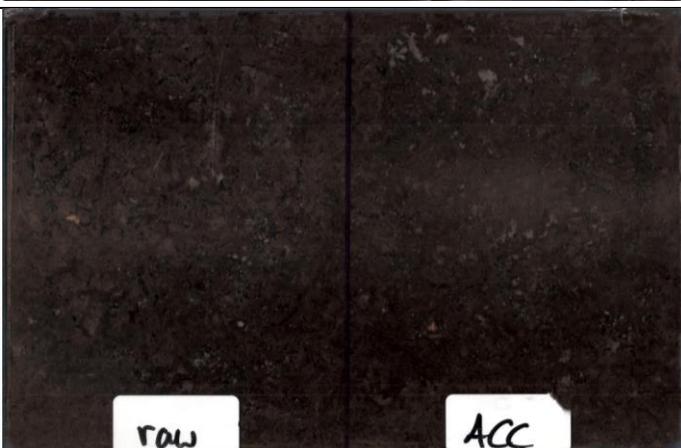
Der Kompostiersversuch wurde an einem dunklen und kühlen Ort durchgeführt (Keller). Die Feuchtigkeit der Erde wurde regelmäßig überprüft, um ein Austrocknen der Erde zu verhindern. Die Erde wurde regelmäßig befeuchtet, dabei wurde beachtet, dass kein Wasser auf dem Boden steht. Das Aquarium darf nicht zusätzlich abgedeckt werden, um eine Belüftung zu gewährleisten.

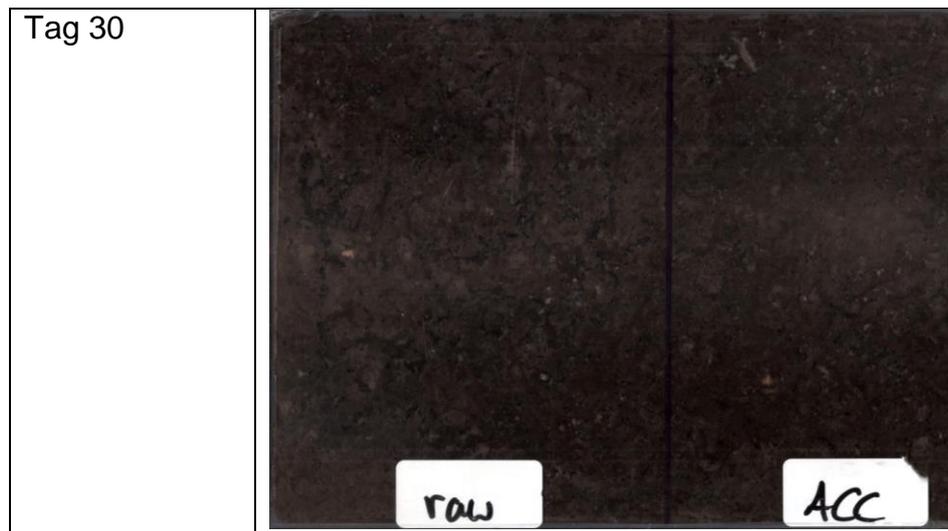
### 5.7.1.2.2 Auswertung des Kompostierungsversuchs:

Die Dokumentation erfolgt mithilfe eines Flachbettscanners. Im Vorfeld wurde darauf geachtet, dass die Größe des Aquariums so gewählt wird, dass dieses auf den Scanner passt. Alle 2 bis 3 Tage wurde das Aquarium nun auf den Scanner gestellt und ein Bild abgespeichert. In den folgenden Abbildungen ist der fortschreitende biologische Abbauprozess dargestellt. ‚Raw‘ entspricht dem Rohpapier (70 g/m<sup>2</sup> Standardpapier) ‚ACC‘ entspricht dem 70 g/m<sup>2</sup> Standardpapier umgewandelt in ACC.

**Tabelle 10: Fortschritt des Abbaus von 70g/m<sup>2</sup> ACC-Papier und –Rohpapier**

Tag der Kompostierung	Fortschritt des biologischen Abbaus fotografisch festgehalten
Tag 0, direkt nach Ansetzen	
Tag 5	
Tag 10	

Tag 13	
Tag 17	
Tag 21	
Tag 25	



Aufbewahrt wurde der Aquarienkomposter im Keller, bei relativ stabilen 20 +/- 1 °C. Optimal wäre die Durchführung des Versuchs im klimatisierten Labor (23 °C und 50 % rF) gewesen. Aus Gründen der Labororganisation in Zeiten der Corona-Pandemie musste auf diese Lagerung aber verzichtet werden.

Zu 4. Praktische Prüfung der Kompostierbarkeit im Technikumsmaßstab:

Aufgrund der unten beschriebenen Ergebnisse zur Heimkompostierung ist davon auszugehen, dass ACC kaum negativen Einfluss auf einen Kompostierprozess hat. Als Referenz diente das Standard-Rohpapier. Die Referenzprobe und das ACC waren beide innerhalb eines Monats zersetzt. Da im Projekt keine umfangreichen Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit geplant waren, wurde auf weiterführende Untersuchungen zur biologischen Zersetzung z.B. anhand von CO<sub>2</sub>-Messungen verzichtet.

Zu 5. Kompostanwendung: Untersuchung des Effekts von resultierenden Komposten auf das Pflanzenwachstum (agronomischer Test), Ökotoxizitätstest:

Auf diesen Versuch wurde verzichtet, da alle eingesetzten Rohstoffe keine umweltschädigenden Stoffe enthalten und somit das Wachstum von Pflanzen nicht negativ beeinflusst wird. Allerdings enthält ACC abgesehen von Cellulose keine verwertbaren Inhaltsstoffe für Mikroorganismen. ACC sollte deshalb weder positiven, noch negativen Einfluss auf das Pflanzenwachstum haben.

#### **5.7.1.2.3 Bewertung der neuen Methode**

Aufgrund des hohen Kontrastes von weißem Papier und dunkler Erde lässt sich das Fortschreiten des Abbauprozesses sehr gut erkennen und gut dokumentieren. Als absolut notwendig stellte sich heraus, dass eine optimale Feuchtigkeit des Testsystems sichergestellt wird. So darf die Erde weder zu trocken sein, was ein Austrocknen der Probe und damit Stillstand biologischer Zersetzungsprozesse zur Folge hätte. Noch durfte zu viel Wasser im System sein, da stehendes Wasser auf dem Boden eine Luftzirkulation verhindert, sodass kein aerober Abbau mehr gewährleistet wäre. Die Proben würden faulen. Faulen ist zwar auch eine Art biologischer Abbau, aber definitionsgemäß findet Kompostierung unter Einfluss von Sauerstoff statt. Darüber

hinaus war es nicht möglich, eine Belüftung des Systems durch regelmäßiges Umschichten durchzuführen, ohne die Probe zu beschädigen. Auf ein Umschichten wurde daher komplett verzichtet. In den ersten Versuchen mit dem verwendeten Aquarium stellte sich heraus, dass ein lockeres Befüllen mit Gartenerde und vorsichtiges, leichtes Andrücken, also ohne die Erde stark zu verdichten, völlig ausreicht, um eine ausreichende Zirkulation mit frischer Luft zu gewährleisten. Dies wurde aus der Tatsache abgeleitet, dass sich am Boden durch die Glasscheibe lebende Tiere und deren Spuren beobachten ließen, die auf Sauerstoff angewiesen sind.

Nach wenigen Tests konnte der Aquarienkomposter stabil betrieben werden, ohne dass sich Obstfliegen oder Trauermücken eingenistet haben (da es natürliche Gartenerde war, sprießten ein paar Keime, die aber aufgrund der Dunkelheit nicht lange wuchsen). Da mehrere Proben gleichzeitig in einem Behälter untersucht werden können, ist ein Vergleich zwischen den einzelnen Proben möglich.

Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich aus der Tatsache, dass Gartenerde ein Naturprodukt ist und sich jahreszeiten- und witterungsbedingt Unterschiede in der Qualität und Zusammensetzung der Fauna ergeben können. Damit können Ansätze untereinander schlecht verglichen werden. Abhilfe könnte ein Standard schaffen. Ein Papier, das als Standard definiert ist und bei jedem Ansatz mit analysiert wird. Damit wären zumindest qualitative Vergleiche möglich.

Insgesamt ist die neue Methode als sehr einfacher, überaus günstiger, schneller und leicht zu handhabenden Versuch einzustufen, bei dem sich die Desintegrierbarkeit in Kompost sehr gut beobachten und dokumentieren lässt.

#### **5.7.1.2.4 Auswertung Kompostiersversuch**

Es ist zu erkennen, dass sowohl das Rohpapier als auch das ACC desintegriert. Der Desintegrationsprozess beginnt bei ACC später, als beim Rohpapier. Wenn der Prozess begonnen hat, erfolgt er jedoch ähnlich schnell. Dieser Effekt kann aus der hohen Nassfestigkeit des ACC resultieren. Rohpapier desintegriert in feuchter Umgebung leichter als ACC und bietet den Mikroorganismen somit schneller eine große Oberfläche und damit Angriffsfläche. Das kompakte ACC bietet den Mikroorganismen dagegen weniger Angriffsfläche. Beide Materialien bestehen aber zu 100% aus Cellulose, wodurch beide potentiell biologisch abbaubar sind. Während im oben beschriebenen Versuch vom Rohpapier an Tag 25 nahezu keine Rückstände mehr erkennbar waren, war das ACC an Tag 30 nahezu vollständig desintegriert. Inwieweit ein tatsächlicher biologischer Abbau des Materials stattfindet, ist jedoch mit dem gewählten Versuchsaufbau nicht nachvollziehbar.

Um die Ergebnisse der entwickelten Methode zu verifizieren und zu ergänzen, wären Versuche zielführend, bei denen die biologische Zersetzung anhand des freiwerdenden CO<sub>2</sub> bewertet wird. Diese Methode ist genauer, aber auch umständlicher. Zudem wäre interessant, ob ACC auch in industriellen Anlagen in den vorgegebenen Prozesszeiten kompostiert werden kann.

## 5.7.2 Wirtschaftlichkeit

Die Kosten von ACC hängen stark von den Herstellungskosten ab. Diese beinhalten die Kosten für Gebäude, Personal, Strom, Wasser, Chemikalien, Abfallkosten, Lagerkosten, Verpackungskosten und Administrationskosten. Bei großen Produktionsmengen fallen die Herstellungskosten pro Tonne häufig geringer aus. Um eine realistische Einschätzung zur Wirtschaftlichkeit von ACC treffen zu können, werden die Randbedingungen entsprechend einer industriellen Herstellung gewählt. Das bedeutet, dass von einem 3-Schicht-Modell mit 360 Produktionstagen im Jahr ausgegangen wird und einer Maschine mit einer Bahnbreite von 3,0 m und einer Produktionsgeschwindigkeit von 300 m/min. Die Produktionsbreite 3.0m berücksichtigt die Schrumpfung des Materials. Als Ausgangsmaterial wird von einer benötigten Bahnbreite des Papiers von 3,60 m ausgegangen. Als Grammaturn wird im Beispiel 100 g/m<sup>2</sup> angenommen.

### 5.7.2.1 Eckdaten der Produktion

81% Effektive Produktionszeit (aufgrund von Stillstandzeiten für Rollenwechsel, bei Abrissen oder für Wartungen)

$$3,0 \text{ m} * 300 \text{ m/min} * 0,81 * 60 \text{ min/h} = 43.740 \text{ m}^2/\text{h} = 377.913.600 \text{ m}^2/\text{a}$$

--> 37.791 t/a für 100g/m<sup>2</sup>

### 5.7.2.2 Personalkosten für die Produktion

3 Personen für Arbeiten an der Maschine für 36€/h, 360 Tage, 24 Std/Tag

$$3 * 36 \text{ €/h} * 360 \text{ Tage} * 24 \text{ Std/Tag} = 933.120 \text{ €/a} \text{ oder } 25\text{€/t ACC.}$$

### 5.7.2.3 Kosten für Chemikalien

Verbrauch der Chemikalienlösung (Wasser (76-87%) - Natronlauge (8-14%)- Harnstoff (5-10%)) in der Imprägnierung liegt bei ca. 1:1 mit Papiergewicht d.h. dass ACC nach der Behandlung ca. 50% Feststoffgehalt hat.

Bei den aktuellen Chemikalienpreisen für Harnstoff und Natronlauge ergeben sich Kosten für die Chemikalien von ca. 124 €/t ACC. In der Waschstufe kann durch die Kaskadenschaltung ein Teil der Chemikalien zurückgewonnen werden. Eine Chemikalienrückgewinnung von 30% wird ohne große Investitionen als realistisch angesehen. Damit belaufen sich die Gesamtkosten für Chemikalien auf 87 €/t.

### 5.7.2.4 Kosten für Wasser

Wasser ist ein wichtiger Kostenfaktor bei der Produktion. Nicht nur für die Herstellung des Lösungsmittelssystems sondern auch für die Waschstufe wird Wasser benötigt. Die Mengen belaufen sich auf ca. 15m<sup>3</sup>/t ACC für die Waschstufe und ca. 1m<sup>3</sup>/t wird für das Lösungsmittelsystem. Die Frischwasserkosten betragen ca. 0.80 €/m<sup>3</sup>, woraus eine Gesamtsumme für Frischwasserkosten von 13 €/t resultiert. Die Abwasserkosten sind viel höher als die Frischwasserkosten und werden auf ca. 8.00 € / m<sup>3</sup> eingeschätzt. Für die Kaskadenschaltung können 20% Verluste berechnet werden d.h. 3.0 m<sup>3</sup>/t ACC. Damit belaufen sich die Abwasserkosten auf ca. 24 €/t.

### **5.7.2.5 Energiekosten**

Die ACC Produktion hat drei Hauptenergieverbrauchsquellen: die Kühlung der Chemikalienlösung, das Antriebsysteme und die Trocknung des ACC-Materials nach der Waschstufe. Die Kühlung der Chemikalien von Raumtemperatur auf ca. -12,7 °C, also einem Delta von 34°C benötigt ca. 1.150 kWh/t Energie. Die Antriebe und Pumpen der Anlage benötigen ca. 650 kWh/t elektrische Energie und die Trocknung benötigt ca. 800 kWh/t. Damit ergibt sich eine Gesamtenergieverbrauchs der Anlage von ca. 2.600 kWh/t. Die Energiekosten sind aktuell sehr turbulent und wir gehen von den Energiekosten von 0.07 €/kWh aus. Damit sind die Energiekosten für die Produktion ca. 182 €/t.

### **5.7.2.6 Kosten für Rohpapier**

Rohpapierkosten steigen auch mit steigenden Energiekosten. Für die Herstellung von ACC wird Rohpapier aus Zellulose benötigt. Die Kosten liegen hierfür aktuell bei ca. 1.200€/t.

### **5.7.2.7 Sonstige Kosten und Gesamtkosten**

Weitere Kostenpunkte für die Produktion sind Administrative Kosten (15 €/t), Miete für die Produktionsfläche und das Lager (1€/t), Verpackungskosten (15 €/t), und Instandhaltungskosten (15€/t) sowie die Abschreibungskosten (13€/t).

Die aufsummierten Herstellungskosten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11: Zusammenfassung der wichtigsten Positionen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von ACC**

Personal	25 €/t
Chemikalien	87 €/t
Wasser	37 €/t
Energie	182 €/t
Rohpapier	1.200 €/t
Sonstige	59 €/t
Gesamtkosten	1.590 €/t

In der Berechnung wird davon ausgegangen, dass 100 % des produzierten ACC verkauft werden. Um Verluste durch Ausschuss auszugleichen sollte noch ein Zuschlag von 15 % eingeplant werden. Damit ergeben sich Produktionskosten von 1870 €/t.

Ein Vergleich der ACC-Kosten mit Papierkosten ergibt eine Differenz von ca. 670 €/t (oder 56% höhere Kosten). Die Festigkeitssteigerungen durch die ACC-Behandlung liegen geringer als die Mehrkosten für die Herstellung. Eine Produktion von ACC einzig zur Erzielung einer Festigkeitssteigerung d.h. Reduzierung des Flächengewichtes in z.B. Verpackungen, scheint derzeit nicht wirtschaftlich zu sein. Für eine Wertsteigerung müssen andere Faktoren mit einbezogen werden wie z.B. die Verdichtung des Materials und dadurch gewonnene Barriere oder Schutzeigenschaften oder die erhöhte Nassfestigkeit.

### **5.7.3 Zwischenfazit Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit**

Wie vermutet, ist die stoffliche Rezyklierbarkeit von ACC im Vergleich zu Papier schlechter. Dies ist auf eine Erhöhung der Nassfestigkeit als Folge des Umwandlungsprozesses zurück zu führen. Durchgeführte Untersuchungen nach PTS RH 021/12 ergeben eine eingeschränkte Rezyklierbarkeit. Inwieweit eine Anpassung der Prozessparameter die Rezyklierbarkeit verbessern kann, indem bspw. nur ein Teil des Materials umgewandelt wird, kann nicht abschließend beantwortet werden. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen ist zudem denkbar, dass nur ein Teil aus ACC und ein anderer Teil aus herkömmlichen Papier besteht und damit eine Verbesserung der Produkteigenschaften erzielt werden kann, ohne die Rezyklierbarkeit stark einzuschränken.

Der einfache Kompostversuch hat gezeigt, dass ACC im Heimkompost desintegriert wird und dazu ca. 20% mehr Zeit benötigt wird, als beim entsprechenden Rohpapier. Es ist klar zu erkennen, dass der Abbau von ACC später beginnt als beim Rohpapier, was durch die hohe Nassfestigkeit zu erwarten war. Eine abschließende Bewertung, ob und in welchem Maß eine biologische Zersetzung erfolgt, kann mit den durchgeführten Versuchen nicht eindeutig bestimmt werden. Hierzu wären umfangreiche Untersuchungen mit einer Analyse des im Rahmen des Abbauprozesses freigesetzten CO<sub>2</sub> notwendig.

Trotz Einschränkungen hinsichtlich der Rezyklierbarkeit ist ACC ein potenziell nachhaltige Alternative zu bisher eingesetzten Werkstoffen. Es besteht vollständig aus dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose, welcher biologisch abbaubar ist. Die durchgeführten Versuche ermöglichen zwar keine abschließende Bewertung der biologischen Abbaubarkeit, das Materialverhalten ähnelt im Kompost jedoch stark dem von Papier. Daher ist eine biologische Zersetzung wahrscheinlich.

Inwieweit die Produktion von ACC unter wirtschaftlichen Aspekten rentabel ist und ob die Mehrkosten für die Herstellung die Eigenschaftsverbesserungen rechtfertigen, hängt vom jeweiligen Anwendungsfall ab. Einzig unter dem Aspekt der Festigkeitssteigerung lohnt sich der Einsatz von ACC nicht. Sind jedoch auch weitere Eigenschaften, wie eine Barrierewirkung oder erhöhte Nassfestigkeit für die Produkthanwendung von Relevanz, kann sich der Mehraufwand für die Herstellung von ACC nicht nur unter ökologischen sondern auch ökonomischen Gesichtspunkten lohnen.

## 5.8 Arbeitspakete 7: Anwendungspotenzial und Demonstratoren

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass ACC im Vergleich zu Papier verbesserte Eigenschaften aufweist, die bei der Herstellung von Verpackungen vorteilhaft sein können. Anhand konkreter Anwendungsbeispiele werden in diesem Arbeitspaket Marktpotenziale aufgezeigt. Dabei werden insbesondere Bereiche betrachtet, in denen eine verbesserte Festigkeit und Nassfestigkeit, sowie eine erhöhte Barrierewirkung notwendig/von Bedeutung sind. Es werden aber auch mögliche produktionstechnische Herausforderungen beschrieben und materialspezifische Einsatzgrenzen diskutiert.

### 5.8.1 Einkaufstaschen aus ACC

Einkaufstaschen aus Papier haben dazu beigetragen, den Einsatz von konventionellen Kunststoffen zu verringern. Ein Nachteil im Vergleich zu Plastiktüten ist die verringerte Nassfestigkeit. Dies schränkt die Verwendbarkeit für einige Lebensmittel (beispielsweise Tiefkühlwaren) bzw. allgemein im feuchten Zustand ein. Die gute Nassfestigkeit und die generell verbesserten mechanischen Eigenschaften von ACC können einen sicheren Transport des Inhalts auch im feuchten Zustand ermöglichen. Zudem ist denkbar, dass die Lebensdauer der Einkaufstaschen aus ACC im Vergleich zu Einkaufstaschen aus Papier verlängert wird, was unter Nachhaltigkeitsaspekten erstrebenswert ist.



**Abbildung 71: Einkaufstasche aus Papier [66]**

Bei der Herstellung von Einkaufstaschen könnte die gesamte Verpackung oder nur Teilbereiche aus ACC bestehen. ACC kann auch bei Grammaturen von  $<150 \text{ g/m}^2$  problemlos gefaltet werden. Lediglich die Verklebung kann herausfordernd sein.

Es hat sich zwar gezeigt, dass prinzipiell sehr gute Klebeverbindungen mit verschiedenen Klebstoffen erzielt werden können, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass eine Anpassung von Prozessparametern bei der Verklebung notwendig wird oder der Klebstoff angepasst werden muss.

### 5.8.2 Faltschachteln aus Wellpappe und sonstige Umverpackungen

Der Umsatz im Onlinehandel hat in den letzten Jahren kontinuierlich zugenommen und in diesem Zusammenhang auch der Bedarf an Faltkartons. Im Jahr 2019 vielen so alleine in Deutschland fast 12 Millionen Sendungen pro Zustelltag an [67]. ACC weist im Vergleich zu Papier deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Es ist daher anzunehmen, dass eine Faltschachtel aus ACC bei geringeren Mengen eingesetzten Zellstoffs die gleiche mechanische Belastbarkeit wie ein herkömmlicher Faltkarton erzielt.

So erzielte Gewichteinsparungen ermöglichen Kostenreduzierungen beim Transport und führen zu einem geringeren CO<sub>2</sub>-Ausstoß. Zudem begünstigt die erhöhte Nassfestigkeit von ACC im Vergleich zu Papier die Stabilität von Faltschachteln während des Transports und der Lagerung in Gebieten mit hoher Luftfeuchtigkeit.



**Abbildung 72: Faltschachtel (HxBxL: 16,5x20x30 cm) aus ACC**

In Versuchen konnte keine Festigkeitssteigerung bei den hergestellten Faltschachteln aus ACC nachgewiesen werden. Aufgrund des Versagensverhaltens während der Versuche (Box-Crush-Test) wird als Ursache eine ungenügende Verklebung angenommen. Dies wird auf die manuelle Klebstoffauftragung und damit verbundene Ungenauigkeiten sowie zu lange Prozesszeiten zurückgeführt. Um stabile Faltschachteln aus ACC herzustellen, sollte die Verklebung der Wellpappen daher optimiert werden und idealerweise automatisiert erfolgen.

### 5.8.3 Verpackungen und Umverpackungen für Tissuepapiere, Kosmetik und Arzneiprodukte

Ein weiteres Anwendungsszenario sind Verpackungen für diverse Non-Food Artikel sowie Umverpackungen. Ähnlich wie bei den bereits genannten Beispielen bieten die verbesserten mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Papier Vorteile bei der Auslegung von Verpackungen. Je nach Anforderungen hinsichtlich der mechanischen Schutzwirkung kann die Grammaturlänge variiert werden, um entweder flexible, papierähnliche Verpackungen (bspw. für Tissueprodukte) oder starre Platten für Faltpackungen (bspw. Arzneimittel, Blisterverpackungen) herzustellen.



Abbildung 73: Taschentuchpackung aus ACC (links) und Kunststoff (rechts)

### 5.8.4 Verpackungen für Lebensmittel mit Barriereanforderungen

Neben den verbesserten mechanischen Eigenschaften sind beim Verpacken von Lebensmitteln insbesondere die Barriereigenschaften von Relevanz. Einerseits sollen keine Bestandteile des Produktes wie Aromen, Fette oder Flüssigkeiten aus der Verpackung entweichen. Andererseits dürfen keine möglicherweise schädlichen Stoffe wie Mineralöle in die Verpackung eindringen und das Lebensmittel kontaminieren.

Um diese Funktionen zu erfüllen, werden überwiegend dispersions- oder extrusionsbeschichtete Verpackungspapiere und -kartons verwendet. Der massenhafte Einsatz dieser Verbundmaterialien aus Kunststoff und Papier ist unter ökologischen Gesichtspunkten jedoch bedenklich. ACC weist im Vergleich zu Papier deutlich verbesserte Barriereigenschaften auf. Dennoch sind diese für viele Anwendungen aktuell noch nicht ausreichend. Hier muss im Einzelfall geklärt werden, ob die verbesserte Barrierefunktion ausreichend ist oder möglicherweise zumindest einen verminderten Einsatz von Beschichtungsmaterialien ermöglicht.

Die Verpackung von flüssigen Materialien ist nach derzeitigem Stand ohne Barrierebeschichtung noch nicht machbar. Trockene und leicht fettende Lebensmittel könnten aber durchaus in Papier verpackt werden

Die verbesserten Barriereigenschaften gegenüber bisherigen Papierverpackungen könnten eine Verlängerung der Haltbarkeit einiger Lebensmittel ermöglichen. Die luftundurchlässige Eigenschaft von ACC stellt zwar keine echte Sauerstoffbarriere dar, sie führt aber wahrscheinlich dazu, dass Sauerstoff langsamer die Verpackung passiert als bei Papierverpackungen. So wäre z. B. vorstellbar, dass vitaminreiche oder ölhaltige Lebensmittel länger haltbar sein könnten.

### 5.8.5 Trennfolie/Trennpapier in Lebensmittelpackungen

Bei einigen Lebensmitteln werden Trennfolien oder Trennpapiere genutzt, um ein Aneinanderhaften der Lebensmittel zu vermeiden. Beispiele hierfür sind Lachs, Wurst- und Käseaufschnitt oder Backwaren. Aktuell kommen hierfür häufig Polypropylen-Zuschnitte oder Silikonpapier zum Einsatz.

ACC stellt hier eine ökologische Alternativ dar, die vollständig biobasiert und wahrscheinlich biologisch abbaubar ist. Aufgrund der Nassfestigkeit von ACC kann auf den Einsatz von (möglicherweise gesundheitsbedenklichen) Additiven verzichtet werden.

Für die Herstellung von Trennfolie muss das Material lediglich auf das gewünschte Format geschnitten werden. Sofern eine ökonomische Großserienfertigung des Grundmaterials möglich ist, sind keine größeren Herausforderungen bei der Herstellung zu erwarten.

Erste Tastversuche verliefen erfolgreich. Die Nassfestigkeit war ausreichend, um die einzelnen Lagen des Lebensmittels zu trennen. Eine rückstandsfreie Ablösung des ACC war möglich. Eine deutlich geringe Fettaufnahme als beim vergleichbaren Rohpapier war zu verzeichnen.



**Abbildung 74: Trennfolie bei Backwaren (links); Trennpapier aus ACC für Wurstaufschnitt (rechts)**

### 5.8.6 Alternative zu Einwegplastikprodukten

Als Folge der Einwegplasteverordnung dürfen „Einwegbesteck und -geschirr aus Plastik, Trinkhalme, Rührstäbchen, Wattestäbchen und Luftballonstäbe aus Kunststoff sowie To-go-Getränkebecher, Fast-Food-Verpackungen und Wegwerf-Essenbehälter aus expandiertem Polystyrol (bekannt als Styropor) dürfen ab dem 3. Juli 2021 EU-weit nicht mehr produziert werden.“ [68]

ACC hat aufgrund seiner Eigenschaften ein hohes Potenzial, in der entstehenden Nische Absatzmärkte zu erschließen. Hierbei sind insbesondere die verbesserte Nassfestigkeit und Barrierewirkung von ACC im Vergleich zu Papier relevant.

In einem ersten Versuch konnten die Herstellbarkeit von Trinkhalmen und Essschalen aus ACC getestet und die Demonstratoren hinsichtlich des Nutzungsverhaltens untersucht werden. Um zu validieren, ob ACC in konkreten Anwendungsfällen geeignet ist, sollte geprüft werden, ob die Nassfestigkeit die Anforderungen erfüllt und die Barrierewirkung ausreichend ist. Zudem muss die Verklebung weiter optimiert werden.

Bei der Herstellung tiefgezogener Produkte muss außerdem untersucht werden, welche Umformgrade möglich sind. Je nach Anwendungsfall kann zudem eine Barrierewirkung notwendig sein (z.B.: fettige Lebensmittel wie Pommes).



**Abbildung 75: Essenschale aus beschichtetem Paper (links) [Quelle: Packoa]; Trinkhalm aus beschichtetem Papier (mitte) [Quelle: PapierLIEBL]; Trinkhalme aus ACC für Getränketüten (rechts)**

## **6 Gegenüberstellung der Ergebnisse den Zielen**

### **6.1 Projektziele**

Ziel des Projektes ist es, ein besseres Verständnis zu den Einflussparametern bei der ACC-Herstellung zu entwickeln. Dazu werden die materialspezifischen Eigenschaften von ACC charakterisiert und bewertet. Um das Potential von ACC für Verpackungsanwendungen zu bewerten, soll zudem untersucht werden, ob sich ACC zu komplexen Strukturen weiterverarbeiten lässt. Das dritte Hauptziel der Forschungsarbeiten ist die Entwicklung eines Verfahrens, welches eine kontinuierliche ACC-Herstellung ermöglicht.

### **6.2 Durchgeführte Arbeiten und Zielerreichung**

Die vorgesehenen Arbeiten wurden im angemessenen Umfang durchgeführt und waren gemäß dem Projektantrag zur Erreichung der Projektziele notwendig. Die einzelnen Arbeitspakete wurden gemäß Antrag bearbeitet.

Arbeitspaket 1: Die Umbaumaßnahmen der Papiermaschine, um eine kontinuierliche Herstellung von ACC zu ermöglichen, haben sich infolge der pandemie-bedingten Maßnahmen und Problemen bei Lieferung diverser Teile stark verzögert. Daher konnten im Rahmen des Projektes nur Tastversuche durchgeführt werden. Es konnte aber an der umgebauten Maschine in einem kontinuierlichen Prozess gezeigt werden, dass eine Umwandlung von Papier zu ACC mittels einer modifizierten Papiermaschine unter Verwendung einer Leimpresse möglich ist und dass die neu konstruierten Elemente (Leimpresse, Waschzelle, Kühlung, Trocknung) grundsätzlich ihre Funktion erfüllen.

Arbeitspaket 2: Die Untersuchungen zum Einfluss der Faserlänge, Faserart, Faserorientierung auf die Festigkeit von ACC wurden durchgeführt. Es wurde untersucht, ob eine Festigkeitssteigerung von ACC durch Mahlen des Zellstoffs erreicht werden kann. Um den Einfluss verschiedener Bestandteile des Zellstoffs auf die Gesamtfestigkeit zu untersuchen, wurden Teilfraktionen mit variierenden Faserlängen und Feinstoffgehalten hergestellt, zu ACC weiterverarbeitet und geprüft.

Arbeitspaket 3: Die Untersuchungen zur Umformbarkeit und Verklebbarkeit von ACC wurden durchgeführt. Wie vorgesehen wurden zunächst Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um zu prüfen, welche Klebstoffe geeignet sind und wie die Umformbarkeit durch Temperatur und Feuchtegehalt beeinflusst wird. Anschließend wurden Versuche zur Herstellung von Wellen an einer Technikumsanlage durchgeführt. Aufgrund der beschriebenen Verzögerungen in AP1, wurden einzelne ACC-Bögen zu einer Bahn verklebt, um das erforderliche Format für Wellenumformung zu erzielen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Umformung von ACC zu Wellpappe möglich ist. Die Wellen wurden mit Decklagen verklebt und zu Wellpappe verarbeitet. Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden wie geplant 3.-Punkt-Biegeversuche, Versuche zur Bestimmung der Berstfestigkeit sowie Untersuchungen der Wärmedämmung durchgeführt. Eine Charakterisierung der Wellpappen anhand von 4.-Punkt-Biegeversuchen ist nicht erfolgt. Hierfür war das vorhandene Probenformat nicht

ausreichend und erste Tastversuche verliefen erfolglos. Da bereits 3-Punkt-Biegeversuche erfolgt sind, wurde auf eine Fortführung verzichtet. Zudem wurden die geplanten Zugversuche an Sandwichstrukturen nicht durchgeführt. Die Charakterisierung von Sandwichstrukturen im Zugversuch ist unüblich. Beim Einspannen der Probe in die Prüfvorrichtung können Beschädigungen am Material auftreten, wodurch die Ergebnisse verfälscht werden. Zudem sind Sandwichstrukturen tendenziell für Biegebelastungen oder Dämpfung von Schlägen konzipiert.

#### Arbeitspaket 4:

Es wurden alle Versuche zur Bestimmung der Barriereigenschaften von ACC wie vorgesehen durchgeführt. Auf eine Prüfung von Sandwichstrukturen wurde verzichtet, da die geplanten Versuche zur Bewertung der Barriereigenschaften für Flächegebilde ausgelegt sind und eine Prüfung von Proben mit einer großen Materialstärke nicht möglich ist. Stattdessen wurden tastweise vergautschte Lamine aus ACC und Papier geprüft.

#### Arbeitspaket 5:

Für eine Modellierung nach McKee werden verschiedene Messgrößen benötigt. Hierfür wurden Versuche zur Ermittlung des ECT und BCT an Wellpappen aus Papier und ACC durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Festigkeit der Klebeverbindung bei den hergestellten Wellpappen nicht optimal ist und die generierten Ergebnisse stark durch die unzureichende Verklebung beeinflusst werden. Da für eine Modellierung nach McKee unter anderem eine optimale Verklebung gefordert ist, müssen an dieser Stelle zunächst Arbeiten zur Optimierung der Verklebung erfolgen, bevor eine zielführende Modellierung des BCT nach McKee erfolgen kann. Für die Messung der Wärmeleiteigenschaften wurde die Laser-Flash-Methode verwendet. Die Messgenauigkeit des Verfahrens war nicht groß genug, um Unterschiede zu konventionellen Papieren nachzuweisen. Aufgrund der höheren Dichte von ACC wäre eine bessere Wärmeleitung erwartet worden. Da dieser Nachweis jedoch nicht gelungen ist, wurde auf weitere Modellierungsansätze verzichtet, da dann auch die aus der Literatur bekannten Ansätze für Papier für Produkte aus ACC genutzt werden können. Zudem sollte geprüft werden, ob eine Modellierung der Barriereigenschaften mit einer angepassten Gleichung des 2. Fickschen Gesetzes möglich ist. Hierzu wurden Versuche zur Modellierung durchgeführt. Quantitative Aussagen zum Diffusionskoeffizienten sind auf Basis der im Projekt durchgeführten Experimente zur Bestimmung der Barrierewirkung jedoch nicht möglich.

#### Arbeitspaket 6:

Die geplanten Untersuchungen zur Bewertung der Rezyklierbarkeit, Kompostierbarkeit und eine Wirtschaftlichkeitsberechnung wurden wie geplant durchgeführt.

#### Arbeitspaket 7:

Es wurden verschiedene Demonstratoren hergestellt und diskutiert. Hierbei wurden Anwendungsszenarien ausgewählt, bei denen die materialspezifischen Eigenschaften

von ACC einen möglichst großen Mehrwert bieten. Mögliche produktionstechnische Herausforderungen insbesondere bezüglich der Verklebung wurden beschrieben. Die Vor- und Nachteile der Demonstratoren im Vergleich zu am Markt erhältlichen Verpackungen wurden diskutiert. Alle geplanten Arbeiten wurden umgesetzt.

## **7 Sachgerechte Verwendung der finanziellen Mittel**

### **7.1 Personalausgaben (wiss.-techn. Personal)**

Forschungsstelle 1:

Es wurden 18 PM wissenschaftliches Personal mit der Qualifikation HPA A eingesetzt, dies entsprach den beantragten Personenmonaten.

Forschungsstelle 2:

Es wurden 7 PM wissenschaftliches Personal mit der Qualifikation HPA A und 15 PM mit der Qualifikation HPA B eingesetzt. Dies entsprach den beantragten Mitteln.

### **7.2 Ausgaben für Geräte**

Forschungsstelle 1:

Im Rahmen des Projekts wurde ein Systemkühler der Fa. ers Energie- und Kältetechnik GmbH zum Preis von 11.368,00 € angeschafft. Der Preis entsprach der beantragten Bruttosumme für dieses Gerät. Der Systemkühler wurde im Arbeitspaket 1 benötigt, um eine Kühlung des Lösungsmittels zu ermöglichen

Für die Trocknung der nassen ACC-Bahn ist gemäß Projektplan die Anschaffung einer IR-Trocknung vorgesehen. Während der Auslegung aller Komponenten wurde deutlich, dass die kommerziell erhältlichen IR-Trockner nicht optimal geeignet sind und ein Eigenbau vorteilhaft sein kann. Hierdurch ist eine optimale Anpassung an den vorhandenen Bauraum möglich, was eine effektivere Trocknung des ACCs ermöglicht. Deshalb wurde am 13.11.2020 eine Umwidmung von Mitteln beantragt, um einen Eigenbau zu ermöglichen, welcher am 14.12.2020 bewilligt wurde.

Forschungsstelle 2:

Im Rahmen des Projektes wurden von Forschungsstelle 2, wie geplant, keine Ausgaben für Geräte getätigt.

### **7.3 Ausgaben für Leistungen Dritter**

Forschungsstelle 1:

Im Rahmen des Projektes wurden von Forschungsstelle 1, wie geplant, keine Ausgaben für Leistungen Dritter getätigt.

Forschungsstelle 2:

Der Projektplan sah die Ausgaben für Leistungen Dritter für Untersuchungen zur Wärmedämmung gemäß DIN 52612 durch vor.

Diese Untersuchungen in Höhe von 5.654,88 € wurden wie geplant in Auftrag gegeben. Die Ergebnisse sind im Kapitel 5.4.3.3 dokumentiert.

## **8 Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)**

### **8.1 Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse**

Die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Grundlagen von Sandwich-Strukturen für Verpackungszwecke auf Basis von Cellulose können vor allem Hersteller und Verarbeiter von Verpackungen auf Papierbasis nutzen. Zum einen sind neue Anwendungen für schon grundsätzlich bekannte Lösungen durch Kombinationen wie z. B. Vulkanfiber mit Wabenplatten oder Wellpappe denkbar. Zum anderen sind neuartige Prozesse für die Herstellung von plastifizierter Cellulose wesentlicher Bestandteil des Projektes. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass ACC im Vergleich zu Papier nicht nur bessere mechanische Eigenschaften besitzt, sondern auch eine deutlich erhöhte Nassfestigkeit und Barrierewirkung gegenüber verschiedenster Substanzen aufweist. Verarbeiter von papierbasierten Verpackungshalbzeugen profitieren von innovativen Materialien die vollständig biobasiert sind. Da Verpackungen in Wirtschaft und Gesellschaft weit verbreitet sind, können letztlich sehr weite Kreise von den Ergebnissen dieses Projektes profitieren. Es ist davon auszugehen, dass sich insbesondere kleine und flexible Unternehmen (KMU) aus dem Bereich der Papier- und Verpackungshersteller durch Nutzung und Übertragung der Ergebnisse dieses Projektes Marktvorteile und neue Geschäftsfelder erschließen können.

### **8.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit**

Die Wettbewerbsfähigkeit von KMU's wird durch:

- die Bereitstellung von Grundkonzepten für neue biobasierte Materialien (plastifizierte Cellulose, ACCs) gesteigert,
- erfolgt durch die Kombination der neuartigen Materialien mit konventionellen Papierprodukten in Form von Sandwichstrukturen und
- liefert empirische Daten und Modellierungsansätze, mit denen die Eigenschaften von Verpackungslösungen für konkrete Aufgaben vorhergesagt werden können.

Somit können die grundlegenden Ergebnisse des Projektes von Verpackungsentwicklern und Verarbeitern genutzt werden, um eigene produktspezifische Lösungen ohne aufwändige Versuchsreihen zu entwickeln.

### **8.3 Aussagen zur voraussichtlichen Umsetzung der FuE- Ergebnisse**

Die Ergebnisse dieses Projektes haben gezeigt, dass der hier untersuchte Ansatz für die Inline-Herstellung von ACC ein sehr interessantes Anwendungspotenzial hat. Aufgrund der erhöhten Festigkeit, Nassfestigkeit und Barrierewirkung kommen Anwendungen wie Faltschachteln aus Wellpappe, Lebensmittelverpackungen aber auch Einweggeschirr in Frage. Zur Entwicklung konkreter Produkte sind jedoch noch weitere Entwicklungsarbeiten nötig. Dies gilt insbesondere für die Verarbeitung von ACC, z. B. zu Deckschichten in Wellpappen oder zur Faltschachteln. Hier ist mit einem Zeitraum von mehr als 5 Jahren bis zu einer industriellen Umsetzung zu rechnen. Produkte, die nur wenig Weiterverarbeitung benötigen, wie z. B. Trennpapiere, sind auch in kürzeren Zeiträumen denkbar.

## 9 Ergebnistransfer

Die im Projektantrag dargestellten Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft wurden planmäßig durchgeführt. Bereits während der Projektlaufzeit wurde das Thema bei verschiedenen Fachveranstaltungen und in diversen Vorträgen vorgestellt. Eine Auflistung der während der Projektlaufzeit durchgeführten Transfermaßnahmen ist in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12: Durchgeführte Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit**

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum
Projektbegleiter-treffen	Feedback aus der Industrie	PMV TU Darmstadt	03.09.2019, 29.10.2020 und 23.06.2021
Plakataktion	Information zu Forschungsaktivitäten und Kommunikation der Ansprechpartner	DHBW Karlsruhe/Akademische Jahresfeier 2019 "40 Jahre Duales Studium an der DHBW"	05.11.2019
Plakataktion / Interview	Information zu Forschungsaktivitäten für die Verpackungsindustrie	„Printspiration“ – Colordruck Beiersbronn	19.11.2019
Pressemitteilung	Kommunikation der Forschungsaktivitäten an breitere Öffentlichkeit	Badische neueste Nachrichten (BNN) Baden-Baden	26.11.2019
Vortrag	Informationen des Fachpublikums im Bereich Faserstoffe und Papiere	Faserstoffsymposium Dresden	27.11.2019
Vortrag	Vorstellung Promotionsvorhaben im Bereich Nachhaltigkeit von ACC Produkten	Forschungskolloquium DHBW Karlsruhe	28.11.2019
Forschungskolloquium	Vorstellung Promotionsvorhaben im Bereich Nachhaltigkeit von ACC Produkten	TU Chemnitz/Fakultät Wirtschaftswissenschaften mit Schwerpunkt Nachhaltigkeit	02.12.2019
Homepage Beitrag	Information für alle Interessenten	DHBW - Homepage	11.02.2020

Pressemitteilung	Information für alle Interessenten	Green Economy – Innovation, Nachhaltigkeit, Klimaschutz“ (04/20) - Wirtschaftswoche	3.4.2020
Vortrag	Informationen des Fachpublikums im Bereich Faserstoffe und Papiere	Plastic-Free World Conference	10-11.11.2020
Pressemitteilung	Information für alle Interessenten	Badisches Tagblatt	19.11.2020
Preisverleihung	Information für alle Interessenten	NEO2020 Innovationspreis	24.11.2020
Pressemitteilung	Information für alle Interessenten	Badische neuste Nachrichten	26.11.2020
Pressemitteilung	Information für alle Interessenten	Südwestecho	25.11.2020
Erweitertes Projektbegleitertreffen im Rahmen des AiF-Tages der FV	Feedback aus der Industrie	PMV TU Darmstadt	04.11.2021
Veröffentlichungen	Information für alle Interessenten	Informationen zum Projekt auf der Homepage des PMV	laufend
Veröffentlichungen	Information für alle Interessenten	Informationen zum Projekt auf der Homepage der DHBW Karlsruhe	laufend

Durch die Veröffentlichungen, Vorträge und Treffen des projektbegleitenden Ausschusses war ein Ergebnistransfer zu KMU bereits während der Projektlaufzeit gewährleistet. Ziel der Projekttreffen war die kontinuierliche Information der beteiligten Unternehmen sowie die Diskussion der Vorgehensweise und erzielten Ergebnisse. Dies diente einerseits zur Absicherung der Praxisrelevanz der durchgeführten Arbeiten und ermöglichte den Unternehmen andererseits eine zeitnahe Nutzung der Forschungsergebnisse. Durch die Vorstellung des Projektes auf der Internetseite der Forschungsstelle wurde die Öffentlichkeit über die Forschungstätigkeit informiert. Die Vorstellung der Forschungsarbeiten sowie detaillierter Forschungsergebnisse auf Fachtagungen und in Gremien stellte die Bekanntmachung des Forschungsvorhabens und den Wissenstransfer gegenüber dem Fachpublikum aus der papierverarbeitenden Branche sicher. Darüber hinaus wurde das Forschungsvorhaben Interessenten aus Industrie und Forschung auch außerhalb des projektbegleitenden Ausschusses in persönlichen Gesprächen vorgestellt und dessen Inhalte diskutiert. Weiterhin sind die in Tabelle 13 aufgeführten Transfermaßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit geplant. Die im Forschungsbericht

dargestellten Ergebnisse bieten für interessierte Unternehmen einen umfassenden Einblick in die Forschungsarbeiten. Der ausführliche Schlussbericht wird nach Akzeptanz durch den Fördermittelgeber publiziert und ist somit für alle Interessierten zugänglich. Weiterhin werden die Forschungsergebnisse durch Veröffentlichungen in Fachzeitschriften verbreitet und insbesondere an das Fachpublikum der oben genannten Tagungen und Gremien herangetragen. Insgesamt sind somit zahlreiche Möglichkeiten gegeben, um die Ergebnisse des Forschungsvorhabens KMUs erfolgreich verfügbar zu machen sowie den Ergebnistransfer in die Wirtschaft sicherzustellen.

**Tabelle 13: Geplante Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit**

<b>Maßnahme</b>	<b>Ziel</b>	<b>Ort/Rahmen</b>	<b>Datum</b>
Vortrag	Informationen des Fachpublikums im Bereich Kunststoffverpackungen	Hybrid-Konferenz, Umweltgerechte Kunststoffverpackungen - Umdenken	23.- 24.8.2022
Vortrag	Informationen des Fachpublikums im Bereich cellulosebasierte Materialien	Hybrid-Konferenz, ACS Conference SUSTAINABILITY IN A CHANGING WORLD	21.- 25.8.2022
Veröffentlichung der erzielten Ergebnisse	Information des breiten Fachpublikums	Fachzeitschriften, z. B. Wochenblatt für Papierfabrikation, IPW, TAPPI Journal	Q3 und Q4 2022
Veröffentlichungen	Information für alle Interessenten	Abschlussbericht auf der Homepage des PMV	Q3 2022
Veröffentlichungen	Information für alle Interessenten	Abschlussbericht auf der Homepage der Forschungsvereinigung	Q3 2022
Industrieberatung	Maßgeschneiderter Transfer an interessierte Firmen und Personen	Weitergabe der im Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse durch Beratungs- und Prüfungsleistungen des PMV Schulung von Consultants	Ab Q2 2022
Fachveranstaltungen	Information des breiten Fachpublikums	Vorstellung der Ergebnisse bei der ZELLCHEMING-Expo	29.6.- 1.7.2022

Erweitertes Projektbegleitertreffen im Rahmen des AiF-Tages der FV	Feedback aus der Industrie	PMV TU Darmstadt	13.10.2022
Plakataktion	Information für Studierende und Besucher des Instituts	Räumlichkeiten des PMV	Q3 2022

## **10 Beteiligte Forschungsstellen**

### 10.1 Forschungseinrichtung 1:

Technische Universität Darmstadt

Fachgebiet für Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik

Alexanderstraße 8

64283 Darmstadt

Projektleiter: M. Sc. Patrick Jahn

Leiter der Forschungseinrichtung: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

### 10.2 Forschungseinrichtung 2:

Duale Hochschule Baden-Württemberg Karlsruhe

Studiengang Papiertechnik

Erzbergerstraße 121

76133 Karlsruhe

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Jukka Valkama

Leiter des Studiengangs: Prof. Dr.-Ing. Jukka Valkama

## 11 Literatur

1. JUKKA VALKAMA. *Plasticized cellulosic composites for packaging materials (COMPAC)*. - *WoodWisdom-Net Research Programme*, - 13 S [online].
2. BECKER, E. Aus der Herstellung der Vulkanfaser. *Kunststoffe*, 1938, 28, 83-85.
3. Art of making vulcanized fiber. Erfinder: J. ROBINSON. USA.
4. NISHINO, T., I. MATSUDA und K. HIRAO. All-cellulose Composite. *Macromolecules*, 2004, (37), 7683-7687. ISSN 0024-9297. Verfügbar unter: doi:10.1021/ma049300h
5. NISHINO, T. und N. ARIMOTO. All-Cellulose Composite Prepared by Selective Dissolving of Fiber Surface. *Biomacromolecules*, 2007, (8), 2712-2716. ISSN 1526-4602 (Electronic) 1525-7797 (Linking). Verfügbar unter: doi:10.1021/bm0703416
6. NISHINO, T. und T. PEIJS, Hg. *All-cellulose Composites*. in Handbook of Green Materials. 2014. 201-216. ISBN 978-981-4566-47-6.
7. HUBER, T., J. MÜSSIG, O. CURNOW, S. PANG, S. BICKERTON und M.P. STAIGER. A critical review of all-cellulose composites. *Journal of Materials Science*, 2012, (47), 1171-1186. ISSN 0022-2461 1573-4803. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10853-011-5774-3
8. FUJISAWA, S., T. SAITO und A. ISOGAI, Hg. *All-Cellulose (Cellulose-Cellulose) Green Composites*. in Advanced Green Composites. 111-133. ISBN 978-1-119-32326-6.
9. DORMANN, J.W. ALL-CELLULOSE COMPOSITE LAMINATES THE PROCESSING-STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FROM THE MACRO- TO THE NANOSCALE. Dissertation. University of Canterbury, 2015.
10. DUCHEMIN, B.J.C., A.P. MATHEW und K. OKSMAN. All-cellulose composites by partial dissolution in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40(12), 2031-2037. ISSN 1359835X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesa.2009.09.013
11. DUCHEMIN, B., D. LE CORRE, N. LERAY, A. DUFRESNE und M.P. STAIGER. All-cellulose composites based on microfibrillated cellulose and filter paper via a NaOH-urea solvent system. *Cellulose*, 2015, (23), 593-609. ISSN 0969-0239 1572-882X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10570-015-0835-4
12. GINDL, W., T. SCHÖBERL und J. KECKES. Structure and properties of a pulp fibre-reinforced composite with regenerated cellulose matrix. *Applied Physics A*, 2006, (83), 19-22. ISSN 0947-8396 1432-0630. Verfügbar unter: doi:10.1007/s00339-005-3451-6
13. SONG, Z. Enhancing Moisture Barrier and Grease Resistance of Paper for Green-based Packaging Materials. Dissertation. Qilu University of Technology, 2009.
14. JIAO, L., J. MA und H. DAI. Preparation and Characterization of Self-Reinforced Antibacterial and Oil-Resistant Paper Using a NaOH/Urea/ZnO Solution. *PLoS One*, 2015, (10), e0140603. ISSN 1932-6203 (Electronic) 1932-6203 (Linking). Verfügbar unter: doi:10.1371/journal.pone.0140603
15. RICHARDS, N.J. und D.G. WILLIAMS. COMPLEX FORMATION BETWEEN AQUEOUS ZINC CHLORIDE AND CELLULOSE-RELATED D-GLUCOPYRANOSIDES. *Carbohydrate Research*, 1970, (12), 409-420. ISSN 0008-6215. Verfügbar unter: doi:10.1016/S0008-6215(00)80621-7
16. FINK, H.-P., J. GANSTER und A. LEHMANN. Progress in cellulose shaping: 20 years industrial case studies at Fraunhofer IAP. *Cellulose*, 2014, 21(1), 31-51. ISSN 0969-0239 1572-882X. Verfügbar unter: doi:10.1007/s10570-013-0137-7
17. PANG, J., X. LIU, J. YANG, F. LU, B. WANG, F. XU, M. MA und X. ZHANG. Synthesis of Highly Polymerized Water-soluble Cellulose Acetate by the Side Reaction in Carboxylate Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Acetate. *Scientific reports*, 2016, (6), 1-9. ISSN 2045-2322. Verfügbar unter: doi:10.1038/srep33725
18. SIRVIÖ, J.A. und J.P. HEISKANEN. Synthesis of Alkaline-Soluble Cellulose Methyl Carbamate Using a Reactive Deep Eutectic Solvent. *ChemSusChem*, 2017, (10), 455-460. ISSN 1864-5631. Verfügbar unter: doi:10.1002/cssc.201601270
19. ROSENAU, T., A. POTTHAST, I. ADORJAN, A. HOFINGER, H. SIXTA, H. FIRGO und P. KOSMA. Cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) – degradation processes and stabilizers. *Cellulose*, 2002, (9), 283-291. ISSN 0969-0239 1572-882X. Verfügbar unter: doi:10.1023/A:1021127423041
20. DAWSEY, T.R. und C.L. MCCORMICK. THE LITHIUM CHLORIDE/DIMETHYLACETAMIDE SOLVENT FOR CELLULOSE: A LITERATURE REVIEW. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2006, 30(3-4), 405-440. ISSN 1532-1797. Verfügbar unter: doi:10.1080/07366579008050914

21. ADAK, B. und S. MUKHOPADHYAY. Effect of the dissolution time on the structure and properties of lyocell-fabric-based all-cellulose composite laminates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(19), 1-10. ISSN 00218995. Verfügbar unter: doi:10.1002/app.43398
22. KALKA, S., T. HUBER, J. STEINBERG, K. BARONIAN, J. MÜSSIG und M.P. STAIGER. Biodegradability of all cellulose composite materials. *Composites: Part A*, 2014, (59), 37-44. ISSN 1359-835X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesa.2013.12.012
23. DEETLEFS, M. und K.R. SEDDON. Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations. *Green Chemistry*, 2009, (12), 17–30. ISSN 1463-9262 1463-9270. Verfügbar unter: doi:10.1039/B915049H
24. DAVIDSON, G.F. 10—THE DISSOLUTION OF CHEMICALLY MODIFIED COTTON CELLULOSE IN ALKALINE SOLUTIONS. PART II.—A COMPARISON OF THE SOLVENT ACTION OF SOLUTIONS OF LITHIUM, SODIUM, POTASSIUM, AND TETRAMETHYLAMMONIUM HYDROXIDES. *Journal of the Textile Institute Transactions*, 2009, (27(4)), T112-T130. ISSN 1944-7027. Verfügbar unter: doi:10.1080/19447023608661674
25. KIHLMAN, M., F. ALDAEUS, F. CHEDID und U. GERMGÅRD. Effect of various pulp properties on the solubility of cellulose in sodium hydroxide solutions. *Holzforschung*, 2012, 66(5), 601-606. ISSN 0018-3830. Verfügbar unter: doi:10.1515/hf-2011-0220
26. ZHANG, L., D. RUAN und S. GAO. Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40(14), 1521-1529. ISSN 0887-6266 1099-0488. Verfügbar unter: doi:10.1002/polb.10215
27. DORMANNS, J.W., J. SCHUERMANN, J. MÜSSIG, B.J.C. DUCHEMIN und M.P. STAIGER. Solvent infusion processing of all-cellulose composite laminates using an aqueous NaOH/urea solvent system. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 82, 130-140. ISSN 1359835X. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compositesa.2015.12.002
28. HILDEBRANDT, N.C., P. PILTONEN, J.-P. VALKAMA und M. ILLIKAINEN. Self-reinforcing composites from commercial chemical pulps via partial dissolution with NaOH/urea. *Industrial Crops and Products*, 2017, 109, 79-84. ISSN 09266690. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.indcrop.2017.08.014
29. PILTONEN, P., N.C. HILDEBRANDT, B. WESTERLIND, J.-P. VALKAMA, T. TERVAHARTIALA und M. ILLIKAINEN. Green and efficient method for preparing all-cellulose composites with NaOH/urea solvent. *Composites Science and Technology*, 2016, 135, 153-158. ISSN 02663538. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.compscitech.2016.09.022
30. VERFAHREN UND ANLAGE ZUM HERSTELLEN EINES FLÄCHIGEN IMPRÄGNIERTEN FASERSTOFFPRODUKTES - European Patent Office - EP 3239397 A1. Erfinder: J. VALKAMA, T. TERVAHARTIALA, H. GRUNDBERG, H. SOJAKKA UND P. PILTONEN.
31. HILDEBRANDT, N.C. *PAPER-BASED COMPOSITES VIA THE PARTIAL DISSOLUTION ROUTE WITH NAOH/UREA*, 2018.
32. UNITED STATES. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, U.S.F. SERVICE, FOREST PRODUCTS LABORATORY und U.o. WISCONSIN. Physical and Mechanical Properties of Lignin-Filled Laminated Paper Plastics, 1943.
33. UNITED STATES. DEPARTMENT OF AGRICULTURE, U.S.F. SERVICE, FOREST PRODUCTS LABORATORY und U.o. WISCONSIN. *Preparation of Lignin-filled Paper for Laminated Plastics*: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1957. Report (Forest Products Laboratory (U.S.)).
34. COX, H.-L. und K.-W. PEPPER. Paper-base plastics. Part I. The preparation of phenolic laminated boards. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1944, (63), 150-154.
35. PEPPER, K. und F. BARWELL. Paper-base plastics. Part II. Production at low pressure. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1944, (63), 321-329.
36. MICHELL, A.J. und ET AL. Wood fiber-synthetic polymer composites. I. Laminates of paper and polyethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia: - Volume 55 - Issue 1 - Wiley Library*, 1976.
37. MCKEE, R. und ET AL. Compression strength formula for corrugated boxes. *Paperboard Packaging*, 1963, (48), 149-159.
38. JONSON, G. und S. PONTON. Utilizing liner/medium weight in corrugated board for best box performance. *Boxboard Containers*, 1985, (93), 23-25.
39. MÜLLER, G. Die erweiterte McKee-Formel : Vorausberechnung der Festigkeit von Wellpappeschachteln. *Papier + Folien. - Frankfurt, M. : Dt. Fachverl., 2000-2006*, 2002, (37), 22-28.

40. REICHENBACH, F. *Erweiterung der Formel nach McKee zur Vorhersage des Stapelstauchdrucks von Wellkisten aus Rohpapiereigenschaften und Überprüfung der theoretischen Ergebnisse an Wellpappen und Wellkisten*, 2016.
41. OITTINEN, P. und H. SAARELMA. Mechanical printing. *Papermaking Science and Technology, Vol. 13 - Printing / Ed.: P. Oittinen ; H. Saarelma. - Helsinki, Finland: Fapet Oy*, 1998, 133-170.
42. STÖRMER, A. und ET AL. New concepts for food law compliance testing of polyethylene terephthalate bottles. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 2004, (100), 47-52.
43. CASTLE, L. Migration from recycled paper and board to dry foods. Research into the factors involved, leading to practical avoidance and amelioration measures. *World Food Regulation Review*, 2004, (13), 11-12.
44. FRANZ, R. Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastic Covered by Functional Barriers: Final Synthetic Report - EUProject FAIR-CT98-4318 "Recyclability". - Freising, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung, 2002.
45. CRANK, J. *The mathematics of diffusion*: New York: Oxford University Press Inc., 1979. ISBN 978-0-19-853411-2.
46. BEGLEY, T. und ET AL. Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, 2005, (22), 73-90.
47. FRANZ, R. Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. *Food Additives and Contaminants*, 2002, (19), 93-110.
48. TRIANTAFYLLOU, V.I. und ET AL. Determination of partition behavior of organic surrogates between paperboard packaging materials and air. *Journal of Chromatography A*, 2005, (1077), 74-79.
49. FRANZ, R. *Programme on the Recyclability of Food Packaging Materials with Respect to Food Safety Considerations - Polyethylene Terephthalate (PET), Paper & Board and Plastic Covered by Functional Barriers: Consolidated project report for the period 1999-2002, Section 2. Paper and Board - EU-Project FAIR-CT98-4318 "Recyclability". - Freising, Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung, 2002. - 24 S.*
50. BIEDERMANN, M. und ET AL. Migration of Mineral Oil into Noodles from Recycled Fibres in the Paperboard Box and the Corrugated Board Transport Box as well as from Printing Inks: A Case Study. *Packaging Technology and Science*, 2011, (24), 281-290. ISSN 08943214.
51. TRIANTAFYLLOU, V.I. und ET AL. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry*, 2007, (101), 1759-1768.
52. ZÜLCH, A. und O. PIRINGER. Measurement and modelling of migration from paper and board into foodstuffs and dry food simulants. *Food Additives & Contaminants*, 2010, (27), 1306-1324.
53. TRIANTAFYLLOU, V.I. und ET AL. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta*, 2002, (467), 253-260.
54. HAACK, G. und R. FRANZ. Migrationsabschätzung für Kartonverpackungen - Verteilungskoeffizienten flüchtiger Stoffe zwischen Karton und Luft als Grundlage für die Abschätzung der Migration aus Packstoffen in Lebensmittel. *Verpackungs-Rundschau*, 2001, (3), 48-50.
55. NERIN, C. und E. ASENSIO. Behaviour of organic pollutants in paper and board samples intended to be in contact with food. *Analytica Chimica Acta*, 2004, (508), 185-191.
56. BARNKOB, L.L. und J.H. PETERSEN. Effect of relative humidity on the migration of benzophenone from paperboard into the food simulant Tenax® and modelling hereof. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, (30), 395-402.
57. HAUDER, J. und ET AL. The specific diffusion behaviour in paper and migration modelling from recycled board into dry foodstuffs. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, (26), 59.
58. HUANG, C.-X. und ET AL. Migration Prediction Model of Residual Contaminants from Food Packaging Paper and its Experimental Verification. *Packaging Technology and Science*, 2013, (26), 59-69. ISSN 08943214.
59. ZHAO, S. *Modelling the simultaneous heat and mass transfer in paper calendering process. - Darmstadt: TU Darmstadt - Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik*, 2007. ISBN 3832267492.
60. ZWICK/ROELL. *Angaben zur 3-Punkt-Knickfestigkeit* [online]. Verfügbar unter: <https://www.zwickroell.com/de/>

61. YANG, Q., H. FUKUZUMI, T. SAITO, A. ISOGAI und L. ZHANG. Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*, 2011, 12(7), 2766-2771. ISSN 1526-4602 (Electronic) 1525-7797 (Linking). Verfügbar unter: doi:10.1021/bm200766v
62. DIEHL, H., H. SEYFFER und A.-M. PFEIFFER. *Barrierewirkung ausgewählter Kunststoffmaterialien gegen die Migration von Mineralölfractionen in Lebensmittel* [online]. Verfügbar unter: <https://www.bfr.bund.de/cm/343/barrierewirkung-ausgewaehler-kunststoffmaterialien-gegen-die-migration-von-mineraloelfractionen-in-lebensmittel.pdf>
63. Schweizer Verpackungsinstitut SVI, *SVI Guideline 2015.01\_Innenbeutel*.
64. CHEMISCHES UND VERTERINÄRUNTERSUCHUNGSAMT STUTTGART, LANDESUNTERSUCHUNGSANSTALT FÜR DAS GESUNDHEITS- UND VETERINÄRWESEN SACHSEN, TECHNISCHE UNIVERSITÄT SACHSEN und PROFESSUR FÜR LEBENSMITTELKUNDE UND BEDARFSGEGENSTÄNDE KANTONALES LABOR ZÜRICH. *Ausmaß der Migration unerwünschter Stoffe aus Verpackungsmaterialien aus Altpapier in Lebensmittel* [online]. Verfügbar unter: [https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2012\\_Abschlussbericht\\_BMEL\\_Altpapier.pdf](https://www.chm.tu-dresden.de/lc2/dateien/2012_Abschlussbericht_BMEL_Altpapier.pdf)
65. EWALD, C. *Modellierung des Einflusses von Faser- und Füllstoffeigenschaften auf Diffusionsvorgäng hydrophober organischer Stoffe im Papier*. Dissertatio TU Darmstadt, 2015.
66. *Papstar-Shop* [online]. Verfügbar unter: <https://www.papstar-shop.de/>
67. *Fast 12 Millionen Sendungen pro Zustelltag* [online]. Verfügbar unter: <https://de.statista.com/infografik/9992/in-deutschland-von-den-paket-und-kurierdiensten-befoerderten-sendungen/#:~:text=F%C3%BCr%20die%20deutschen%20Kurier-%2C%20Express-%20und%20Paketdienstleister%20bedeutet,das%20entspricht%20fast%2012%20Millionen%20Sendungen%20pro%20Zustelltag.>
68. *Einwegplastikverbot* [online]. Verfügbar unter: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/nachhaltigkeitspolitik/einwegplastik-wird-verboden-1763390>