

Schlussbericht vom 30.06.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 21150BR

Thema

Selektive Rückgewinnung von Aramidfasern zur Herstellung nachhaltiger papierabgeleiteter Werkstoffe - SEpARAt

Berichtszeitraum

01.07.2020 – 31.12.2022

Forschungsvereinigung

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1: Papiertechnische Stiftung; Institut für Zellstoff und Papier – IZP

Forschungsstelle 2: TH Wildau, Professur Faserverbund-Materialtechnologien

Forschungsstelle 3: Fraunhofer-Gesellschaft e.V., Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung IAP

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Zusammenfassung	3
2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung	7
3 Forschungsziel	13
4 Gesamtvorgehen	14
5 Material und Methoden inkl. Projektbegleitung	16
5.1 Projektbegleitender Ausschuss.....	16
5.2 Material und Methoden.....	16
6 Untersuchungen der Recyclingfähigkeit der Aramidwaben (AP 1, 2 und 3)	26
6.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe	26
6.2 Konzept und Auswahl von Modifikationsvarianten.....	28
6.3 Verfahrensentwicklung und Prozessoptimierung.....	32
6.3.1 Mechanisch-chemische Vorbehandlung (Stufe 1)	32
6.3.2 Mechanisch-chemische Faserseparation (Stufe 2).....	34
6.3.3 Prozessverkürzung	35
6.4 Validierungsversuche	37
7 Aufbereitung der Rezyklatfasern (AP 4, 5 und 10)	40
8 Anfertigung von Recycling-Aramidpapieren (AP 5-8)	55
8.1 Laboruntersuchungen	55
8.2 Papierherstellung im Technikumsmaßstab	61
9 Anwendungspotenzial (AP 9-11)	67
10 Schlussfolgerungen.....	71
Literaturverzeichnis	74

1 Zusammenfassung

Zielstellung

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von Technologien für ein chemisch-mechanisches Recycling von Aramidfasern aus Wabenstrukturen sowie Verschnitten zum Wiedereinsatz als Sekundärfaser in papierabgeleiteten Werkstoffen. Hierzu sollte ein neues Verfahren entwickelt werden, wodurch die Aramidfasern schadungsfrei aus den verwendeten Wabenstrukturen sowie Verschnitten erhalten werden und im Anschluss auf einer Papiermaschine wieder ein Papier gewonnen wird.

Im Detail sollte untersucht werden, inwieweit duromere Netzwerkstrukturen selektiv chemo-mechanisch aufspaltbar sind, um schadungsfreie Aramid-Sekundärfaserrohstoffe aus (phenolharzimprägnierten) Honeycomb-Waben mit identischen morphologischen und chemischen Eigenschaften zur Originalfaser zu gewinnen, welche wieder in neue Produkte überführt werden können. Hierbei lag auch ein Fokus auf der Nutzung der Mikrowellentechnologie als effizientere Prozessform.

Nachgelagert sollte durch konventionelle Fraktionierungs-, Aufbereitungs- und Analyseverfahren der Papiererzeugung eine Steuerung der notwendigen faser-morphologischen Eigenschaften untersucht werden, wodurch sich konkurrenzfähige mechanische und spezifische Eigenschaften der resultierenden Papiere erzeugen lassen.

Einordnung

Im Rahmen des Forschungsprojektes ist es erstmals gelungen, kostbare Aramid-Faserstoffe aus Honeycomb-Wabenplatten zurückzugewinnen und deren Nutzung im Rahmen der Erzeugung von Rezyklat-Aramidpapieren zu demonstrieren. Im Detail wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Chemisches Recycling

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Aufschluss sowohl in einem 2-Stufen- als auch in einem 1-Stufenprozess realisiert werden kann. Vorzugsreagenzien, die die duromeren Netzwerkstrukturen der Harzbeschichtung und des Klebstoffs aufspalten, wurden identifiziert sowie Reagenzien, die in geeigneter Weise intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im harz- und klebstofffreien Papiervlies destabilisieren. Entscheidend für die Faserausbeute ist der Eintrag mechanischer Energie durch das Rührwerk sowie die Haltezeit bei Temperaturen $> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine Mehrfachverwendung des Reagenzansatzes zum Entfernen der Beschichtung ist möglich, jedoch verlängert sich die Expositionszeit mit steigendem Harzanteil in der Lösung.

Nach den einzelnen Prozessstufen ist eine intensive Nachbehandlung erforderlich. Anhaftende Harzpartikel, Fibrilde sowie Reagenzrückstände müssen aus dem Faserstoff ausgewaschen werden.

Para-aramidbasierte Waben können gegenwärtig mit dem erarbeiteten Verfahren noch unzureichend aufgeschlossen werden, da aufgrund der stärker fibrillierten Faserstruktur sich die Harzbeschichtung schwer vom Papiervlies lösen lässt. Hier gilt es die mechanisch-chemische Vorbehandlung zu verbessern. Bedingt durch die Molekularstruktur weisen para-Aramide eine höhere chemische Beständigkeit auf, was prinzipiell für das erarbeitete Verfahren interessant ist, da zu erwarten ist, dass eine angepasste Behandlung zu höheren Faserausbeuten mit geringer Faserlängeneinkürzung führen kann. Dies zu verifizieren bedarf jedoch weiterer Untersuchungen.

Mikrowellenrecycling

Mit dem Ziel das Verfahren energieeffizient zu gestalten, wurde vergleichend das indirekte Aufheizen der Reagenzien durch Wärmeträgermedien (z.B. Thermoöle) und das direkte Aufheizen durch elektromagnetische Wellen untersucht. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass die Aufheizphase und die Haltezeit durch das Prozessieren in der Mikrowelle deutlich verkürzt werden können. Während der Projektlaufzeit wurde im Industriemikrowellenofen Hephaistos (Fa. Vötsch) ein Setup für die Solvolyseversuche aufgebaut und iterativ optimiert. Eine besondere Herausforderung war die Installation eines Rührwerkes, da Baugruppen, Anschlüsselemente etc. in mikrowelleneigneten Materialien ausgeführt werden müssen. Zudem darf die Konstruktion im elektromagnetischen Feld nicht zur Funkenbildung führen.

Im Labormaßstab und ohne Einsatz des Rührwerks konnte gezeigt werden, dass der entwickelte 1-Stufen-Ansatz in der Mikrowelle umsetzbar ist und die Prozesszeit um min. 50 % verkürzt werden kann. Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Gestaltung idealer Strömungsverhältnisse im Reaktor, die zum einen die Wärmeverteilung bei Temperaturen $<$ Siedetemperatur begünstigen und zum anderen das Aufbrechen der Papierstruktur beschleunigen.

**Fraktionierung
und Faserquali-
tät**

Im Rahmen der Untersuchungen zur Aufbereitung der Solvolyseproben ist es gelungen, wirksame Methoden zu erarbeiten. Der Reinigungseffekt papiertechnologischer Fraktionierverfahren wurde hinsichtlich der Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern, der Faserlängenverteilung vor und nach der Aufbereitung und der Reduzierung der von den sich zwischen den Fasern befindlichen Harzpartikel eingenommenen Fläche beurteilt. Bei der Aufbereitung der Rezyklatfasern konnten der Anteil an kurzen Fasern und die zwischen den Fasern befindlichen Schmutzpartikel reduziert werden. Die stärksten Reduzierungen wurden mithilfe einer Brecht-Holl-Fraktionierung mit einer 0,7 mm-Lochplatte erzielt. Eine vollständige Abtrennung der kurzen Fasern und Schmutzpartikel war mit den angewendeten Methoden nicht möglich. Die Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern war typischerweise geringer als 50 %; hierbei konnten jedoch Faserlängen über 3 mm erzielt werden. Um eine ausreichende Menge an Rezyklatfasern für die Blattbildung im Labormaßstab und die Papiererzeugung im Technikumsmaßstab aufzubereiten, wurden eine Somerville-Fraktionierung mit einer 0,15 mm-Schlitzplatte bzw. eine Vibrationssiebsortierung mit einer 0,25 mm-Schlitzplatte gewählt.

Papiererzeugung

Mit den aufbereiteten Aramid-Rezyklatfasern wurden Papiere im Labormaßstab mit bis zu 30 % Rezyklatanteil erfolgreich erzeugt. Im Ergebnis der vorherigen Untersuchungen wurden die Rezyklatfasern zusammen mit Aramid-Fibrillen und Aramid-Kurzschnitt in einem Fibrillen-Faser-Verhältnis von 60:40 eingesetzt, um die unterschiedlichen Funktionen des Papiergefüges (Bindungsbildung und Armierung) entsprechend abbilden zu können. Anschließend wurde die Herstellung der Aramidpapiere mit unterschiedlichem Rezyklatanteil in den Technikumsmaßstab übertragen. Die Papiererzeugung mithilfe der Versuchspapiermaschine lieferte ebenso erfolgreiche Ergebnisse, sodass in der Folge Papiere mit bis zu 20 % Rezyklatanteil kontinuierlich erzeugt werden konnten. Die Papiere zeigen die typischen Grundeigenschaften, die auch von Frischmaterial bekannt sind. Eindeutige Trends zur Festigkeitsentwicklung waren nicht ableitbar.

Anwendungspotenzial

Abschließend fand eine Untersuchung des Anwendungspotenzials der erzeugten Aramidpapiere statt. Dafür wurden sowohl eine Kalandrierung, das Brandverhalten wie auch die dielektrischen Eigenschaften exemplarisch untersucht.

Die erzeugten Papiere ließen sich durch Kalandrierung verdichten. Es ergab sich eine generell moderate Produktqualität, die jedoch mit zunehmendem Recyclinganteil unverändert bleibt. Mithin führten bereits die zugelieferten Referenzfibrade zu pinhole-artigen Fehlerbildern, die durch weiterführende Experimente abzustellen sind.

Die dielektrischen Eigenschaften der kommerziellen Referenz werden dabei auch von den Versuchspapieren erreicht. Nachteilig ist die etwas geringere thermische Stabilität des Rezykaltapiers. Hier gilt es aufzuklären, ob ein direkter Zusammenhang mit dem Rezyklatfaseranteil oder evtl. eingesetzten Prozesshilfsmitteln besteht.

Das Projekt demonstriert damit eindrucksvoll, dass von Aramidpapieren aus Rezyklatfasern ein konkurrenzfähiges Anwendungspotenzial ausgeht. Weiterführende Forschungsarbeiten können eine industrielle Nutzung in vielen Segmenten beschleunigen.

Zielerreichung

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 21150 BR der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Rohstoffmangel im Leichtbau

Die Endlichkeit der Rohstoffe ist als gesellschaftliches Problem erkannt und fordert zum nachhaltigen Wirtschaften auf, d.h. es gilt Ressourcen und Materialien möglichst lange und wertig zu nutzen und dabei den Verbrauch von natürlichen Ressourcen zu minimieren und im Idealfall vollständig zu vermeiden. Recycling und damit verbunden der Übergang zu einer Kreislaufwirtschaft ist demnach immer mehr erforderlich, um Rohstoffe zurückzugewinnen, wiederzuverwenden und damit die Umwelt zu schonen. Der Übergang zur Kreislaufwirtschaft kann unter anderem durch eine Verbesserung des Recyclings, der Erhöhung der Lebensdauer von Materialien, der Erschließung neuer Anwendungen für vorhandene Produkte sowie durch reduzierten Rohstoffeinsatz gelingen.

Letzteres ist per se im Leichtbau erfüllt, da in der Regel durch das reduzierte Gewicht der Kraftstoffverbrauch sinkt, angefangen vom Transport der Materialien bis hin zur Nutzung von Verkehrsmitteln zur individuellen Mobilität. Darüber hinaus gilt es die Kernprinzipien der „Circular Economy“ stärker in der Gesellschaft zu verankern und auch im Leichtbau Lösungsansätze, die „Produkte von heute zu Rohstoffen von morgen machen“ zu forcieren.

Herausforderung Recycling Leichtbaumaterialien

Gegenwärtig ist das Recycling von Leichtbaumaterialien kostenintensiv und unattraktiv, da es meist auch mit einer Reduzierung des Leistungsvermögens der rückgewonnenen Materialien bzw. daraus hergestellter Produkte einhergeht [Söthje 2015/16]. Ziel dieses Projektes war es den Aufbau von Stoff- und Materialkreisläufen in den mit Leichtbau befassten Industrien zu unterstützen. Verwertungskonzepte scheitern oft an Faktoren, wie der Absatzmenge, dem Vertrauen in die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften, dem Kosten-Nutzen-Verhältnis der aus Sekundärstoffen hergestellten Produkte oder der Verfügbarkeit der Materialien [Hengstermann 2016]. Der Handlungsdruck für die Rückgewinnung von Fasern ist aber in einigen Branchen recht hoch, da der Bedarf jährlich steigt und die Kapazität nicht entsprechend aufgestockt wird, wodurch die Preise dieser Rohstoffe steigen.

Aramidwaben als Leichtbaumaterial in der Flugzeugindustrie

Aramidpapiere werden in der Luft- und Raumfahrt in Sandwich-Bauteilen (in Form von Honeycombwaben) vorwiegend aufgrund der sehr guten Brandschutz- und mechanischen Eigenschaften eingesetzt. Verbaut werden sie vor allem in den Kabinenverkleidungselementen (Sidewall-Panel, Dado-Panel, Floor-Panel und Ceiling-Panel).

Die Nutzungsdauer von Flugzeugen beträgt i. d. R. 20 - 30 Jahre. Dabei fallen alle 3 - 7 Jahre [Black 2019] im Zuge von Erneuerungsmaßnahmen zum Erhalt der Kabine und des Passagierkomforts - und natürlich nach Ende der Flugzeugnutzungsdauer - Kabinenelemente an. Allein im Zeitraum von 2009 bis 2028 wurde prognostiziert, dass 6 500 bis 10 800 Flugzeuge stillgelegt werden. Das bedeutet, dass nach aktuellem Stand rund 116 800 t Kabinenkomponenten entsorgt werden müssten [Setzer 2017].

Papierherstellung und -zusammensetzung

Aramidpapiere bestehen aus Aramid-Kurzfasern und Aramid-Fibrillen. Die Blattbildung erfolgt konventionell auf einer Papiermaschine mit anschließender Verdichtung durch Heißpressen. Die Blatteigenschaften werden durch die Eigenschaften der Fasern bzw. Fibrillen, das Verhältnis beider Komponenten zueinander sowie deren Verteilung beeinflusst [Zhang 2010]. Die stabartigen Kurzfasern bilden dabei das Grundgerüst, während die Fibrillen, filmartige Partikel, aufgrund ihrer Morphologie und Oberfläche eher als Binder fungieren [Zhang 2011]. Durch Zugabe von Nanomaterialien (nano-SiO₂, nano-TiO₂, Cellulose-Nanofasern u. a.) können die Papiere zudem weiter modifiziert werden [Lu 2018, Zhao 2018]. Erste Laborversuche haben gezeigt, dass eine Blattbildung mit den aus Honeycombs rückgewonnenen Faserstoffen prinzipiell möglich ist (Abbildung 1). Die innere Stabilität des hergestellten Faservlieses ist jedoch noch nicht ausreichend.

Die Festigkeit von konventionellen Papieren wird von der chemischen und morphologischen Struktur der einzelnen Fasern sowie der Struktur des Fasergewebes bestimmt. Das heißt die Festigkeit eines Papierwerkstoffes kann sowohl durch die Festigkeit der einzelnen Fasern, die Festigkeit der Bindungen zwischen den Fasern, die Anzahl der Bindungen pro Fläche sowie durch die Verteilung der Fasern oder Faserformation beeinflusst werden [Anders 1995].



Abbildung 1: Erstes Aramidfaservlies (rechts) hergestellt aus rezyklierten Aramid-Honeycombs (Mitte).

Recycling durch Solvolyse und Pyrolyse

Das Recycling von Faserverbundwerkstoffen mit duromerer Matrix kann mechanisch, thermisch oder chemisch erfolgen. Chemische Recyclingverfahren bieten die Möglichkeit die Matrixkomponente wie auch die Verstärkungskomponente (Faser, Füllstoffe) stofflich zu recyceln. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der Matrixkomponente: Durch ein Reagenz (z. B. Wasser, Alkohole, Amine, starke Säuren oder Basen) werden die chemischen Bindungen gespalten und das polymere Netzwerk zerstört. Einige Verfahren zur Zersetzung von gehärteten Phenolharzen sind in [Söthje 2015] näher beschrieben. Oftmals bedarf es dabei jedoch hoher Drücke, Temperaturen und aufwändiger Apparaturen (Autoklav mit Rührwerk, Bombenrohr, etc.).

Das am Fraunhofer IAP-PYCO entwickelte Recyclingkonzept basiert auf der Aminolyse, d. h. phenolharzhaltige Materialien werden einem Reagenz mit mindestens einer Aminogruppe ausgesetzt. Im Gegensatz zu Verfahren mit Methanol und Wasser sind dabei keine überkritischen Bedingungen erforderlich. Neben der chemischen Zersetzung von phenolharzhaltigen Materialien wurde am PYCO der Abbau und die Wiederverwertung von polycyanurathaltigen Materialien sowie das Recycling benzoxazinharzhaltiger Materialien untersucht [Fraunhofer 1994, Fraunhofer 2013, Fraunhofer 2015, Fraunhofer 2016].

Abbildung 2 zeigt exemplarisch den Abbaumechanismus anhand des Modellsystems Polycyanurat. Das Recyclingagenz greift an „neuralgischen“ Punkten des polymeren Netzwerkes an, sodass mit fortschreitendem Prozess der Verbundwerkstoff sukzessive aufgelöst wird und folglich Fasern und monomerähnliche Verbindungen verbleiben.

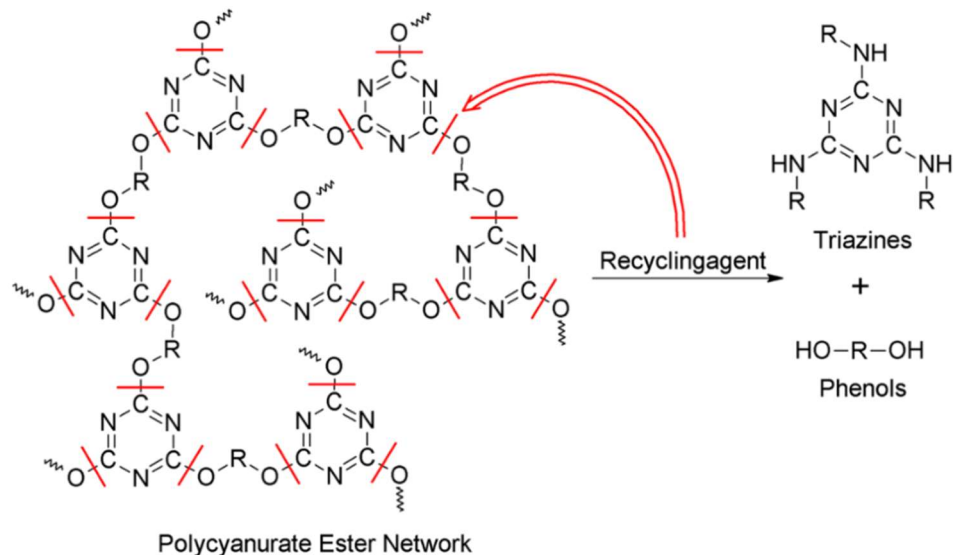


Abbildung 2: Auflösen des polymeren Netzwerkes am Beispiel von Polycyanurat

Im Hinblick auf die Grundidee der „Circular Economy“, den Verbrauch natürlicher Ressourcen zu minimieren bis hin diesen sogar ganz zu vermeiden, stellen solvolysebasierte Recyclingstrategien einen vielversprechenden Ansatz dar, da hier sowohl Verstärkungsfasern als auch Matrixfragmente aus Verbundwerkstoffen zurückgewonnen und wiederverwertet werden können. Am Forschungsbereich PYCO konnte dieses Verfahren bereits erfolgreich auf (ausgehärtete) Phenolharze übertragen werden. So wurden aus den chemisch abgebauten Phenolharzen niedermolekulare Verbindungen erhalten, welche wiederum in der Synthese neuer Phenolharze eingesetzt werden konnten. Die Aramidhoneycombs werden durch Imprägnierung mit Phenolharzen hergestellt. Damit ist prinzipiell eine Kaskadennutzung von in der Luftfahrt eingesetzten Leichtbaumaterialien möglich. „SEpARate“ fokussiert den chemo-mechanischen Recyclingprozesses mit dem Ziel möglichst wertige Faserstoffe energieeffizient mit Hilfe der Mikrowellentechnologie zurückzugewinnen und erneut in einen Stoffkreislauf einzuführen.

Mikrowellen werden bereits beim Recycling von Verbundmaterialien eingesetzt, jedoch vorwiegend zur Pyrolyse der Polymerkomponente. Das heißt die duro-mere Matrix wird unter Luftausschluss auf 300-600°C aufgeheizt und zersetzt [Söthje 2015]. Der erforderliche Energieeintrag für die Erwärmung hängt dabei vom Absorptionsvermögen der bestrahlten Materialien ab. Unabhängig ob das Erwärmen durch Mikrowellenstrahlung erfolgt oder anderweitig - die Pyrolyse ermöglicht nur die Rückgewinnung der Verstärkungsfasern - die Harzkomponente wird vollständig zersetzt. Untersuchungen am Fraunhofer ICT zum Recycling von carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK) haben gezeigt, dass sowohl die thermische Pyrolyse als auch die Pyrolyse in der Mikrowelle zu einer Reduktion des Faserdurchmessers führt. Die Zugfestigkeit der Carbonfasern wurde um ca. 36 bis 76% reduziert [Emmerich 2014]. Pyrolyseverfahren, welche die Polymermatrix zersetzen, können nur bei anorganischen Verstärkungsfasern wie Carbon- und Glasfasern erfolgreich sein. Organische Materialien, wie auch die Aramidfaser werden durch Pyrolyse abgebaut. Dabkiewicz et al. (2016) [Dabkiewicz 2016] berichten, dass Aramidfasern kurzzeitig Temperaturen von ca. 350°C standhalten, bei länger Exposition eine Zersetzung bereits im Bereich von 147 bis 177°C beginnt. Daher sind Pyrolyseverfahren für eine Rückgewinnung von Aramidfasern nicht geeignet. Im angestrebten Forschungsvorhaben soll durch die Mikrowellenstrahlung nicht die Matrix pyrolysiert, sondern deren Solvolyseprozess deutlich beschleunigt werden (von > 1 h auf unter 5 min.).

Aramidfasertypen

Aramidfasern sind in Form von Endlos-Multifilament-Garnen, Stapelfasern und Pulpe erhältlich [Loureiro 2016]. Man unterscheidet zwischen Poly-[m-phenylen-isophthalamid] (MPIA) und Poly[p-phenylen-terephthalamid] (PPTA), auch als m- und p-Aramid bezeichnet. Durch die Marktführer DuPont und Teijin ist MPIA als Nomex® bzw. Teijinconex® und PPTA als Kevlar® bzw. Twaron® bekannt. Ausgewählte Eigenschaften sind in

Tabelle 1 zusammengestellt. Die hohe chemische und thermische Beständigkeit der Fasern ist auf die aromatische Struktur und die Amid-Bindungen zurückzuführen. *p*-Aramidfasern sind im Vergleich zu *m*-Aramidfasern deutlich steifer und zugfester.

Tabelle 1: Fasereigenschaften (Daten aus [Trigo-López 2002])

	MPIA (<i>m</i> -Aramid)	PPTA (<i>p</i> -Aramid)
Dichte [g/cm ³]	1,37-1,38	1,44
Wasseraufnahme bei 65% RH [%]	5,2	3,9
Zugfestigkeit [GPa]	0,59-0,68	2,9-3,0
Zugmodul [GPa]	8-12	70-112
Dehnung [%]	20-45	2,4-3,6
Therm. Zersetzung (N ₂) [°C]	400-430	520-540
Kristallinität	m-Aramid < p-Aramid	

Aufgrund der Struktur und der daraus resultierenden Eigenschaften sind Aramidfasern auch schwer zu recyceln. Produktionsabfälle und Post-Consumer-Abfälle werden entweder zu Pulpe aufgemahlen, zur Gewinnung von Reißfasern genutzt oder für die Modifizierung von Kunststoffen (z.B. PA 6.6 oder TPU) oder Reibwerkstoffen in Betracht gezogen [Röske 2007, Loureiro 2016, Manoharan 2017, Chen 2017]. Aramid hat eine geringe Hydrolyse- und eingeschränkte chemische Beständigkeit gegenüber starken Säuren und Basen [Tietze 2003]. Die Auswahl des Recyclingreagenzes ist daher von essenzieller Bedeutung für das energieeffiziente solvolysebasierte Recyclingverfahren.

Ziel des Projektes ist für die zurückgewonnenen Fasern ähnliche Eigenschaften wie die in Tabelle 1 aufgeführten zu erzielen. Diese Eigenschaften beruhen auf der chemischen Zusammensetzung der Faser. Das heißt, dass die Dichte sowie das Wasseraufnahmevermögen nur geringfügig beeinflusst werden. Jedoch ist die Zugfestigkeit sehr stark abhängig von der Molmasse. Auch die anderen Eigenschaften werden mehr oder minder davon beeinflusst. Des Weiteren ist für die Herstellung von Papieren die Faser-Faser-Wechselwirkung entscheidend. Diese wird maßgeblich von Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatischen Eigenschaften sowie van-der-Waals-Wechselwirkungen beeinflusst. Auch die morphologischen Eigenschaften wie Fibrillierung und das L/D-Verhältnis sind entscheidend.

Papiertechnologische Analyseverfahren

Die analytische Bewertung eines Faserstoffes wird durch verschiedene Faktoren beschrieben: i) Fasermorphologie, ii) Faserladung, iii) Faserzusammensetzung, iv) Mahlungsverhalten, v) Quellungsverhalten, vi) Fremd- und Störstoffe

sowie der Ausbildung von Papiereigenschaften. Die Ausbildung der Papiereigenschaften beruht hauptsächlich auf Faser-Faser Wechselwirkungen sowie der Eigenschaften der Einzelfaser. Bei Zellstofffasern beruhen die Faser-Faser Wechselwirkungen vorwiegend auf Wasserstoffbrückenbindungen. Für synthetische Fasern ist eine Bewertung nicht analog zu Zellstofffasern zu betrachten. Bei synthetischen Fasern sind diese Wechselwirkungen eher elektrostatischer Natur, beruhen auf Van-der-Waals Wechselwirkungen oder Verhakung. Deshalb ist eine Anfertigung von Laborblättern zur Beurteilung der Eigenschaften geeignet. Neben der Herstellung von Laborblättern zur Charakterisierung eines Faserstoffs gibt es jedoch Verfahren (wie die Faserstofffraktionierung) zur Bestimmung der Faserstoffzusammensetzung. Bevor ein solches Verfahren angewendet werden kann, müssen die Faserstoffsuspensionen aufgereinigt werden. Nach der Reinigung kann mit der Fraktionierung begonnen werden, um den Splittergehalt und die Faserstofffraktionen zu ermitteln. Der Formcharakter von Faserstoffen fasst im Wesentlichen die geometrischen Abmessungen der Einzelfaser wie Faserlänge, Faserlängenverteilung, Faserfeinheit, Faserdurchmesser und Faserwandstärke zusammen und wird an einer Faserstoffsuspension untersucht.

Die Fraktioniergeräte werden in verschiedene Ausführungen unterteilt. Es gibt horizontale Klassierapparate wie Brecht-Holl, Haindl, Somerville und Hillborn sowie vertikale wie Bauer McNett und Clark. In einem horizontalen Klassierer wird die Faserstoffsuspension meist durch eine oszillierende Membran in Bewegung gehalten. Die Faserstoffsuspension strömt dadurch vertikal durch das Sieb und die Fasern werden schonend behandelt. Im vertikalen Klassierer wird die Strömung der Faserstoffsuspension durch einen Rührer aufrechterhalten. Die Fasern strömen entsprechend horizontal durch das Sieb. Die verwendeten Siebe werden dabei in zwei Klassen eingeteilt. Schlitzsiebe mit rechteckiger Form und Lochsiebe bei denen die Öffnung rund oder quadratisch sein kann [Blehschmidt 2013].

Zunehmend hat sich eine weitere Form der Faserstoffcharakterisierung durchgesetzt. Die Messung der morphologischen Eigenschaften wird zumeist auf fünf Parameter beschränkt: Faserlänge, Faserbreite, Coarseness, Kink und Curl [Hirn 2006]. Bei Zellstofffasern bestimmen Faktoren wie Art des Holzes, der Standort und das Alter diese Eigenschaften. Aramidfasern sind synthetisch hergestellte Fasern deren spezifische Eigenschaften abhängig von den Typen (meta oder para) sind. Jedoch verändern mechanische Prozesse wie Mahlen und Stoffaufbereitung die ursprüngliche Faserlänge.

Im hier beantragten Projekt besteht die Schwierigkeit darin, die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der Aramidfasern mittels faser- und papiertechnologischer Verfahren so zu beeinflussen, dass diese weiterverarbeitet werden können. Demzufolge muss von einer Papierroutine abgewichen werden und es sind spezifische Parameter zu berücksichtigen.

3 Forschungsziel

Ziel

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung von Technologien für ein chemisch-mechanisches Recycling von Aramidfasern aus Wabenstrukturen sowie Verschnitten zum Wiedereinsatz als Sekundärfaser in papierabgeleiteten Werkstoffen. Hierzu sollte ein neues Verfahren entwickelt werden, wodurch die Aramidfasern schadungsfrei aus den verwendeten Wabenstrukturen sowie Verschnitten erhalten werden und im Anschluss auf einer Papiermaschine wieder ein Papier gewonnen wird.

Im Detail sollte untersucht werden, inwieweit duromere Netzwerkstrukturen selektiv chemo-mechanisch aufspaltbar sind, um schadungsfreie Aramid-Sekundärfaserrohstoffe aus (phenolharzimprägnierten) Honeycomb-Waben mit identischen morphologischen und chemischen Eigenschaften zur Originalfaser zu gewinnen, welche wieder in neue Produkte überführt werden können. Hierbei lag auch ein Fokus auf der Nutzung der Mikrowellentechnologie als effizientere Prozessform.

Nachgelagert sollte durch konventionelle Fraktionierungs-, Aufbereitungs- und Analyseverfahren der Papiererzeugung eine Steuerung der notwendigen faser-morphologischen Eigenschaften untersucht werden, wodurch sich konkurrenzfähige mechanische und spezifische Eigenschaften der resultierenden Papiere erzeugen lassen.

4 Gesamtverfahren

Übersicht

Das Gesamtverfahren des Projektes ist in Abbildung 3 dargestellt.

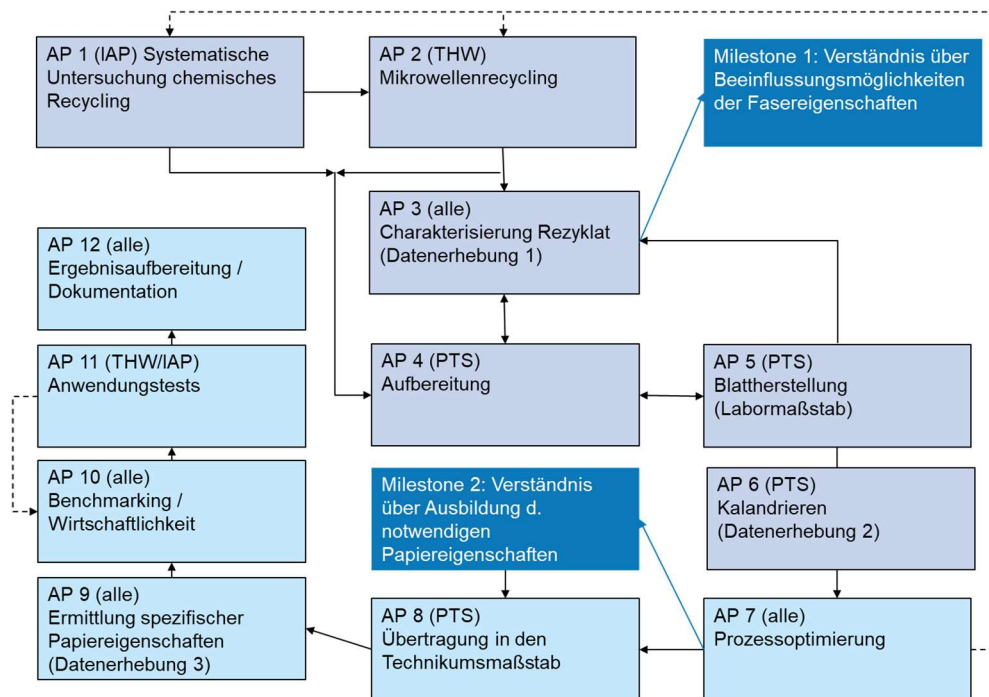


Abbildung 3: Übersicht des Arbeitsplans

Vorgehen

Die Anfangsphase des Projektes gliederte sich grob in einen zur Erarbeitung der Recyclingtechnologien (**AP 1-3**) und einen Teil zur Untersuchung der Machbarkeit der Papierherstellung (**AP 4-6**).

Im ersten Schritt wurde die Recyclingfähigkeit der Aramidwaben mittels Solvolyseverfahren (**AP 1**) und Mikrowellenrecycling (**AP 2**) systematisch untersucht. Dabei wurden diese Arbeiten durch die Charakterisierung des Rezyklats, wie bspw. die Analyse der Fasermorphologie unterstützt (**AP 3**).

AP 4 diente zur Aufreinigung des Rezyklats zur papiertechnologischen Weiterverarbeitung, die in **AP 5-6** im Labormaßstab untersucht wurden.

Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden genutzt, um eine weitere Verbesserung der bisherigen Entwicklung zu erreichen und den gesamten Prozess zu optimieren (**AP 7**). Anschließend konnte in **AP 8** die Rezeptur auf die Versuchspapiermaschine übertragen werden. **AP 9** diente zur Charakterisierung der neu entwickelten Papiere. In **AP 10** wurde eine ökonomische Bewertung des Konzepts, sowie ein Vergleich zu den bereits im Markt verfügbare Konkurrenzprodukten durchgeführt. Weiterhin erfolgte in **AP 12** die Berichterstattung.

Zusammenarbeit der Forschungsstellen

Das beantragte Forschungsprojekt wurde arbeitsteilig von der PTS, dem Fraunhofer IAP, der TH Wildau, sowie unter fachlicher Begleitung durch bevorzugt klein- und mittelständische Unternehmen durchgeführt.

Die PTS brachte umfangreiche Erfahrungen im Bereich der Faserstoffaufbereitung, Faserstoffmodifikation und Papierherstellung in Labor und Technikum, sowie in der Papierfaserstoff- und Papierprüfung ein. Durch das Fraunhofer IAP wurde Wissen in den Bereichen chemisches Recycling und Solvolyse der Aramidwaben eingebracht. Die TH Wildau steuerte Expertise und das Equipment für das Mikrowellenrecycling bei.

5 Material und Methoden inkl. Projektbegleitung

5.1 Projektbegleitender Ausschuss

Sitzungen Während der Projektlaufzeit sind die in Tabelle 2 aufgeführten Sitzungen des PbA abgehalten worden.

Tabelle 2: Übersicht über Sitzungszeiten und -orte des PbA

Datum	Ort	Themen	Teilnehmerzahl
26.08.2020	Online (via MS-Teams)	Kickoff-Meeting	14
26.05.2021	Online (via MS-Teams)	Präsentation von Ergebnissen	9
15.12.2021	Online (via MS-Teams)	Präsentation von Ergebnissen	14
15.09.2022	Online (via MS-Teams)	Präsentation von Ergebnissen zum Projektabschluss	11

5.2 Material und Methoden

Aramidwaben und Musterpapiere

Durch den projektbegleitenden Ausschuss (PbA) wurden verschiedene Aramidwaben zur Verfügung gestellt (Tabelle 3). Die genaue Zusammensetzung der in den Waben verwendeten Papiere ist nicht bekannt.

Im Projekt wurden vorrangig C1-3.2-48 und CN1-3.2-40 Waben untersucht. C1-3.2-48 ist ein häufig eingesetzter Wabentyp. In der Bezeichnung sind Zellweite und Dichte enthalten. Der Wert 3.2 gibt die Zellweite der Waben in mm an. Der Wert 48 kennzeichnet die Dichte in kg/m². Mit zunehmender Dichte steigt auch die Festigkeit der Wabe.

Die Solvolyseparameter wurden anhand von meta-aramidbasierten Waben erarbeitet. Für die Validierungsversuche in der Mikrowelle wurden Waben mit unterschiedlicher Zellgeometrie und/oder Papierspezifikation verwendet (Abbildung 4).

Für vergleichende Untersuchungen wurden zudem meta- und para-Aramidpapierbögen vom PbA zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3: Verwendete Wabentypen

Bezeichnung	Wabentyp	Bemerkung
C1-3.2-48	Meta-aramidbasiert (TYP1)	Standardwabe mit unterschiedlichen Wabenhöhen (8 - 26 mm)
C1-6.4-50	Meta-aramidbasiert (TYP1)	Höhere Zellweite, erhöhte Papierstärke
CN1-3.2-40	Para-aramidbasiert (TYP2)	Ähnliche Spezifikation wie Referenz
CN1-3.2-53	Para-aramidbasiert (TYP2)	Ähnliche Spezifikation wie Referenz

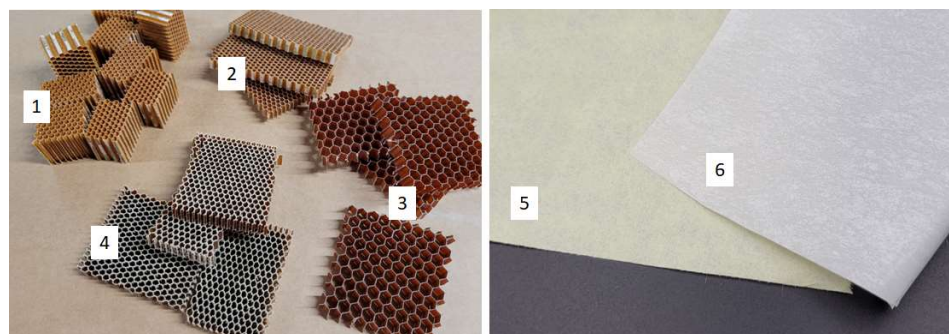


Abbildung 4: Verwendete Materialien (v.l.n.r.): Meta-aramidbasierte Waben mit Zellweite (ZW) 3,2 mm und Wabenhöhe (WB) 26 mm (1) bzw. WB 8 mm (2); Variante mit ZW 6,4 mm / WB 9 mm (3); para-aramidbasierte Wabe ZW 3,2 mm / WB 8 mm (4) sowie die beiden Musterpapier para-aramidbasiert (5) und meta-aramidbasiert (6).

Solvolyse

Labormaßstab: Die Solvolyseparameter wurden in Kolbenversuchen erarbeitet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines Ölbad es erwärmt, maximal bis zur Siedetemperatur (unter Rückfluss) erhitzt. Zur Destabilisierung der Papierstruktur wurden harz- und klebstofffreie Aramidpapierstreifen in 1 Liter Reagenz mit Hilfe eines Ölbad es auf Siedetemperatur erhitzt und unter Rückfluss bei dieser Temperatur gehalten. Die Aufheizzeit betrug ca. 60 min. Entscheidend für die Faserausbeute ist der Eintrag mechanischer Energie durch das Rührwerk sowie die Haltezeit bei Temperaturen $> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kleintechnischer Maßstab: Um ausreichend Faserstoff für die Papiermaschinenversuche bereitzustellen, wurde eine Dispergiereinheit, bestehend aus einem Rührwerk und einem doppelwandigem Edelstahlbehälter, mit einem Rückflusskühler ausgerüstet. Der Faserstoff wurde in 2 Stufen hergestellt. Das Reagenzgemisch wurde auf $>70\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und bis zu 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Eine Mehrfachverwendung des Reagenzansatzes ist möglich, jedoch verlängert sich die Expositionszeit mit steigendem Harzanteil in der Lösung. Nach der Entnahme der Aramidpapierstreifen bzw. der Faserpulpe müssen anhaftende Harzpartikel, Fibride sowie Reagenzrückstände aus dem Faserstoff ausgewaschen werden.

Mikrowellenversuche: Die klassische Prozessroute (Glasapparatur mit Rückflusskühler) wurde in ein elektromagnetisches Feld überführt. Dazu wurde im Industriemikrowellenofen Hephaistos (Fa. Vötsch) ein Setup mit mikrowelleninerten Materialien aufgebaut. Abbildung 5 zeigt zwei verschiedene Versuchsaufbauten. Das Erwärmen der Recyclinglösung erfolgt dielektrisch und ist stark von den dielektrischen Eigenschaften der verwendeten Materialien (Recyclinglösung, Recyclinggut) sowie der Geometrie des Reaktionsgefäßes und der gewählten Mikrowellenleistung abhängig

Die Glasgeräte (Fassungsvermögen 1,0 bis 3,5 Liter) wurden mit faseroptischen Sensoren (FOTs) ausgerüstet, um das Erwärmen der Recyclinglösung zu überwachen und die Mikrowellenleistung zu regulieren. Die Leistung wurde auf max. 25 % begrenzt, als Parametersatz wurde PID4 verwendet. Der Temperatursollwert wurde auf eine Temperatur nahe der Reagenz-Siedetemperatur eingestellt.

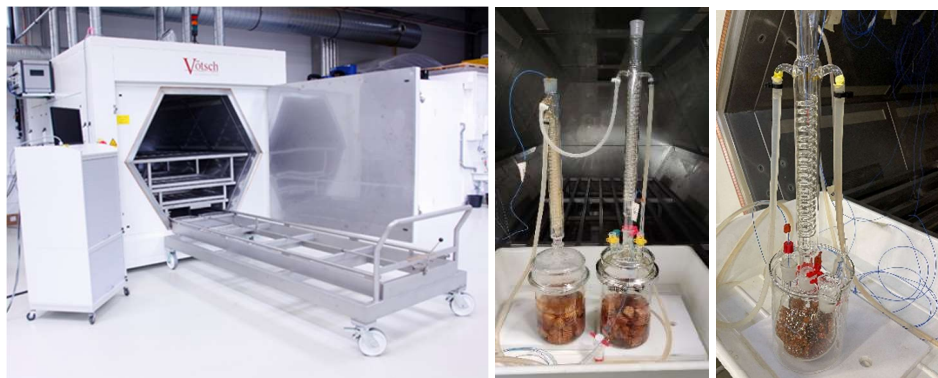


Abbildung 5: Industriemikrowellenofen HEPHAISTOS mit 36 Magnetrons (0,85 kW, $f=2,45$ GHz, max. Gesamtleistung 30,6 kW) und 2 verschiedene Versuchsaufbauten in der Mikrowelle: Gekoppelte 3,5 L Reaktoren (mitte) sowie Kolben mit Rückflusskühler (rechts).

**Aramidfibride
und Aramidfasern**

Zur Erhöhung der Aramidpapierfestigkeit werden normalerweise Aramidfibride eingesetzt. Diese verhalten sich in dem Aramidpapier bindend und sind maßgeblich für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zuständig. Auch für die hier entwickelten Rezyklatpapiere soll die Zugabe von frischen Aramidfibriden untersucht werden.

Grundcharakterisierung

Ergänzend zur Produktspezifikation wurde bildgebende, gravimetrische und thermoanalytische und spektroskopische Verfahren angewendet, um Waben und Zwischenprodukte näher zu charakterisieren (Tabelle 4).

Tabelle 4: Messmethoden

<i>Parameter</i>	<i>Messmethode</i>
Zell- und Fasergeometrien	Digitalmikroskopie
Degradationsfortschritt	Digitalmikroskopie, Thermogravimetrie, DSC, FTIR, Streifenzugversuche,
Thermische Beständigkeit	Thermogravimetrie
Beschichtungsanteil	Gravimetrie
Faserausbeute	Gravimetrie

Rezyklat-analysen

Zur Bewertung der Wirksamkeit der eingesetzten Reagenzien wurden mikroskopische Untersuchungen durchgeführt und z.B. mittels Flächenanalyse der Anteil verbleibender Harzpartikel bestimmt. Die Ergebnisse sind in die Bewertungskriterien (Kapitel 5.2) eingegangen. Zudem wurden Masseverluste und Flächengewichte der Wabenstreifen ermittelt. Ausgewertet wurde, ob die Papierkontur nach der chemischen Behandlung und anschließendem Aufschütteln in einem Lösungsmittel zerfällt (Schütteltest) oder die harz- und klebstofffreien Aramidpapierstreifen Degradationsmerkmale aufweisen.

An ausgewählten Stichproben wurden mikroskopisch Faserlängenverteilungen (Keyence VHX- 7000) bestimmt. Diese dienten als ein erster Anhaltspunkt. Weitere Faserlängenanalysen erfolgten nach verschiedenen Aufbereitungsschritten an der PTS.

Brecht-Holl-Fraktionierung

Die Brecht-Holl-Fraktionierung wird in Anlehnung an ZELLCHEMING-Merkblatt ZM V/18/62 durchgeführt. Die Vorrichtung arbeitet nach dem Prinzip eines Membransortierers. Der Faserstoff wird in Wasser aufgeschwemmt und auf einer ebenen Fläche unter dem Strömungseinfluss schräg gerichteter Spritzstrahlen gewaschen. Durch den unter der Platte auf- und abschwingende Membran wird aufgrund von Saug- und Druckwirkung das Fasergemisch in zwei Fraktionen zerlegt, von denen die Feinere durch die Öffnungen der Sortierplatte gespült wird, während die gröbere auf der Platte liegen bleibt und nach einer Waschkdauer von 5 min entnommen und getrocknet wird. Das Gerät arbeitet in der Betriebsweise „kleiner Hub“. Der Waschwasserdruck beträgt 0,3 bar.

Haindl-Fraktionierung

In Anlehnung an ZELLCHEMING-Merkblatt ZM V/1.4/86 wird die Fraktionierung mittels dem Haindl-Gerät untersucht. Dabei wird mit Hilfe eines mechanischen Trennelements in Form einer Schlitzplatte die feinen Fasern von den Groben getrennt. Im Unteren Teil des Fraktioniergeräts befindet sich eine pulsierende Membran, deren erzeugenden Druck- und Saugbewegung Fasern und Teile, die kleiner als die Schlitz sind, durch die Platte durchsaugt und wegschwemmen lässt.

Die Aufbereitung mittels des Haindl-Fraktioniergerätes erfolgte ebenfalls mit zwei verschiedenen Sortierplatten: Zwei Schlitzplatten mit einer Schlitzweite von 0,1 mm und 0,15 mm. Die Hubfrequenz betrug 200 Doppelhübe pro Minute

und der Wasserdurchsatz 8 l/min. Die Zugabe der Fasersuspension in den Fraktionierbehälter erfolgte, sobald die Wasserstauwanne mit Wasser gefüllt war. Für die Fasersuspension wurden zunächst 10 g Rezyklatfasern in 2 l Wasser für 10 Minuten eingeweicht und anschließend die Fasern mit 30.000 Umdrehungen im Desintegrator zerfasert. Mithilfe des Rapid-Köthen-Laborblattbildners wurde ein Faservlies gebildet und getrocknet. Etwa 5 g der getrockneten Probe wurden in 1 l Wasser gegeben und für etwa 1 Minute mithilfe eines Blitzmischers zerfasert. Ab der Zugabe der Fasersuspension in den Fraktionierbehälter betrug die Versuchsdauer 2 Minuten. Nach Ablauf der Zeit wurden der Membranhub und die Wasserzufuhr gestoppt und der Ablauf der Wasserstauwanne geöffnet. Der während der Waschkdauer weggeschwemmte Reststoff wurde in einem Gefäß aufgefangen und anschließend abfiltriert und getrocknet. Der auf der Schlitzplatte zurückbleibende Faserstoff wurde entnommen und in etwa 0,5 l Wasser gegeben. Anschließend wurde mithilfe des Rapid-Köthen-Laborblattbildners ein Faservlies gebildet, dieses getrocknet und dessen Masse bestimmt.

Somerville-Fraktionierung

Die Aufbereitung der Rezyklatfasern mit dem Somerville-Fraktioniergerät erfolgte in Anlehnung an die TAPPI-Norm „Screening of pulp (Somerville-type equipment)“. Es wurde ein Somerville-Fraktioniergerät der Firma Lorentzen & Wettre verwendet.

Für die Aufbereitung wurde eine Schlitzplatte mit einer Schlitzweite von 0,15 mm verwendet. Nach Aufsetzen der Sortierplatte zwischen Membranplatte und dem Siebkasten wurde sie mit einer Spannklemme befestigt. Es wurde ein Durchfluss des Waschwassers von 8,6 l/min und ein Druck von ca. 1,25 bar eingestellt. Der Exzentermechanismus wurde auf 700 Umdrehungen/min eingestellt. Anschließend wurde, als der Überlauf gefüllt war, die Fasersuspension in den Siebkasten gegeben und die Waschzeit von 20 Minuten gestartet. Für die Fasersuspension wurden insgesamt 50 g Faserstoff der Probe D vorbereitet, indem fünfmal 10 g Rezyklatfasern in 2 l Wasser gegeben und mit 30.000 Umdrehungen im Desintegrator einzeln wurden. Der Durchlauf mit den Feststoffen, die die Schlitzplatte passiert haben, wurde in einem großen Behälter gesammelt. Nach Ablauf der Zeit wurden der Motor und die Wasserzufuhr gestoppt. Die auf der Sortierplatte zurückgebliebenen Fasern wurden entnommen und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Nach Absetzen des Feststoffes aus dem Durchlauf in dem Auffangbehälter wurde das Wasser mithilfe eines Schlauches abgesaugt und das restliche Wasser mithilfe einer Saugflasche, eines Büchner-Trichters mit Filter und einer Vakuumpumpe abfiltriert und anschließend im Trockenschrank getrocknet.

Zentrifugation

Zur Trennung nach Dichte wurden Untersuchungen in einer Universalzentrifuge „UNIVERSAL 320 R“ der Firma Hettich vorgenommen. Das Fassungsvermögen der Tischzentrifuge liegt bei 4 x 200 mL. Zur Trennung des Harzes vom Rezyklat wurden 3000 rpm für 3 min und 5 min, sowie 5000 rpm für 3 min, 5 min und 10 min eingestellt.

	<p>Zur großvolumigeren Untersuchung des Trennungsverhalten wurde die Standzentrifuge „ROTO SILENTA 630 RS“ der Firma Hettich verwendet, welche eine Kapazität von 6 x 2000 mL aufweist. Hierbei ist die Umdrehung von der eingesetzten Masse limitiert.</p>						
Flotationsuntersuchungen	<p>In Anlehnung an die INGEDE 11-Methode zum Deinking von Papieren wurde eine PTS-Laborflotationszelle eingesetzt, welche eine 1,5 Liter-Kunststoffzelle mit einseitigem Überlauf ist. Zum Heraustrennen der Reststoff-Harze aus dem Aramid-Rezyklat wurden eine typische Deinkingmischung mit folgender Zusammensetzung verwendet (bezogen auf otro Papier):</p> <table><tr><td>NaOH</td><td>0,6%</td></tr><tr><td>Ölsäure</td><td>0,8%</td></tr><tr><td>Wasserglas</td><td>1,8%</td></tr></table>	NaOH	0,6%	Ölsäure	0,8%	Wasserglas	1,8%
NaOH	0,6%						
Ölsäure	0,8%						
Wasserglas	1,8%						
Siebanalyse	<p>In Anlehnung an die DIN 66165 zur Siebanalyse wurde ein Siebturm eingesetzt, um die Rezyklatfasern vom Restharz zu trennen. Dabei wurden mehrere Prüfsiebe übereinander angeordnet und auf die Siebmaschine gespannt. Die Maschenweite der einzelnen Prüfsiebe sind von unten nach oben absteigend (>400 µm (unbekannt) > 400 µm > 250 µm > 125 µm > 100 µm). Die Separation erfolgte mit einer definierten Bewegung für 3 min. Die Siebung erfolgte in trockener und nasser Umgebung.</p>						
Laborblattbildung	<p>Laborblätter wurden nach dem Rapid-Köthen Verfahren in Anlehnung an DIN ISO 5269-2 gebildet. Die Aramidfibride und Aramidfasern wurden in einem Massenverhältnis von 60:40 eingesetzt und Aramidpapiere mit einer flächenbezogenen Masse von ca. 42 g/m² hergestellt, da Referenzaramidpapiere eine flächenbezogene Masse in dieser Größenordnung aufwiesen. Dabei wurde der Faseranteil in Aramid-Rezyklatfasern und Aramid-Kurzschnitt aufgeteilt und bis auf einen Rezyklatfaseranteil von 100 % (entspricht 40% der Rezeptur) variiert. Zusätzlich wurden Blätter mit 100 % Fibril-Anteil gebildet.</p>						
Kalandrierung (Labormaßstab)	<p>Die Laborblätter wurden mittels des Laborkalanders CA5 (fa. SUMET) mit folgenden Spezifikationen kalandriert:</p> <table><tr><td>Walzenanpressdruck</td><td>0 – 350 N/mm</td></tr><tr><td>Walzentemperatur</td><td>bis 220 °C (beide Walzen getrennt regelbar)</td></tr><tr><td>Geschwindigkeit</td><td>0 – 25 m/min</td></tr></table>	Walzenanpressdruck	0 – 350 N/mm	Walzentemperatur	bis 220 °C (beide Walzen getrennt regelbar)	Geschwindigkeit	0 – 25 m/min
Walzenanpressdruck	0 – 350 N/mm						
Walzentemperatur	bis 220 °C (beide Walzen getrennt regelbar)						
Geschwindigkeit	0 – 25 m/min						

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop *JSM 6510* der Fa. *JEOL* angefertigt. Querschnitte wurden mittels einer Rasierklinge ausgeführt. Da Proben für die Rasterelektronenmikroskopie elektrisch leitfähig und hochvakuumbeständig sein müssen, Papier aber eher isolierend wirkt, wurden die Proben vor der Beobachtung im REM mit einer dünnen Goldschicht besputtert. Zur Beurteilung der Querschnittsmorphologie wurden die REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus erzeugt.

Thermische Analytik

Die Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur und zur thermischen Beständigkeit der Musterpapiere wurde mit einem Dynamischen Differenzkalorimeter (DSC) und einer Thermowaage (TGA) von Mettler Toledo durchgeführt.

Lichtmikroskopie und Faserlängenmessung

Zur Beurteilung der erhaltenen Rezyklatfasern und der Aufbereitungsschritte mittels verschiedener Fraktioniergeräte wurden die Faserlängen vor und nach der Aufbereitung gemessen. Zusätzlich wurden zum Vergleich die Faserlängen des Aramid-Kurzchnittes und der Aramidfibride bestimmt. Dazu wurden von den Proben mikroskopische Aufnahmen mittels des Stereomikroskopes Olympus SZX9 angefertigt und die Faserlängen mithilfe der ImageJ-Software ausgewertet.

Zur Probenvorbereitung wurden 0,1 g Fasern in ein Becherglas eingewogen und 200 ml Wasser hinzugegeben, die Fasern etwa 3 Minuten mit Ultraschall vereinzelt und jeweils ca. 0,5 ml der Fasersuspension auf einen Objektträger überführt, ggf. wurden die Fasern auf dem Objektträger mittels einer Präpariernadel weiter vereinzelt. Über Nacht wurden die Proben an der Luft getrocknet und vor dem Mikroskopieren zunächst ca. 1-2 Wassertropfen und anschließend ein Deckgläschen auf den Objektträger aufgelegt. Die Vergrößerung wurde aus 20-facher, 16-facher, 10-facher und 8-facher Vergrößerung so gewählt, dass die Fasern in voller Länge aufgenommen werden konnten. Mithilfe der ImageJ-Software wurden die Faserlängen jeder Faser gemessen, dessen Ende und Anfang direkt zu identifizieren waren, wobei je Probe mindestens 100 Faserlängen gemessen wurden. Die Faserlängen jeder Probe wurden anschließend statistisch ausgewertet.

**Schmutzpunkt-
messung**

Zur Beurteilung der Reinheit der Rezyklatfasern vor und nach ihrer Aufbereitung wurden Schmutzpunktmessungen mittels DOMASmultispec durchgeführt, bei denen die Fläche an Reststoffen identifiziert wird. Es wurden Faservliese aus dem Aramid-Kurzchnitt und der Aramidfibride sowie den Rezyklatfasern vor und nach der Aufbereitung untersucht. Zur Herstellung der Faservliese aus den unbehandelten Rezyklatfasern und dem Aramid-Kurzchnitt wurden 5 g der Fasern in 2 l Wasser für ca. 10 Minuten eingeweicht und die Suspension anschließend mit 30.000 Umdrehungen mithilfe des Desintegrators aufgeschlagen. Nach der Zerfaserung des Materials wurden mithilfe des Rapid-Köthen-Laborblattbildners die Faservliese geformt und getrocknet. Zur Herstellung der Faservliese aus den aufbereiteten Fasern wurden die nach der Aufbereitung auf der Sortierplatte zurückgebliebenen Fasern in etwa 500 ml Wasser gegeben und ebenfalls mithilfe des Rapid-Köthen-Laborblattbildners die Faservliese hergestellt und getrocknet. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Fasern in den Vliesen so verteilt sind, dass es keine Fehlstellen gibt, damit die zu untersuchende Fläche komplett mit Probenmaterial bedeckt ist. Von den Fibriden wurden 4,5 g in 2 l Wasser gegeben und die Suspension mit 10.000 Umdrehungen im Desintegrator behandelt und ebenfalls mithilfe des Rapid-Köthen-Laborblattbildners ein Laborblatt hergestellt.

Für die Schmutzpunktanalyse wurden anschließend die Faservliese nacheinander auf dem Scanner platziert, das Analysemodul „Schmutzpunkte“ ausgewählt und die Analyse gestartet. Danach wurde die zu analysierende Fläche so platziert, dass sie keine Fehlstellen enthielt und die Analyse fortgesetzt. Nach Beendigung der Analyse wurde die andere Probenseite untersucht und die Messserie abgeschlossen. Aus den ermittelten Schmutzpunktf lächen wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet.

**Formationsmes-
sung**

Zur Bewertung der hergestellten Laborblätter und der mit der Papiermaschine hergestellten Aramidpapiere wurde ihre Formation mithilfe des DOMASmultispec gemessen. Aus den mit der Papiermaschine hergestellten Papieren wurden zunächst je vier runde Blätter (mit einem Durchmesser von 19 cm) ausgestanzt. Die Blätter wurden auf dem Scanner platziert und das Analysemodul „Formation“ ausgewählt. Anschließend wurde die Analyse gestartet und die zu analysierende Fläche so platziert, dass sie sich innerhalb des Blattes befand. Danach wurde die Analyse fortgesetzt. Nach Beendigung der Analyse wurden die weiteren Blätter der gleichen Zusammensetzung auf ihre Formation untersucht und die Messserie abgeschlossen. Aus den ermittelten Werten der Formationskennzahlen (Kontrast und Wolkigkeit) wurden die Mittelwerte und die Standardabweichungen berechnet. Von den Laborblättern wurde die Formation der Blätter 2-5 gemessen.

Zugversuche

Die Zugfestigkeit der Laborblätter wurde nach DIN EN ISO 1924-2 bestimmt. Die für die Berechnung der charakteristischen Kennwerte der Zugfestigkeit benötigte flächenbezogene Masse und Dicke wurden nach DIN EN ISO 536 und DIN EN ISO 534 gemessen. Aus diesen Werten konnte zusätzlich die scheinbare Blattdichte berechnet werden.

Luftdurchlässigkeit nach Gurley

Die Bestimmung der Luftdurchlässigkeit nach Gurley erfolgte nach ISO 5636-5 mit einem Gurley-Densometer. Hierbei wurde die Zeit gemessen, welche ein definiertes Luftvolumen benötigt, um durch die Probe zu strömen. Es wurden je 5 Messungen mit Luftdurchgang von Ober- zur Unterseite und 5 Messungen mit umgekehrter Luftstromrichtung durchgeführt. Aus den Einzelwerten wurde ein Mittelwert gebildet. Wenn die Werte der Ober- und Unterseite signifikante Abweichungen zeigen, muss der Versuch wiederholt werden und ein Mittelwert je Papierseite gebildet werden.

Die Luftdurchlässigkeit wird in $\mu\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s}$ angegeben.

Upscaling

Da sich die Bedingungen bei der Laborblattbildung und der Papiererzeugung mit der Papiermaschine unterscheiden und deshalb die Eigenschaften der Laborblätter nicht auf industrielle Papiere übertragbar sind, wurden Aramidpapiere auf der Versuchspapiermaschine hergestellt. Zur Herstellung von Aramidpapieren mit der Papiermaschine standen sechs 10l-Fractionen Rezyklatfaser-suspension zur Verfügung. Diese wurden entsprechend aufbereitet.

Zur Überprüfung der Eignung der Rezyklatfasern zur Herstellung von Aramidpapieren wurde die Papierherstellung auf einer Versuchspapiermaschine getestet. Hierfür wurde eine flächenbezogene Masse von 45 g/m^2 angestrebt. Es wurde die Versuchspapiermaschine im Technikum der Papiertechnische Stiftung in Heidenau mit Schrägsiebstoffauflauf und Zylindertrocknung verwendet.

Es wurden Papiere mit einem Aramidfibril-Aramidfaser-Verhältnis von 60:40 hergestellt. Die Suspendierung der Faserstoffe erfolgte für die Aramidfibrile und die Aramidfasern separat im Technikumspulper.

Der Faseranteil wurde zu 10, 20, 30 und 50 % durch Rezyklatfasern substituiert. In der Rezeptur entspricht dies 4, 8, 12 und 20 % Rezyklatfasern. Zusätzlich wurde als Referenz Aramidpapier nur mit frischem Aramid-Kurzschnitt hergestellt. Aufgrund der Komplexität der Herstellung von Papieren mit der Versuchspapiermaschine wurde der Rezyklatanteil auf 50 % begrenzt (gegenüber 100 % bei den Laborpapieren), um einen möglichst kontrollierbaren und reibungslosen Ablauf zu ermöglichen.

**Dielektrische
Spektroskopie**

Die dielektrischen Kennwerte wurden mit einem dielektrischen Spektrometer Concept 80 (Fa. Novocontrol) ermittelt. Die Proben (Durchmesser 30 mm) wurden dazu im Thermostaten des Spektrometers mit 3 K/min von 25 bis 300 °C aufgeheizt. Während des Aufheizens wurde die dielektrische Funktion als komplexe, frequenz- und temperaturabhängige Größe, $EPS^*(f,T) = EPS'(f,T) - EPS''(f,T)$, im Frequenzbereich von 1 Hz bis 2,5 MHz bestimmt.

Brandtests

Das Brandverhalten der Maschinenpapiere wurde in Anlehnung an UL94-VTM beurteilt. Dazu wurden aus dem Papierbögen 5 Papierstreifen 200 mm lang und 50 mm breit mit dem Schneidplotter Kongsberg X Edge zugeschnitten und im Versuchstand 2x 3s beflammt. Vor dem Flammtest wurden die Proben bei 23 °C / 50 % rel. Luftfeuchte über Nacht konditioniert. Die Zuschnitte wurden einzeln aufgerollt. Das obere Ende wurde als Röhre fixiert, das untere, aufgefächerte Ende im Versuchstand beflammt. Der Test wurde bei 24 °C und 66 % rel. Luftfeuchte durchgeführt.

6 Untersuchungen der Recyclingfähigkeit der Aramidwaben (AP 1, 2 und 3)

6.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Aramidwaben

Die Wabenstruktur kann aufgelöst werden, indem die Klebeflächen voneinander getrennt werden (Abbildung 6, oben rechts). Dadurch besteht eine Vorzugsreißrichtung senkrecht zu den Klebelinien. Para-aramidbasierte Waben können anhand der ausgeprägten Haarigkeit der Schnittkanten von meta-aramidbasierten Waben unterschieden werden (Abbildung 6, unten).

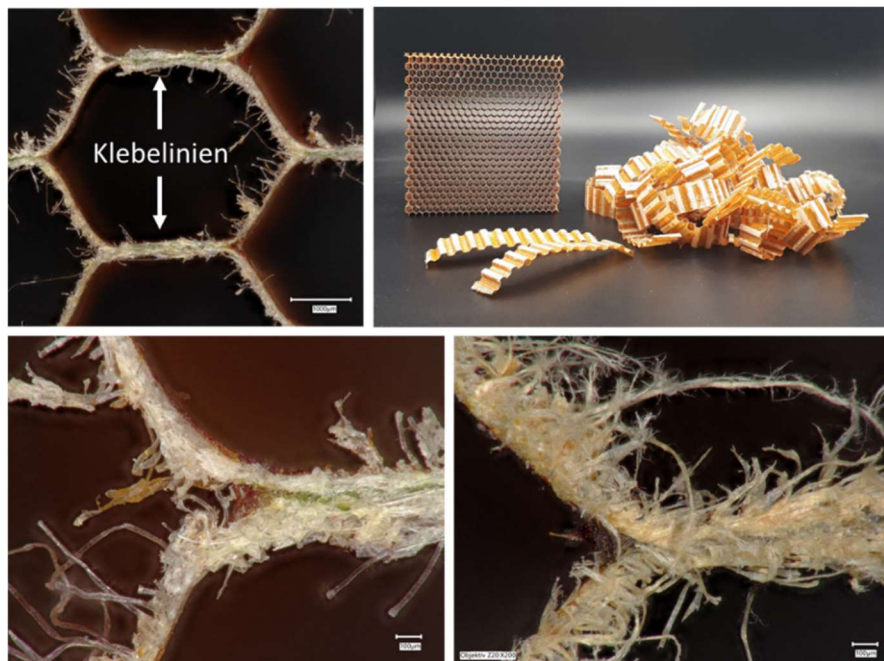


Abbildung 6: Detailaufnahme einer Zelle sowie ein in Streifen aufgelöstes Wabenstück (oben, links und rechts). Zwickel einer meta-aramidbasierten Wabe (unten, links) sowie Zwickel einer para-aramidbasierten Wabe (unten, rechts).

Aramidwaben sind ein Multimaterialverbund (Abbildung 7). Bekannt ist, dass als Beschichtungsmaterial vorwiegend Phenolharze oder Polyimide eingesetzt werden und vor der Tauchimprägnierung die geschichteten Aramidpapierbögen, z.B. mit nylon-epoxidbasierten oder nitril-phenolbasierten Klebstoffen, fixiert werden. Das Papier selbst, ist ein Faservlies aus aromatischen Aramiden. Poly-(p-phenylenterephthalamid) und/oder Poly-(m-phenylenterephthalamid), können im Flächengebilde als Kurzfasern, auch als Floc bezeichnet, oder Fibrille vorliegen.



Abbildung 7: Multimaterialverbund (v.l.n.r.): Ausgangswaben, Detailaufnahme Klebstofflinie, Detailaufnahme Aramidkurzfasern, auch als Floc bezeichnet

Nach Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurden Harz- und Klebstoff der untersuchten Waben nicht analysiert.

Papiereigenschaften

Das Meta-Aramidmusterpapier löst sich vollständig in einem Gemisch aus KOH und DMSO. Bei der para-Aramid-Variante verbleibt hingegen fibrilliertes Material in der Lösung (Abbildung 8). Dieses Aufspalten von PPTA in Nanofasern wurde schon mehrfach untersucht und wird in Zusammenhang mit der Herstellung von Nanofaser-Komposit-Membranen betrachtet [Zhao 2020]. Der zugrundeliegende Mechanismus ist das Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung durch eine Deprotonierung der Amidgruppen.



Abbildung 8: Aramidpapiere nach einer Behandlung mit KOH/DMSO-Lösung; links: aufgelöstes meta-Aramidpapier, rechts: teilaufgelöstes para-Aramidpapier

Abbildung 9 zeigt die thermische Stabilität unbeschichteter Aramidpapiere. Die Zersetzung des para-aramidbasierten Papiers beginnt bei etwas höheren Temperaturen, die maximale Zersetzungsrage wird jedoch bereits bei 517 °C erreicht. Der Peak bei 433 °C lässt vermuten, dass im Papier auch meta-Aramid enthalten ist. Bei 700 °C sind beide Papier fast vollständig zersetzt. Der Rückstand des para-Aramidpapier ist < 1,7 %.

Zudem wurden Untersuchungen zum Glasübergang mittels DSC durchgeführt. Bei beiden Papieren ist eine stufenförmige Änderung des Wärmestroms bei 276 °C bzw. 278 °C zu erkennen. In der Literatur ist die Glasübergangstemperatur von PPTA mit 295 °C [Trigo-López 2002] angegeben. Bis 340 °C war keine weitere Stufe in der DSC-Kurve zu erkennen, was daraufhin deutet, dass das Para-Aramidpapier eine höhere Kristallinität aufweist und, wie bereits anhand der DTG-TGA Kurve vermutet, auch einen Anteil an MPIA enthält.

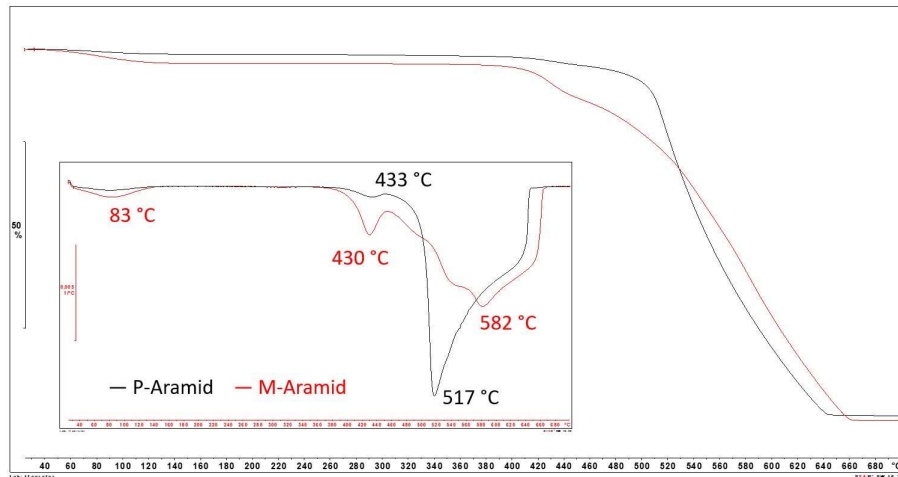


Abbildung 9: Thermische Stabilität der Musterpapiere (Ausgangszustand): Masseverlust bis 700 °C und TGA-DTG-Kurven im Teilbild

6.2 Konzept und Auswahl von Modifikationsvarianten

Verfahrenstechnische Herausforderungen

Verfahrenstechnisch müssen folgende Herausforderungen gelöst werden:

- Reduktion des Wabenvolumens zur Erhöhung der Stoffdichte
- Ablösen der Klebelinien (und der Harzbeschichtung)
- Selektives Auflösen der Papierstruktur
- Auswaschen des Reagenzes und Anreichern der Fasern

Identifikation der Vorzugsreagenzien

Um geeignete Chemikalien zu identifizieren, die wirksam die Harzbeschichtung bzw. Klebelinien an, auf- oder ablösen und/oder die Papierstruktur zersetzen, wurde eine Vielzahl von Solvolyseversuchen unterschiedlichster Skalierung an verschiedenen Aramidwaben sowie auch an Aramidpapieren durchgeführt. Anhand der erzielten Ergebnisse wurden 4 Hauptkriterien eingeführt, die das Zeretzungsverhalten des Multimaterialverbundes beschreiben und eine Wichtung der Wirksamkeit der Chemikalie ermöglichen.

Bevorzugte Prozesschemikalien bewirken nach kurzer Reaktionszeit und moderater Prozesstemperatur ein Auflösen der 3-dimensionalen Wabenstruktur, so dass harz- und klebstofffreie Aramidpapierstreifen entstehen, die nach kurzem Eintrag mechan. Energie (z.B. durch Rühren oder intensives Schütteln) so zerfallen, dass sich aus dem Streifen und/oder Papierfragmenten Fasern mit einer Länge von > 2mm herauslösen. Ungeeignet sind Prozesschemikalien, welche die Harzbeschichtung nicht anlösen oder das Aramidpapier nach kurzer Behandlungszeit nahezu vollständig auflösen. Nachfolgend sind die 4 Kriterien und die erarbeitete Skala zusammengestellt (Tabelle 5 bis Tabelle 8).

Tabelle 5: Kriterium 1: Auflösen der Wabenstruktur

+++	Die Wabe ist vollständig in Streifen zerfallen.
++	Die Wabenstücke sind noch zu erkennen, die Zellform ist verändert (z.B. gestaucht/länglich), teilweise haben sich einzelne Streifen bereits gelöst.
+	Die Wabenstruktur ist intakt, die Zellform gestaucht oder länglich.
0	Die Wabe ist unverändert.

Tabelle 6: Kriterium 2: Degradation der Harzbeschichtung

+++	Die Beschichtung ist vollständig vom Papier entfernt.
++	Die Beschichtung ist fast vollständig vom Papier entfernt. Leichte Färbungen auf der Papieroberfläche deuten darauf hin, dass oberflächen-nahe Bereiche noch Beschichtungsrückstände aufweisen.
+	Die Papieroberfläche ist bis zu 50 % mit Harzrückständen bedeckt.
0	Die Papieroberfläche ist noch vollständig mit der Beschichtung bedeckt, ggf. farblich verändert.

Tabelle 7: Kriterium 3: Degradation der Klebstofflinien

+++	Die Klebelinien sind vollständig vom Papier entfernt.
++	Die Klebelinien sind fast vollständig vom Papier entfernt. Leichte Färbungen auf der Papieroberfläche deuten darauf hin, dass oberflächennahe Bereiche noch Klebstoffrückstände aufweisen.
+	Die Klebelinien sind bis zu 50 % entfernt, die Papieroberfläche ist an diesen Stellen deutlich zu erkennen.
0	Die Papieroberfläche ist noch vollständig vom Klebstoff bedeckt, ggf. farblich verändert.

Tabelle 8: Kriterium 4: Degradation der Papierstruktur

+++	Die Streifenstruktur zerfällt nach kurzem mechan. Energieeintrag (z.B. Rühren, intensives schütteln), >2 mm lange Fasern lösen sich aus den Streifen und/oder Papierfragmenten.
++	Nach kurzem mechan. Energieeintrag lösen sich sichtbar Fasern aus den Streifen, die Streifenstruktur zerfällt dabei aber nicht.
+	Es sind Degradationsmerkmale zu erkennen (z.B. abgerundete Ecken, Löcher in den Streifen oder an den Kanten, Streifen sind in kürzere Segmente zerfallen, Papieroberfläche ist harzfrei aber farblich verändert.)
0	Die Streifenstruktur zerfällt nicht. Es sind keine Degradationsmerkmale zu erkennen.
-	Die Streifenstruktur ist in viele kleine Fragmente zerfallen. Die Probe ist größtenteils pulverisiert.
--	Der Streifen ist nahezu vollständig aufgelöst. Es liegen keine Papierrückstände mehr vor.

Reagenz-Screening

Es wurden verschiedene Reagenzien getestet und entsprechend der aufgestellten Kriterien bewertet. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse des Screenings.

Tabelle 9: Bewertung der untersuchten Reagenzien

Reagenz	Harzbeschichtung	Klebelinien	Papierstruktur
R1	++	+++	0
R2	++	+++	+
R3	+	+++	0
R4	+	0	+++
R5	++	+++	0
R6	n.d.	n.d.	0/+
R6a	0/+	0/+	0
R8	0	0	-
R10	n.d	0	n.d

Keines der untersuchten Reagenzien eignete sich dazu Harz-, Klebstoff *und* Papier ausreichend anzulösen, um Aramidkurzfasern aus dem Faservlies zurückzugewinnen.

Erste Ergebnisse mit R4 R4 destabilisiert die Papierstruktur, d.h. die Fibrillen werden durch das Reagenz angegriffen und können zu großen Teilen aus dem Faservlies abgetragen werden. Die Klebelinien werden jedoch nicht ausreichend durch das Reagenz angegriffen. Die Kurzfasern bleiben an diesen Stellen gebunden (Abbildung 10, rechts).

Eine weitere Behandlungsstufe ist erforderlich um die Fasern zu separieren.

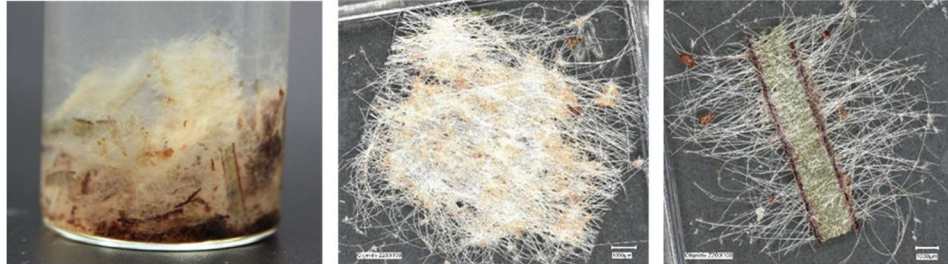


Abbildung 10: Wabe nach Exposition in R4: Die Probe zerfällt vollständig nach Schütteltest (links); Selektives Auflösen der Papierstruktur (Mitte und rechts)

Konzepte zur Faserrückgewinnung

Ausgehend von den Ergebnissen des Reagenz-Screenings wurde ein mehrstufiger Verfahrensansatz verfolgt, der nachfolgende Prozessschritte umfasst:

Stufe 1: Mechanisch-chemische Vorbehandlung der Aramidwaben

- Sortieren und Zerkleinern der Ausgangswaben
- Komprimieren des Volumens
- Auflösen der Wabenstruktur
- Entfernen der Harzbeschichtung

Stufe 2: Mechanisch-chemische Faserseparation

- Destabilisieren der Papierstruktur
- Anreichern der Rezyklatfasern

Rezyklatmuster und Zwischenprodukte

Abbildung 11 zeigt ausgewählte Zwischenergebnisse, die den Entwicklungsprozess veranschaulichen. Probe 1 bis 3 sind Ergebnisse der ersten Kolbenversuche und veranschaulichen die Wirkung von R1, R2 und R4. Nachdem R4 als Reagenz identifiziert wurde, dass selektiv die Papierstruktur auflöst, aber Harz- und Klebstoffreste unzureichend von der Wabe ablöst (Abbildung 11, Probe 3), wurden verschiedene Vorbehandlungen getestet, z.B. mikrowellenunterstützte Solvolyse, Ultraschallbehandlungen sowie intensives Spülen (Probe 4 bis 6). Eine Behandlung in R5 bei Siedetemperatur plus mehrfache Spülvorgänge haben sich als vorteilhaft herausgestellt, da Harzpartikel die in der Probe verbleiben durch die nachfolgende Behandlung mit R4 nicht aufgelöst werden.

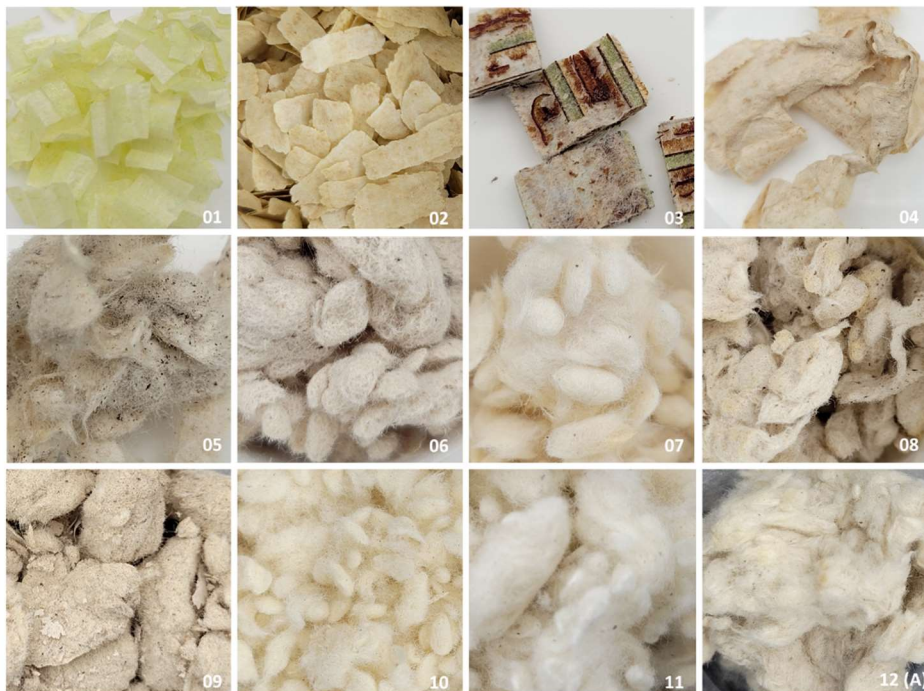


Abbildung 11: Ausgewählte Varianten nach Stufe 1 (Probe 1 bis 3) und Stufe 2 (Probe 4 bis 12) Probe 12 wird nachfolgend im Bericht als **Probe A** bezeichnet.

Die Proben 6 bis 12 veranschaulichen Schritte der Prozessoptimierung (Stufe 2). Hier wurde, z.B. die Reagenzkonzentration, die Behandlungszeit, die Rührparameter oder das Verhältnis Aramidpapier zu Reagenz variiert. Dabei hat sich herausgestellt, dass mit dem erarbeiteten Laboraufbau höhere Beladungen realisierbar sind und moderate Konzentration kürzere Prozesszeiten begünstigen. Zu hohe Reagenzkonzentrationen vermindern drastisch die Rezyklatfaserausbeute. Der verbleibende Rückstand ist eher pulverförmig (Probe 9). Wird die Konzentration zu gering gewählt, verbleiben in der Rezyklatprobe, auch nach langer Prozesszeit und intensiver Aufreinigung, schwer zerfaserbare Agglomerate (Probe 10).

6.3 Verfahrensentwicklung und Prozessoptimierung

6.3.1 Mechanisch-chemische Vorbehandlung (Stufe 1)

Sortieren, Komprimieren und Zerkleinern

Die Waben wurden entsprechend der Vorzugsreißrichtung vorsortiert, zusammengepresst und in Stücke gerissen. Durch das Verpressen waren höhere Befüllungen der Reaktionsgefäße bzw. höhere Feststoff-zu-Reagenz-Verhältnisse möglich.

Strukturauflösung

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass R5 sowohl die Harzbeschichtung als auch die Klebelinien ausreichend an- bzw. ablöst.

Bei moderater Konzentration und Temperatur bedarf es mindestens 3 Tage im unbewegten Medium bis die Wabenstruktur vollständig in Streifen zerfällt. Der Prozess kann durch den Eintrag von thermischer und mechanischer Energie verkürzt werden. Im Labormaßstab wurden weitere Solvolyseversuche unter Variation des experimentellen Aufbaus (Reaktionsgefäße, Heizquellen, Rührer) sowie des Verhältnisses Wabe zu Reagenz durchgeführt. Es zeigte sich, dass, nach ca. 3 h bei Siedetemperatur, ohne Eintrag mechanischer Energie, sich sowohl Harzbeschichtung als auch Klebelinien ausreichend vom Papier lösen. Auf der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Schichten verbleiben jedoch Harz- bzw. Klebstoffreste im Papier (Abbildung 12, rechts).



Abbildung 12: Aramidpapierstreifen nach Exposition in Reagenz 5 Übersichtsaufnahme und Detailaufnahme der Streifenoberfläche

Ohne Wärmeeintrag blieb die Wabenstruktur im bewegten (gerührten) Medium auch nach 14 d noch intakt. Ein Zwischenlagern von Wabenverschnitt in R5 bei Raumtemperatur ist demzufolge nicht ausreichend als Vorbehandlung für das Recyclingverfahren.

Der Masseverlust nach dieser ersten Prozessstufe beträgt, bei der Standardwabe ca. 33%.

Nachbehandlung der Streifen

Harz- und Klebstoffreste sind in den weiteren Prozessschritten störend, daher wurde geprüft, ob das Ergebnis durch eine Nachbehandlung (z.B. Mikrowellen-solvolyse und/oder Ultraschalleintrag (Abbildung 13), zusätzliche Lösungsmittelbehandlung) verbessert werden kann.

Eine Nachbehandlung bzw. Verlängerung der Expositionszeit in R5 führt zu keiner sichtbaren Veränderung der Papieroberfläche. Die Nachbehandlung in R4, ein Lösungsmittel mit reduzierter Polarität, greift die Papierstruktur an, kann jedoch das Harz nicht aus den oberflächennahen Schichten lösen. Die Reagenzkonzentration und die Behandlungstemperatur darf nicht zu hoch gewählt werden, da sich sonst der Streifen vollständig auflöst. Wirksam erwies sich R1: Oberflächliche Harz- und Klebstoffanhaftungen konnten so deutlich reduziert werden ohne dass die Papierstruktur bereits angegriffen wird (siehe auch Tabelle 9).



Abbildung 13: Wabenstreifen nach den einzelnen, aufeinanderfolgenden Behandlungsschritten. Die Ultraschallbehandlung erfolgte mit dem Ziel anhaftenden Harzpartikel und den Binder aus dem Faservlies zu lösen.

6.3.2 Mechanisch-chemische Faserseparation (Stufe 2)

Aufreinigen der Faserstoffsuspension

Das Aufreinigen der Stoffsuspension erfolgte durch intensives Spülen mit Wasser. Die Fasern wurden mit Hilfe von Sieben angereichert. Faserbruchstücke, Fibride und Reaktionsprodukte wurden auf diese Weise aus den Proben ausgespült. Weitere Aufbereitungsschritte erfolgten bei der PTS.

Proben A bis D

Die Proben A und B stammen aus den Laborversuchen, Probe C und D aus den kleintechnischen Versuchen. Probe A wurde 3 h mit R4 bei Siedetemperatur des Lösungsmittels behandelt. Das Verhältnis Streifen-zu-Reagenz konnte hier weiter erhöht werden. Zudem wurde der Ansatz mehrfach aufgerührt. Bei Probe B wurde das Verhältnis Streifen-zu-Reagenz noch weiter erhöht, ein Aufrühren war hier nicht mehr möglich. Dadurch verlängerte sich die Haltezeit bei Siedetemperatur. Nach Aufreinigung und Trocknen war die Rezyklatfaserausbeute der Probe A am höchsten (ca. 44%).

Die im Labor erarbeiteten Prozessparameter konnten nicht 1:1 auf das Setup des kleintechnischen Versuches übertragen werden. Die Proben C und D sind Muster aus den Scale-up-Versuchen mit dem 55 Liter Behälter. Bei Probe D wurde in der 2. Stufe die Prozesszeit bei Temperaturen $>60\text{ }^{\circ}\text{C}$ verkürzt.

Der Masseverlust nach der zweiten Prozessstufe beträgt bei den Laboransätzen ca. 55-60 %, bei den Ansätzen im kg-Maßstab jedoch bis ca. 70 %.

6.3.3 Prozessverkürzung

Dielektrisches Heizen

Wesentliche Vorteile des dielektrischen Heizens gegenüber konventionellen Heizprozessen sind der direkte Energieeintrag in das Material und die daraus resultierende kürzere Aufheizzeit. Voraussetzung ist jedoch, dass die Materialien Mikrowellen absorbieren und in Wärme umwandeln können.

Experimentell im Mikrowellen-Setup erprobt wurden die Reagenzien R4, R5, R6 sowie das Gemisch R11/R2. Es konnte gezeigt werden, dass die Prozesszeit bei der Behandlung von meta-aramidbasierten Waben mit R5 in der Stufe 1 um min. 45 % verkürzt werden kann. Bei einer Mikrowellenleistung von max. 20 % wurde die Siedetemperatur nach ca. 20 min erreicht. Im Labor waren mit einer 2200 Watt-Heizplatte für die gleiche Ansatzmenge 70 min erforderlich. Zum Auflösen der Wabenstruktur sind ca. 3 h erforderlich. Im Mikrowellenaufbau wurden 3 Expositionszeiten (1 h, 2 h und 3 h) evaluiert. Es zeigte sich, dass auch die Haltezeit um min. 1 h verkürzt werden kann. Im unbewegten Medium ist jedoch eine Behandlungszeit von > 1 h bei Siedetemperatur erforderlich, damit sich die Klebelinien vom Papier lösen und die Wabenstücke in Streifen zerfallen.

Die Anwendung eines Reagenzgemisches ermöglicht die Faserrückgewinnung in einem einstufigen Prozess. Mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung konnte das Waben-Reagenz-Gemisch innerhalb von 2 min auf die gewünschte Prozess-temperatur erwärmt werden, im Laboraufbau mit temperierten Ölbad waren für die gleiche Ansatzmenge min. 20 min erforderlich.

Rührorgane

Durch die Labor- und Mikrowellenversuche wurde deutlich, dass der Eintrag mechanischer Energie, z.B. in Form von Ultraschall oder einer Scherbewegung, den Wabenerfall und auch das Auflösen des Faservlieses begünstigt. Ziel war es daher den Aufbau in der Mikrowelle so zu modifizieren, dass ein Rührwerk integriert werden kann. Dazu wurde ein Gestell für einen Druckluftmotor konzipiert und nach mikrowellengeeignete Kupplungsmaterialien gesucht. Abbildung 14 zeigt den Entwurf und die Umsetzung des Gestells. Das Rührwerk kann in Reaktoren mit einer Höhe von ca. 785 mm eingebracht werden. Um eine radiale Strömung im Reaktor zu erzeugen wurde als Rührorgan zunächst ein Scheibenrührer aus glasfaserverstärktem Kunststoff beschafft.

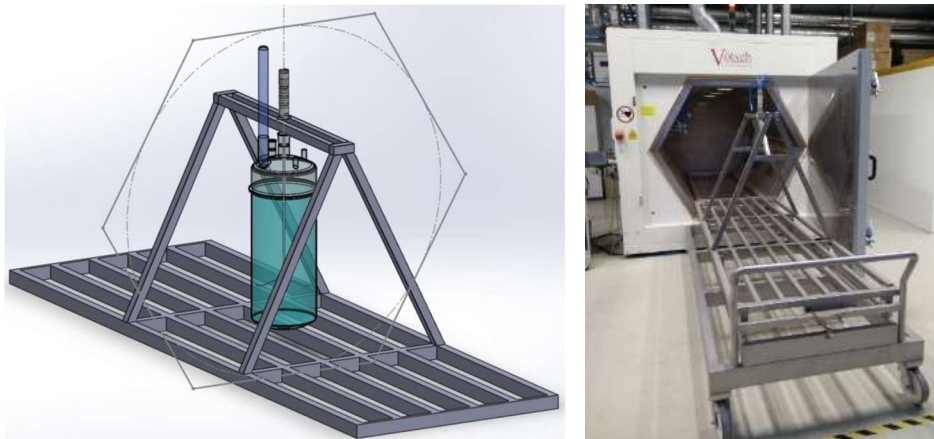


Abbildung 14: Entwurf Druckluftmotorgestell (links) und Aufbau auf dem Mikrowellenwagen (rechts).

Reagenzmischungen

Um das Verfahren noch effizienter zu gestalten, wurde an einer Reagenzmischung gearbeitet, die es ermöglicht die Wabenstruktur aufzulösen und auch die Papierstruktur selektiv anzulösen. Basierend auf dem Reagenzscreening wurden Mehrkomponenten-Gemische formuliert und getestet. Tabelle 10 zeigt die Bewertung der Vorzugsvarianten. Die Mischung R11/R2 wurde sowohl im Laboraufbau mit konventioneller Heiztechnik als auch im Mikrowellenaufbau erfolgreich angewendet (Kapitel 6.4)

Tabelle 10: Bewertung der Reagenzmischungen (* n.d. = nicht bestimmt)

Reagenz	Wabe	Harzbeschichtung	Klebelinien	Papierstruktur
R4/R5	+++	+++	0/+	0
R4/R2	++/+++	++	++/+++	+/++
R11/R2	+++	n. d.*	n. d.*	+++

6.4 Validierungsversuche

1-Komponenten-Reagenz

In den Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass sich R5 zum Auflösen der Wabenstruktur von meta-Aramidwaben (TYP1) sehr gut eignet. Angewendet auf para-aramidbasierte Waben (TYP2) war das Ergebnis jedoch weniger zufriedenstellend. Die Harzbeschichtung ließ sich wesentlich schwieriger aus der Papieroberfläche herauslösen (Abbildung 15, links). Auch eine Verlängerung der Haltezeit führte zu keiner Verbesserung. Die Papieroberfläche ist nach der Behandlung größtenteils noch von der Beschichtung bedeckt.



Abbildung 15: Mikrowellenunterstützte Solvolyse: TYP2 - Wabe (links) und TYP1 - Wabe (rechts) nach 2-stündiger Behandlung mit R5

Untersucht wurde auch die Wirksamkeit von R5 bei veränderten Wabenparametern (Abbildung 16). Hier zeigte sich, dass 2 h mikrowellenunterstützte Solvolyse ausreichen, um die Wabenstruktur der Standardwabe aufzulösen (Abbildung 16a), jedoch nicht ausreichen, um TYP1-Waben mit höheren Beschichtungsanteil und größerer Zellweite vollständig in Streifen zu zerlegen (Abbildung 16b).



(a) TYP1 (ZW 3,2 mm, T=26 mm)

(b) TYP1 (ZW 6,4 mm, T= 9 mm)

Abbildung 16: Ergebnisse nach 2-stündiger Behandlung mit R5 in der Mikrowelle: (a) Wabe zerfällt in Streifen und (b) Beschichtung ist gelöst, Wabenstruktur ist jedoch noch intakt

Mehrkomponentengemisch

Eine mehrstündige Behandlung der Standardwabe mit der Reagenzmischung bei erhöhten Temperaturen ($T_{\text{Reagenz}} > 80^{\circ}\text{C}$) ermöglicht die Rückgewinnung von Aramidfasern aus der entstehenden Pulpe. Ein erster Proof-of-Concept hat gezeigt, dass die Prozesszeit um min. 50% verkürzt werden kann. Die Wabenstücke sind sowohl im Laboraufbau mit Ölbad als auch im Aufbau in der Mikrowelle nach 3 bis 3,5 h Temperaturbehandlung zerfallen (Abbildung 17). Die Papierstruktur ist ausreichend destabilisiert, so dass die verbleibenden Fragmente in Einzelfasern zerfallen (Abbildung 17f).



(a) Versuchsbeginn



(b) nach 2 h



(c) nach 3,5 h



(d) nach 2 h



(e) nach 3 h



(f) 3 h Probe, aufgeschüttelt

Abbildung 17: Mikrowellenversuchs (a –c) und des Laborversuch mit Wärmeträger (d-f): Nach ca. 2 h ist Harzbeschichtung von der Wabe gelöst, nach 3 h die Wabe zerfallen und nach 3 bzw. 3,5 h ist auch die Papierstruktur sichtbar angegriffen; Die verbleibenden Papierfragmente zerfallen nach kurzem Aufschütteln (f).

Probenübergabe Die Rezyklatfasern für die Papiermaschinenversuche wurden mit dem erarbeiteten kleintechnischen Versuchsaufbau in zwei Stufen hergestellt. Standardweben wurden in mehreren Chargen mit Reagenz R5 behandelt, sodass die Weben in Streifen zerfallen sind.



Abbildung 18: Rückstand nach Stufe 2 und gereinigte Faserstoff-Suspension

Die Streifen wurden gereinigt und getrocknet. Das Auflösen der Papierstruktur erfolgte mit R4. Auch hier wurde die Behandlung in mehreren Chargen durchgeführt. Der Faserrückstand wurde mehrfach mit Wasser gespült und als Faserstoff-Suspension der Papiertechnischen Stiftung übergeben (Abbildung 18).

Fazit

Keines der untersuchten Reagenzien eignete sich dazu Harz-, Klebstoff und Papier ausreichend anzulösen, um Aramidkurzfasern aus dem Faservlies zurückzugewinnen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein Aufschluss 2-stufig oder durch ein Komponentengemisch möglich ist. Als Vorzugsreagenzien für Stufe1 wurden R5 und R2, und für Stufe 2 R4 und R11 identifiziert. Der Prozess kann mit den gewählten Reagenzien bei moderaten Temperaturen ($T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt werden. Des Weiteren konnte aufgezeigt werden, dass das dielektrische Aufheizen der Recyclinglösung, die Prozesszeit um ca. 50 % verkürzen kann. Vorteilhaft ist auch das Einbringen mechanischer Energie, z.B. durch ein Rührwerk oder Ultraschall.

7 Aufbereitung der Rezyklatfasern (AP 4, 5 und 10)

Probenbeschaffenheit

Die aus der Solvolyse erhaltenen Faserproben sind flockig und mit deutlich erkennbaren dunkleren Partikeln durchsetzt. Die Proben unterscheiden sich in der Flockengröße (Abbildung 19, Probe E-H nicht dargestellt). Mithilfe des Desintegrators ließen sich alle Proben gut zerfasern. Sodass sie nach dem Aufschlagen mit dem Desintegrator als kleinere, lockere Faserbündel vorlagen. Beispielhaft ist die Probe D vor und nach der Behandlung mit dem Desintegrator in Abbildung 20 dargestellt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass einige Schmutzpartikel nach dem Desintegrieren aus den Faserverbunden herausgelöst werden konnten.



Abbildung 19: Rezyklatfasern A-D vor der Aufbereitung

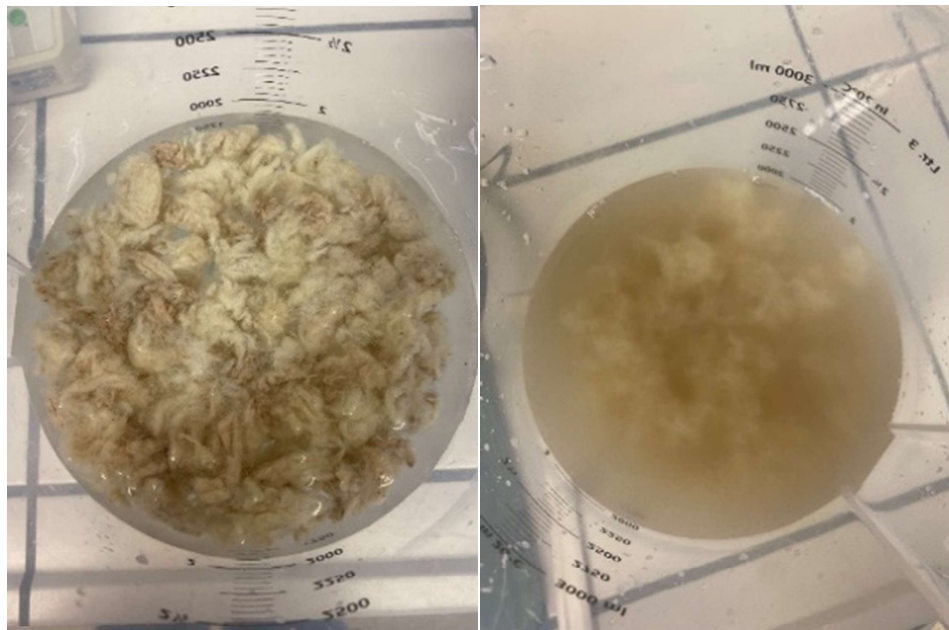


Abbildung 20: Probe D in Wasser suspendiert vor (links) und nach (rechts) Desintegration

Mikroskopische Analyse

Zur visuellen Bewertung der erhaltenen Proben wurden ergänzend mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 21 stellt dafür zunächst lichtmikroskopische Aufnahmen der industriellen Referenzmaterialien Aramid-Kurzschnitt (6 mm) und Aramidfibride dar. Die Fasern des Aramid-Kurzschnittes wurden als helle, glatte, gerade, unverzweigte und gleichmäßig dicke Fasern unter dem Mikroskop sichtbar. Auch die Fibride konnten als helle, aber als teilweise verzweigte und stark gekräuselte, nicht gleichmäßig dicke Fasern erfasst werden.

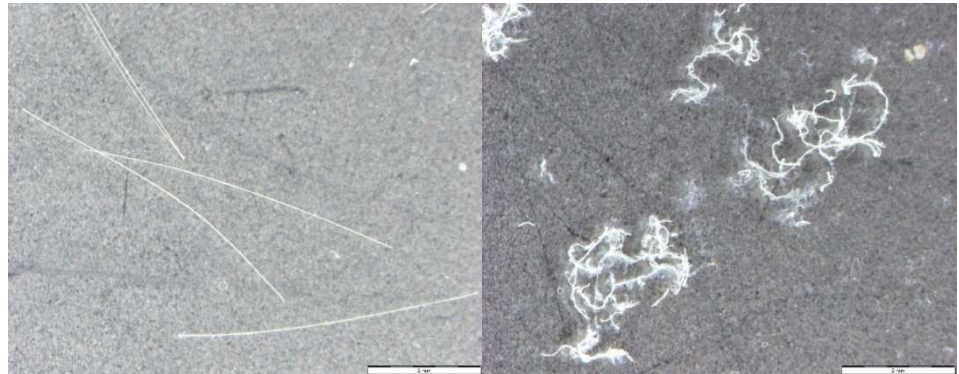


Abbildung 21: Mikroskopisches Bild Aramid-Kurzchnitt (links) und Aramidfibrille (rechts), 10-fache Vergrößerung

Abbildung 22 zeigt nun eine lichtmikroskopische Aufnahme einer nicht aufbereiteten Probe (Probe E). Die hier enthaltenen Fasern wurden ebenso als helle, glatte Gebilde sichtbar, jedoch erscheinen diese nun unregelmäßig gekürzt, teilweise leicht gekräuselt und deren Dicke schwankte teils über die Faserlänge. Zusätzlich konnten in den mikroskopischen Aufnahmen braune, unregelmäßige Schmutzpartikel direkt an den Fasern oder auch zwischen den Fasern ausgemacht werden. Das die Dicke der Rezyklatfasern nicht einheitlich ist, kann mit dem Recycling-Prozess der Honeycomb-Strukturen zusammenhängen. Durch die chemisch-mechanische Behandlung ist ein Faserabbau durchaus wahrscheinlich, was auch mit den Fasermorphologieuntersuchungen übereinstimmen würde.

Auffällig ist, dass die ehemaligen Fibrilstrukturen nur sporadisch wiedergefunden werden können. Es ist davon auszugehen, dass diese durch ihre materialspezifisch höhere Feinheit im Solvolyseprozess überproportional stark abgebaut wurden und daher weitgehend als Feinstoff vorliegen. Nach der Patentschrift US8444813 kann der Anteil der Kurzfasern in meta-Aramid-basierten Papieren im Bereich von 30-80 % liegen. Etwas spezifischere Angaben sind in der Patentschrift US5026456 zu finden, hier sind z.B. Aramidpapiere bestehend aus 30 % Fibril, 15 % Floc und 55 % Pulpe beschrieben. Die Pulpe besteht dabei aus 50-60 % Fibrilen und 40-50 % Floc. Ähnliche Angaben werden auch in der Patentschrift US5622775 aufgeführt. Hier sind Multilayer-Papiere beschrieben, die z.B. in der Kernlage 45-60 % Fasern und 40-55 % Fibrillen enthalten und in der Oberflächenschicht 65-90 % Fibrillen und nur 10-35 % Fasern. Zu erwarten sind demnach Faserausbeute < 60 %.

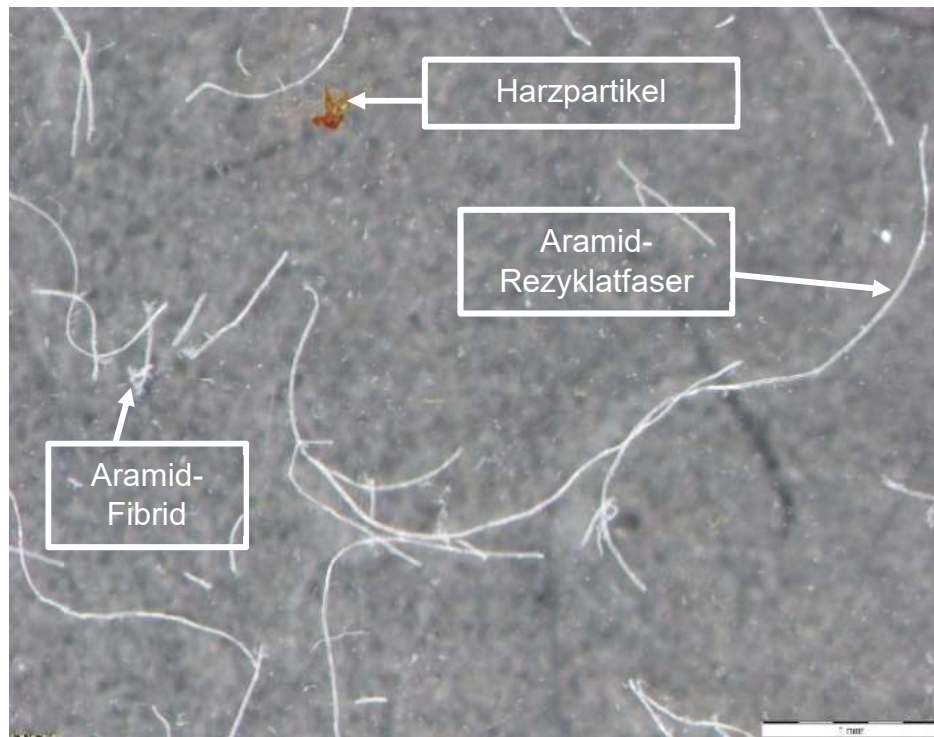


Abbildung 22: Mikroskopisches Bild Probe E vor Aufbereitung, 16-fache Vergrößerung

Notwendigkeit einer Faserstoff-aufbereitung

Für die Verarbeitung der Rezyklatfasern zu Aramidpapieren ist es folglich notwendig, die Fasern dergestalt aufzubereiten, dass einerseits der gebildete Feinstoff sowie kurze Faserfraktionen, andererseits aber besonders die noch enthaltenen Harzpartikel wirksam entfernt werden. Deshalb wurden die Proben im Labormaßstab mithilfe drei verschiedener Fraktioniermethoden, Brecht-Holl-, Haindl- und Somerville-Fraktionierung, aufbereitet. Ergänzend wurden exemplarisch die Zentrifugation, Flotation sowie eine Siebfraktionierung als Stofftrennoperationen untersucht.

Fraktionierung: Effekte

Die Aufbereitung mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät wurde mit den Proben A bis D, die Aufbereitung mittels Haindl-Fraktioniergerät mit der Probe C und die Aufbereitung mithilfe des Somerville-Fraktioniergerätes mit der Probe D untersucht.

Die Ausbeuten nach der Aufbereitung mithilfe der verschiedenen Fraktioniergeräte liegen zwischen 20 und 73 %. Die deutlichen Verluste von über 30 % sind auf die Abtrennung der Feinstoffe, Faserbruchstücke und Harzpartikel zurückzuführen, die die Sortierplatte passiert haben. Für die Papierherstellung sind vor allem die langen Fasern von Bedeutung, weshalb die kleineren Fasern keinen Mehrwert bieten und abgetrennt werden müssen. Werden die nach der Aufbereitung auf der Sortierplatte zurückgebliebenen getrockneten Fasern und die getrockneten Fasern des Durchlaufs verglichen, sind deutliche Unterschiede erkennbar.

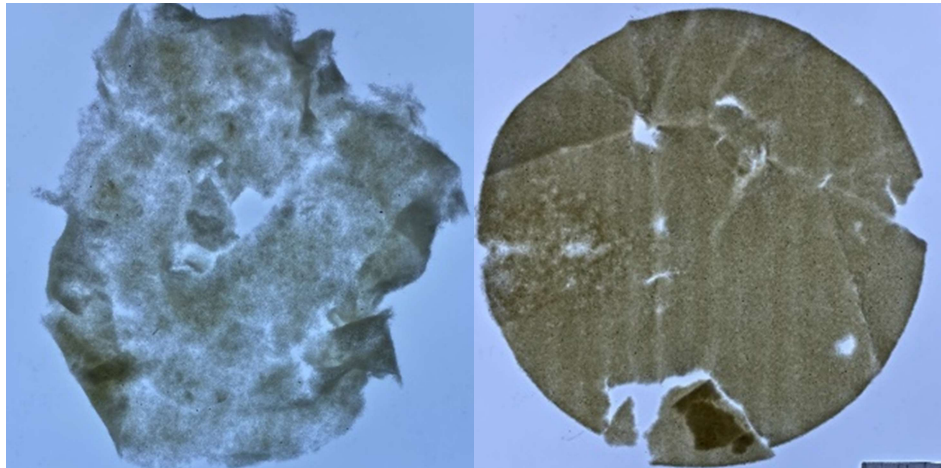


Abbildung 23: Auf 0,1 mm-Schlitzplatte zurückgebliebene Rezyklatfasern (links) und Fasern aus Durchlauf (rechts) nach Haindl-Fraktionierung



Abbildung 24: Getrocknete aufbereitete Rezyklatfasern (links) und Durchlauf durch 0,15 mm-Schlitzplatte nach Somerville-Fraktionierung

Der getrocknete Faserstoff des Durchlaufs ist deutlich dunkler als die auf der Sortierplatte zurückgebliebenen Fasern. Dementsprechend sind im Durchlauf sichtbar mehr Harzpartikel, was darauf hindeutet, dass mithilfe der Aufbereitung mit den verwendeten Fraktioniergeräten die Schmutzpartikel zwischen den Fasern reduziert werden konnten (Vgl. 4.1.3). Das Vlies, welches exemplarisch aus dem im Durchlauf des Haindl-Fraktioniergerätes enthaltenen Feststoff gebildet wurde, ist weniger stabil als das mit den auf der Sortierplatte zurückgebliebenen Fasern gebildete Vlies. Dies lässt darauf schließen, dass im Durchlauf kürzere Fasern enthalten und die auf der Sortierplatte zurückgebliebenen Fasern länger sind, da längere Fasern durch mehrfaches Überkreuzen dem Vlies Festigkeit verleihen. Bei der Betrachtung der getrockneten aufbereiteten Rezyklatfasern ist auffällig, dass bei den Proben mit einer höheren Ausbeute mehr Schmutzpartikel sichtbar sind als bei den Proben mit einer geringeren Ausbeute. Aufgrund der Farbe der Schmutzpartikel wird davon ausgegangen,

dass es sich um Harz- und Klebereste handelt, die bei dem Recycling-Prozess der Wabenstrukturen nicht vollständig entfernt wurden.

**Fraktionierung:
Ausbeuten**

Die geringste Ausbeute von 20 % wurde bei der Aufbereitung der Probe C mithilfe des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes mit einer 0,2 mm-Schlitzplatte und einer Probenmengen zugabe pro Durchgang von 1 g erzielt. Die maximale Ausbeute von 73 % wurde bei der Aufbereitung der Probe A ebenfalls mittels des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes mit einer 0,2 mm-Schlitzplatte und einer Probenmengen zugabe von etwa 5 g erreicht. Bei der Aufbereitung der Rezyklatfasern der Probe C mithilfe des Haindl-Fraktioniergerätes wurden Ausbeuten von um die 25 % und bei der Probe D mit dem Somerville-Fraktioniergerät zwischen 28 und 36 % erreicht. Die unterschiedlichen Ausbeuten können u. a. auf die unterschiedlich großen Öffnungen der Sortierplatten zurückgeführt werden. Bei kleineren Schlitzweiten passiert weniger Faserstoff die Sortierplatten. Durch eine Reduzierung der Probenmengen wurden die Ausbeuten geringer, was mit einer besseren Verteilung der Probe in der Waschkammer und der sich dadurch ergebenden stärkeren Bewegung des Probenmaterials erklärt werden kann. Dies konnte bei der Aufbereitung mit der 0,2 mm-Schlitzplatte beobachtet werden. Ein Teil der Probe hat sich am Ablenkblech gesammelt und somit war nicht die gesamte Probe während der Waschzeit in Bewegung. Daraufhin wurde die Probenmengen zugabe auf 1 g, 2 g und 3,33 g verringert und es konnte beobachtet werden, dass sich die Probe gut in der Waschkammer verteilt hat, sodass sie während der gesamten Waschzeit in Bewegung gehalten wurde.

Die unterschiedlichen Ausbeuten der verschiedenen Rezyklatproben bei gleichem Vorgehen der Fraktionierung können bereits wie die unterschiedliche Flockengröße der trockenen Rezyklatfasern auf die variierende Vorgehensweise zurückgeführt werden.

**Fraktionierung:
Faserlängenver-
teilung**

Um die Reinigungswirkung der verschiedene Fraktioniergeräte untereinander zu vergleichen, wurden die Faserlängen der Rezyklatfasern vor und nach der Aufbereitung gemessen. Zusätzlich wurden als Referenz die Faserlängen des Aramid-Kurzchnittes und der Aramidfibride bestimmt. Die Proben E-H wurden als Mischprobe ausgewertet, da die Proben für die Papiererzeugung mit der Versuchspapiermaschine zusammen verwendet wurden.

Die gemessenen Fasern wurden in Längensklassen mit einer Breite von 0,2 mm eingeteilt sowie die kumulierten Häufigkeiten und daraus der prozentuale Anteil der in den Klassen enthaltenen Fasern berechnet. Die sich daraus ergebenden Häufigkeitsverteilungen der Faserlängen der Fasern des frischen Aramid-Kurzchnittes und der Fibride sind in Abbildung 25 und der Rezyklatproben in Abbildung 26 bis Abbildung 28 dargestellt. An der Abszissen-Achse sind die Faserlängensklassen in mm und an der Ordinatenachse die kumulierten Häufigkeiten in Prozent abgetragen.

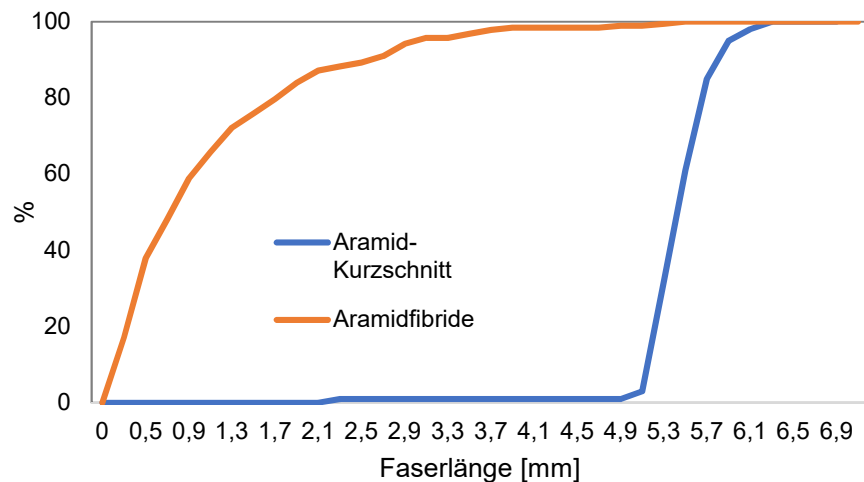


Abbildung 25: Häufigkeitsverteilung der Faserlängen der frischen Aramid-Faserstoffe

Die Faserlängen des Aramid-Kurzschnittes liegen im Bereich von 2,4 und 6,4 mm, wobei mehr als 90 % der Fasern länger als 5 mm sind. Die mittlere Faserlänge und die längengewichtete mittlere Faserlänge der Fasern des Aramid-Kurzschnittes unterscheiden sich kaum. Dass die Fasern des Aramid-Kurzschnittes eine einheitliche Länge haben, kann darauf zurückgeführt werden, dass die Fasern auf eine definierte Länge maschinell zugeschnitten werden. Die bei den Rezyklatfasern maximal gemessenen Faserlängen zwischen 6 und 7 mm entsprechen der Länge der für die Herstellung von Aramidpapieren verwendeten Fasern.

Die Faserlängen der frischen Fibride liegen im Bereich zwischen 0,1 und 5,5 mm. Anhand der Häufigkeitsverteilung wird deutlich, dass der Großteil der Fibride kleiner als 2 mm ist. Die unterschiedlichen Längen der Fibridfaser sind bedingt durch ihren Herstellungsprozess. Bei der Zerkleinerung von Aramidfasern mit bspw. einer Refinermühle führt die Schneidewirkung der Rotoren zu einer zufälligen Verteilung der Faserlängen.

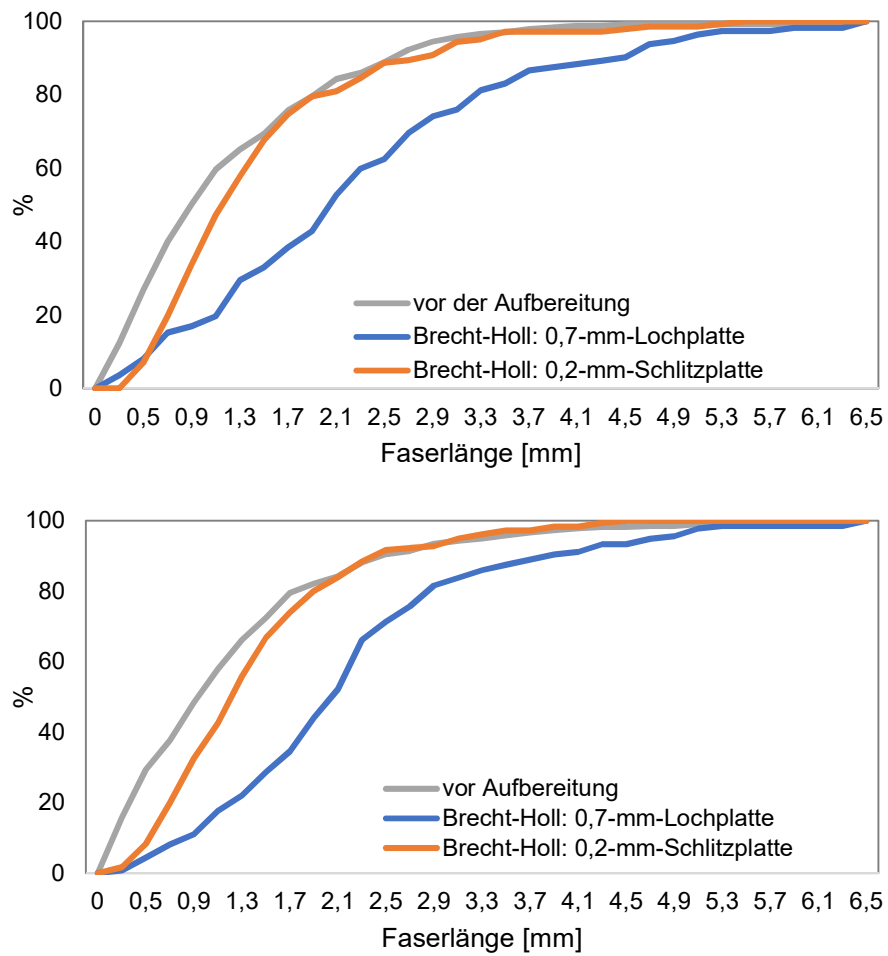


Abbildung 26: Häufigkeitsverteilung der Faserlängen nach Aufbereitung von Probe A (oben) und B (unten)

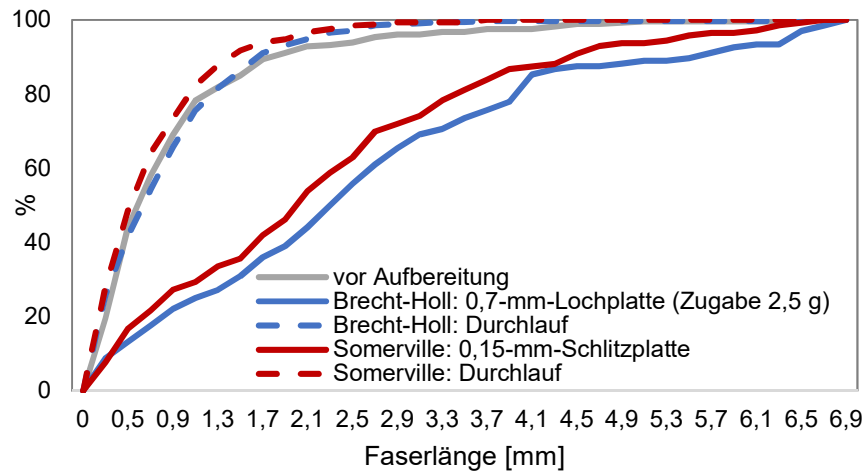
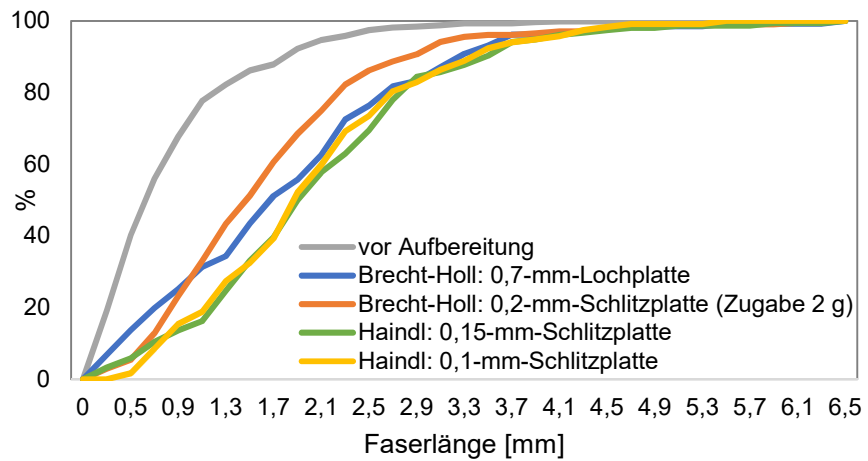


Abbildung 27: Häufigkeitsverteilung der Faserlängen nach Aufbereitung von Probe C (oben) und D (unten)

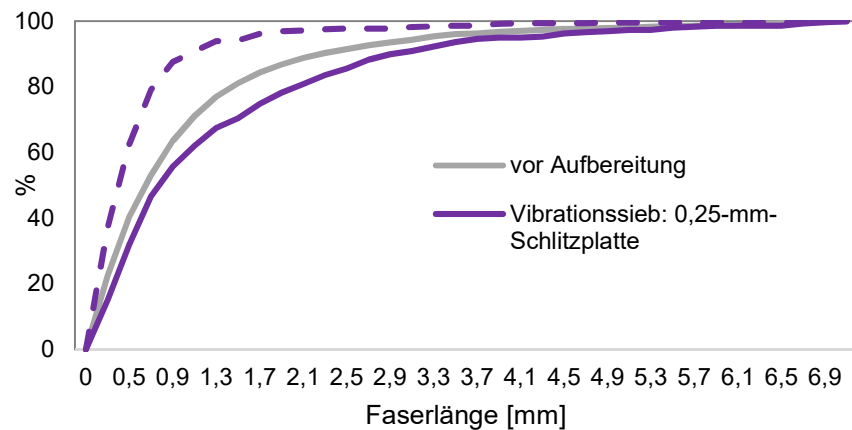


Abbildung 28: Häufigkeitsverteilung der Faserlängen nach Aufbereitung der Mischprobe E-H
Die Verläufe der Faserlängenverteilung der Proben vor Aufbereitung steigen zunächst steil an, bevor diese ab einer Faserlänge von etwa 1,5 mm abflachen,

was dafür spricht, dass der Anteil an Fasern länger als 1,5 mm geringer ist als der, der Fasern die kürzer sind. Bei allen Rezyklatproben ist der Verlauf der Proben nach der Aufbereitung flacher als der Proben vor der Aufbereitung (Abbildung 26-Abbildung 28). Die Anteile der kurzen Fasern wurden durch die Aufbereitung der Rezyklatproben mit den verschiedenen Fraktioniergeräten unterschiedlich stark reduziert. Die flacheren Verläufe nach der Aufbereitung sprechen dafür, dass ein Teil der kurzen Fasern mit den verwendeten Fraktioniergeräten abgetrennt wurde. Nach der Aufbereitung wird ein Verlauf mit einem anfänglichen kleinen Anstieg angestrebt, da dieser für eine gute Abtrennung der kürzeren Fasern spricht. Im Idealfall würde der Verlauf dem des Aramid-Kurzchnittes ähneln.

Nach der Aufbereitung der Rezyklatprobe D und der Mischprobe (E-H) wurden zusätzlich die Längen der im Durchlauf enthaltenen Faserstoffe bestimmt. Die Verläufe sind zu Beginn steiler und flachen eher ab, als die vor Aufbereitung. Dies bestätigt, dass mithilfe der verwendeten Fraktioniergeräte kurze Fasern von den Rezyklatproben abgetrennt werden konnten.

Aus den Häufigkeitsverteilungen des frischen Aramid-Kurzchnittes und der Aramidfibrade kann abgeleitet werden, dass in den Aramidpapieren der Anteil der Faser mit einer Länge zwischen 2,5 und 5 mm sehr gering ist. Beim Vergleich der Ergebnisse des frischen Faserstoffes mit denen der Rezyklatfasern wird deutlich, dass der Anteil der Fasern in diesem Längenbereich bei den Rezyklatfasern sowohl vor als auch nach der Aufbereitung deutlich größer ist. Dies spricht dafür, dass durch den Recycling-Prozess mit mechanischer Vorbehandlung Solvolyse auch die Aramidfasern gekürzt wurden. Das zeigen auch die mittleren Faserlängen, diese sind beim frischen Aramid-Kurzchnitt deutlich länger als bei den Rezyklatfasern, sowohl vor als auch nach der Aufbereitung. Dabei sind die längengewichteten mittleren Faserlängen stets größer als die zahlenmittleren Faserlängen. Daraus lässt sich schließen, dass die in den jeweiligen Proben enthaltenen Fasern unterschiedlich und nicht einheitlich lang sind. Dementsprechend ist die Faserlängenverteilung der Rezyklatfasern breiter als die der Frischfasern. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Literatur überein [Oliveux 2015].

Beim Vergleich der Häufigkeitsverteilungen der Faserlängen vor und nach der Aufbereitung der Rezyklatfasern können ähnliche Verläufe bei den Proben A und B beobachtet werden. Werden die Faserlängenverteilungen der Probe C vor und nach der Aufbereitung verglichen, wird deutlich, dass nach der Aufbereitung mit den verschiedenen Fraktioniergeräten ähnliche Ergebnisse erzielt wurden. Die Verläufe der Proben, die mit dem Haindl-Fraktioniergerät mit unterschiedlichen Schlitzplatten aufbereitet wurden, sind nahezu identisch.

In Abbildung 28 ist der Häufigkeitsverlauf der Mischprobe (E-H) vor und nach der Aufbereitung der Fasern mittels Vibrationssieb mit einer 0,25 mm-Schlitzplatte dargestellt. Diese ähneln sich durchaus. Zu Beginn unterscheiden sich die Verläufe kaum und steigen steil an. Im Bereich der Faserlängen zwischen 0,9 und 2,7 mm ist die Häufigkeit der in diesen Längenklassen enthaltenen Fasern der Probe nach der Aufbereitung geringer als davor. Anschließend nähern sich die Verläufe wieder an. Ab einer Länge von etwa 2,5 mm flachen die Verläufe ab, was bedeutet, dass der Anteil Fasern länger als 2,5 mm gering ist.

Da sich die Häufigkeitsverläufe der Mischprobe vor und nach der Aufbereitung nur leicht unterscheiden, kann geschlussfolgert werden, dass mit dem Vibrationsieb mit einer 0,25 mm-Schlitzplatte weniger kurze Fasern abgetrennt werden konnten.

Die Methode der manuellen Bestimmung der Faserlängen ist aufgrund der Auswahl der mikroskopischen Aufnahmen und der gemessenen Fasern eine subjektive Methode, weshalb die Häufigkeitsverteilung der Faserlängen nur als Orientierung zur Bewertung der Aufbereitungsmethoden dient.

Fraktionierung: Schmutzpunkt- messung

Zur Beurteilung der Aufbereitung der Rezyklatfasern mittels verschiedener Fraktioniergeräte wurden Schmutzpunktmessungen von den Fasern vor der Aufbereitung und den aufbereiteten Fasern durchgeführt. Außerdem wurde zum Vergleich die Schmutzpunktmessung mit dem Aramid-Kurzschnitt und den Aramidfibrillen durchgeführt. Die Proben E-H wurden als Mischprobe ausgewertet, da die Proben für die Papiererzeugung mit der Versuchspapiermaschine zusammen verwendet wurden. Der Vergleich der Gesamtfläche an Schmutzpunkten in den Proben vor und nach den verschiedenen Aufbereitungsmethoden ist in Abbildung 29 dargestellt.

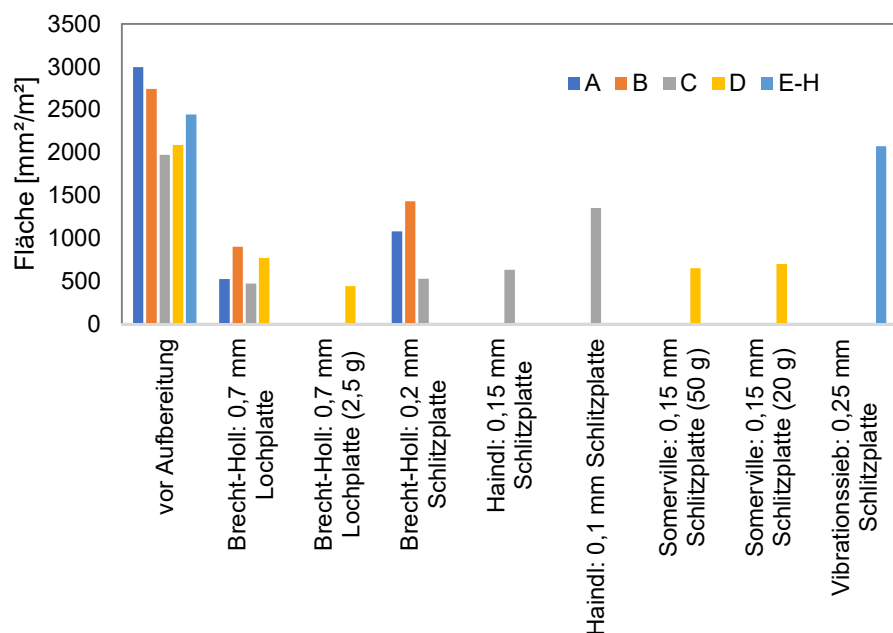


Abbildung 29: Gesamtschmutzpunktfleichen der aufbereiteten Proben in Abhängigkeit der Aufbereitungsmethode

Anhand der Schmutzpunktmessung wird deutlich, dass durch die Aufbereitung der Fasern mithilfe der vier Fraktioniergeräte die von den Schmutzpartikeln eingenommenen Flächen im Vergleich zu den nicht aufbereiteten Proben deutlich reduziert werden konnten.

Die kleinste Gesamtfläche, die von den Schmutzpunkten der Rezyklatproben eingenommen wird, wurde bei der Probe D nach Aufbereitung mithilfe des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes mit einer 0,7 mm-Lochplatte bei einer Probenmengen zugabe von 2,5 g pro Durchgang erreicht. Die stärksten Reduzierungen

der Schmutzpartikel können auf die größeren Öffnungen der Sortierplatte zurückgeführt werden.

Außerdem wird deutlich, dass bei der Aufbereitung mittels Brecht-Holl-Fraktioniergerät durch die Reduzierung der zugegebenen Probenmenge die Abtrennung der Schmutzpartikel verbessert wird. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Probe während des gesamten Waschvorgangs besser in der Waschkammer verteilt, ohne am Ablenklech hängen zu bleiben. Mithilfe des Somerville-Fraktioniergerätes mit einer 0,15 mm-Schlitzplatte können Ergebnisse in ähnlicher Größenordnung wie bei der Aufbereitung mittels des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes erzielt werden. Jedoch wird bei der Aufbereitung mit diesem Gerät keine Verbesserung der Ergebnisse durch Reduzierung der zugegebenen Probenmenge erzielt. Die unterschiedlich großen Flächen bei den Proben vor der Aufbereitung sind auf das unterschiedliche Vorgehen bei dem Recyclingprozess der Honeycomb-Strukturen zurückzuführen.

Als Referenz wurden auch der Aramid-Kurzschnitt und die Aramidfasern auf Schmutzpunkte untersucht. Bei dem Aramid-Kurzschnitt wurde eine Gesamtschmutzpunktfäche von $7 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ und bei den Aramidfibrillen von $44 \text{ mm}^2/\text{m}^2$ ermittelt. Diese Werte sind erwartungsgemäß deutlich geringer als die der Rezyklatfasern. Was darauf schließen lässt, dass noch deutliche Rückstände aus dem Recyclingprozess bzw. von den ursprünglichen Honeycomb-Strukturen in dem Probenmaterial enthalten sind.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der einzelnen Seiten einer Probe ist auffällig, dass diese sich voneinander unterscheiden, dies kann auf den Blattbildungsprozess zurückgeführt werden. Bei der Laborblattbildung sammeln sich die kürzeren Fasern bzw. kleineren Partikel auf der Seite des Faservlieses, die auf dem Sieb aufliegt [Zhao 2010]. Deshalb wurden die Schmutzpunktmessungen von beiden Seiten durchgeführt und anschließend ein Mittelwert gebildet.

**Fraktionierung:
Optimierung**

Da die Aufbereitung der Rezyklatfasern mithilfe der Fraktioniergeräte neben der Abtrennung der kurzen Faserbruchstücke auch zur Abtrennung der Schmutzpartikel durchgeführt werden soll, wurden zur Beurteilung der Abtrennung von kurzen Fasern und Faserbruchstücken die Faserlängen der Proben bestimmt. Zur Beurteilung des Reinigungseffektes wurden Schmutzpunktmessungen durchgeführt. Es muss ein Kompromiss aus einer ausreichend großen Ausbeute, mittleren Faserlängen und der Reinigung der Rezyklatfasern von den Schmutzpartikeln gefunden werden. Unter Zuhilfenahme dieser Ergebnisse kann die optimale Aufbereitungsmethode bestimmt werden. Dazu wurden alle drei Größen zusammen betrachtet, indem in (Abbildung 30) die Gesamtschmutzpunktfächen gegen die längengewichteten Faserlängen aufgetragen wurden. Zusätzlich wurden die entsprechenden Ausbeuten ergänzt. Dabei entsprechen die gleichen Symbole einer Rezyklatprobe und die gleichen Farben einer Aufbereitungsmethode.

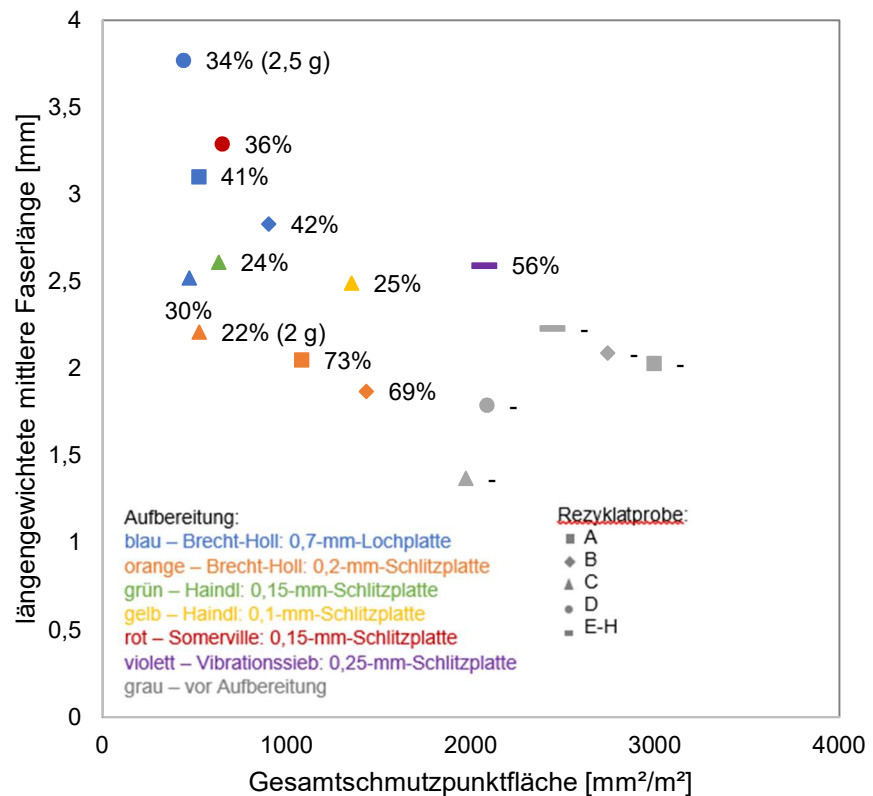


Abbildung 30: Vergleich der Aufbereitungsmethoden

Die Werte der Gesamtschmutzpunktflächen und der längengewichteten mittleren Faserlängen vor der Aufbereitung der verschiedenen Rezyklatproben unterscheiden sich. Dies ist auf die variierenden Vorgehensweisen bei dem Recyclingprozess der Honeycomb-Strukturen zurückzuführen.

Die kleinsten nach der Aufbereitung ermittelten längengewichteten Faserlängen wurden nach der Aufbereitung der Rezyklatproben mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät mit einer 0,2 mm-Schlitzplatte erzielt. Außerdem wurden die Gesamtschmutzpunktflächen der einzelnen Rezyklatproben nach dieser Aufbereitung im Vergleich zu anderen Aufbereitungsmethoden weniger stark reduziert. Da bei dieser Aufbereitungsmethode sowohl die Schmutzpartikel als auch die kurzen Fasern und Faserbruchstücke nicht stark genug reduziert werden konnten, ist diese Methode nicht optimal zur Aufbereitung der Rezyklatfasern. Nach der Aufbereitung der Probe C mit dem Haindl-Fraktioniergerät mit unterschiedlichen Sortierplatten wurden ähnliche längengewichtete Faserlängen erzielt, wie nach der Aufbereitung mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät, jedoch konnte mithilfe des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes (0,7 mm-Lochplatte) eine stärkere Reduzierung der Gesamtschmutzpunktfläche bei gleichzeitig größeren Ausbeuten erzielt werden.

Die größte längengewichtete mittlere Faserlänge wurde bei der Aufbereitung der Rezyklatprobe D mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät mit einer 0,7 mm-Lochplatte erreicht. Gleichzeitig wurde bei dieser Aufbereitung die Gesamtschmutzpunktfläche auf den kleinsten Wert reduziert. Dieser entspricht in etwa einem Fünftel der vor der Aufbereitung gemessenen Fläche. Auch bei den

Rezyklatproben A-C wurden die Gesamtschmutzpunktfächen mithilfe der Aufbereitung mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät mit 0,7 mm-Lochplatte am stärksten reduziert. Gleichzeitig wurden bei den Proben A und B mit dieser Aufbereitungsmethode ebenfalls die größte längengewichtete mittlere Faserlänge erreicht. Durch die Reduzierung der Probezugabemenge bei der Aufbereitung der Probe D konnte die erreichte längengewichtete mittlere Faserlänge im Vergleich zu den Proben A-C vergrößert werden. Somit wurden die besten Reinigungseffekte hinsichtlich der Abtrennung von kurzen Fasern und Faserbruchstücken sowie Schmutzpartikeln bei der Aufbereitung mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät erzielt.

Auch nach der Aufbereitung der Rezyklatfasern der Probe D mithilfe des Somerville-Fraktioniergerätes mit einer 0,15 mm-Schlitzplatte wurden gute Ergebnisse erzielt. Die erreichte längengewichtete mittlere Faserlänge ist die zweitgrößte und die Gesamtschmutzpunktfäche wurde auf weniger als ein Drittel der Ausgangsgesamtschmutzpunktfäche reduziert. Da mit dem Somerville-Fraktioniergerät ähnliche Werte wie bei der Aufbereitung der mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät mit 0,7 mm-Schlitzplatte erreicht wurden, dabei jedoch mit 50 g pro Aufbereitungsdurchgang eine deutlich größere Probenmenge aufbereitet werden kann, wurden die Rezyklatfasern für die nachfolgende Laborblattbildung nach dieser Methode aufbereitet.

Nach der Aufbereitung der Mischprobe mit dem Vibrationssieb wurde bei einer höheren Ausbeute von 56 % ein ähnliche längengewichtete mittlere Faserlänge wie nach den verschiedenen Aufbereitungen der Probe C erreicht, jedoch wurde die Gesamtschmutzpunktfäche weniger stark reduziert. Da mit dem Vibrationssieb eine große Probenmenge in kurzer Zeit aufbereitet werden kann, wurden die Rezyklatfasern vor dem Einsatz zur Aramidpapierherstellung mit der Versuchspapiermaschine mithilfe des Plansortierers aufbereitet.

Dass sich die Ergebnisse nach den verschiedenen Aufbereitungen unterscheiden, kann u. a. auf die unterschiedlichen Schlitzweiten und Lochdurchmesser der Sortierplatten zurückgeführt werden. Auch in anderen wissenschaftlichen Arbeiten wurde ein Zusammenhang zwischen der Geometrie der Öffnungen der Sortierplatte und den Fraktionierungsergebnissen beobachtet [Olson 2001, Scott 1994]. Mit dem Brecht-Holl-Fraktioniergerät mit einer 0,7 mm-Lochplatte wurden die besten Reinigungseffekte hinsichtlich der Abtrennung von kurzen Fasern und Faserbruchstücken sowie von Schmutzpartikeln erzielt. Idealerweise würde man die Rezyklatfasern vor der Verwendung zur Papierherstellung mit diesem Gerät aufbereiten.

Zentrifugation

Exemplarisch wurde durch Zentrifugation eine Trennung der einzelnen Stoffgemischkomponenten nach Dichte erforscht. Auffällig bei der Desintegration des Rezyklats ist das Abscheiden des Harzes vom Faserstoff nach der Zerfaserung. Dabei erfolgt eine langsame Separation zwischen Harz und Aramidfasern.

Um die Abtrennung des Harzes vom Faserstoff zu beschleunigen, wurde das Rezyklat zentrifugiert. Mit einer Umdrehung von 5000 rpm ist eine Abtrennung zwischen Faserstoff und Harz durchaus möglich: Die groben Harzpartikel setzen sich ab (Abbildung 31).

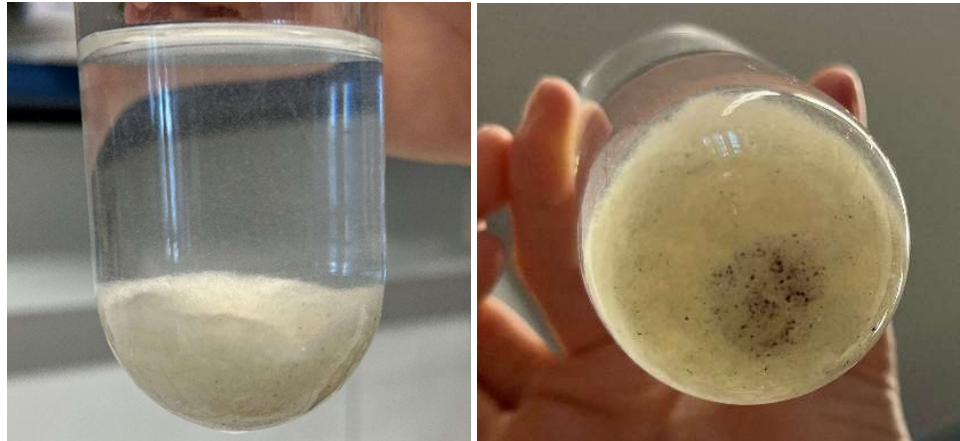


Abbildung 31: Separation via Zentrifuge – seitliche Ansicht (Links) und Ansicht von unten mit dem separierten Harz (Rechts)

Harz und Aramid können also auf diese Weise voneinander getrennt werden, jedoch ist eine großtechnische Umsetzung dieses Prinzips vergleichsweise aufwändig, weswegen diese Strategie nicht weiter verfolgt wurde. Eine Abtrennung kürzerer Faserfragmente ist ebenso nicht erkennbar.

Flotation

Eine weitere Möglichkeit der Abtrennung von Partikeln vom Faserstoff in der Papierindustrie ist die Flotation, wie sie im Deinking typischerweise eingesetzt wird. Da die Komponenten auch in dieser Fragestellung unterschiedliche Oberflächenpolaritäten aufweisen, wurde die Flotation an der Probe C mit und ohne der herkömmlichen Stammlösung für 5 bzw. 10 min untersucht. Dabei konnte jedoch keine deutliche Harzabtrennung erreicht werden. Der Ansatz wurde daher nicht weiter verfolgt.

Siebfraktionierung

Zur reinen Abtrennung des Reststoffes nach Partikelgröße wurde ebenso die Verwendung eines Siebturmes untersucht. Hierbei sollte das desintegrierte Material der Probe C für 3 min unter vibrierender Bewegung separiert werden. Bei der Nasssiebung sind in jeder Fraktion Harz- und Faserreste zu finden. Bei der größten Fraktion ($> 400 \mu\text{m}$) ist der Großteil des Harz-Faser-Gemisches sedimentiert. Je niedriger die Maschenweite der Siebe, desto weniger Material befindet sich darauf. Eine Trennung von Harz- und Faserstoff ist nicht möglich. Auch bei der Trockensiebung lassen sich die Harzpartikel nicht von den Rezyklatfasern trennen. Der Verbund bleibt bestehen, sodass auch diese Trennoperation nicht weiterverfolgt wurde (Abbildung 32)



Abbildung 32: Siebturm-Separation (Maschenweite $> 400 \mu\text{m}$) - Nasssiebung (Links) & Trockensiebung (Rechts)

Fazit

Im Rahmen der Untersuchungen ist es gelungen, wirksame Methoden zur Aufbereitung der Rezyklatfasersysteme zu erarbeiten. Der Reinigungseffekt papiertechnologischer Fraktionierverfahren wurde hinsichtlich der Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern, der Faserlängenverteilung vor und nach der Aufbereitung und der Reduzierung der von den sich zwischen den Fasern befindlichen Schmutzpartikeln eingenommenen Fläche beurteilt. Bei der Aufbereitung der Rezyklatfasern konnten der Anteil an kurzen Fasern und die zwischen den Fasern befindlichen Schmutzpartikel reduziert werden. Die stärksten Reduzierungen wurden mithilfe des Brecht-Holl-Fraktioniergerätes mit einer 0,7 mm-Lochplatte erzielt. Eine vollständige Abtrennung der kurzen Fasern und Schmutzpartikel war mit den angewendeten Methoden nicht möglich. Die Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern war meist geringer als 50 %; hierbei konnten jedoch Faserlängen über 3 mm erzielt werden. Um eine ausreichende Menge an Rezyklatfasern für die Blattbildung im Labormaßstab und die Papiererzeugung im Technikumsmaßstab aufzubereiten, wurden das Somerville-Fraktioniergerät mit einer 0,15 mm-Schlitzplatte bzw. ein Vibrationssieb mit einer 0,25 mm-Schlitzplatte gewählt, da mithilfe dieser Geräte die benötigten Probenmengen effizienter für die nächsten Arbeitspakete aufbereitet werden konnten.

8 Anfertigung von Recycling-Aramidpapieren (AP 5-8)

8.1 Laboruntersuchungen

Laborblattbildung

Zur Bestimmung der Eignung der Rezyklatfasern für die Blattbildung von Aramidpapieren wurden Laborblätter gebildet. Dabei wurde eine flächenbezogene Masse von 42 g/m^2 angestrebt, da auch in der Industrie Aramidpapiere mit dieser flächenbezogenen Masse produziert werden. Die Aramidfibrille und -Fasern wurden in einem typischen Massenverhältnis von 60:40 eingesetzt, wobei der Faseranteil aufsteigend durch Rezyklat substituiert wurde. Hierfür wurde die Probe D nach Somerville-Fraktionierung eingesetzt. Zusätzlich wurden Blätter mit 100 % Fibril-Anteil gebildet.

Nach der Verdünnung der Fasersuspensionen (bei allen Zusammensetzungen) im Mischer war auffällig, dass sich die Fasern nicht homogen verteilt haben, sondern eine Flockenbildung sichtbar war. Mit den verwendeten Faserstoffen konnten Laborblätter mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gebildet werden. Nach dem Blattbildungsprozess konnten bei dem nassen Faservlies auf dem Sieb und auch bei den trocknen hellgelben Aramid-Laborblättern deutliche Wolken beobachtet werden (Abbildung 33).

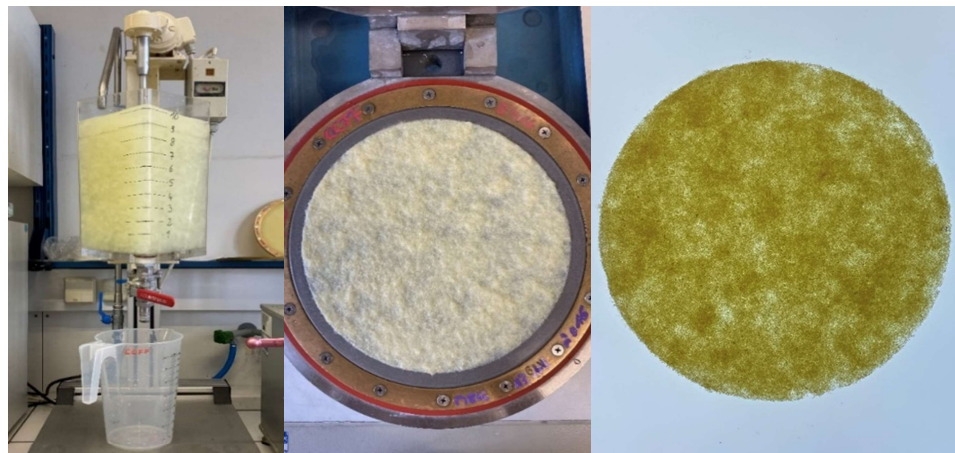


Abbildung 33: Links: Fasersuspension im Mischer, Mitte: Laborblatt auf Sieb, Rechts: getrocknetes Laborblatt

Die Laborblätter der unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden in Abbildung 34 gegenübergestellt. Die gebildeten Laborblätter mit unterschiedlicher Zusammensetzung unterschieden sich optisch nicht voneinander. Lediglich das Laborblatt aus 100 % Fibrillen sieht homogener aus.

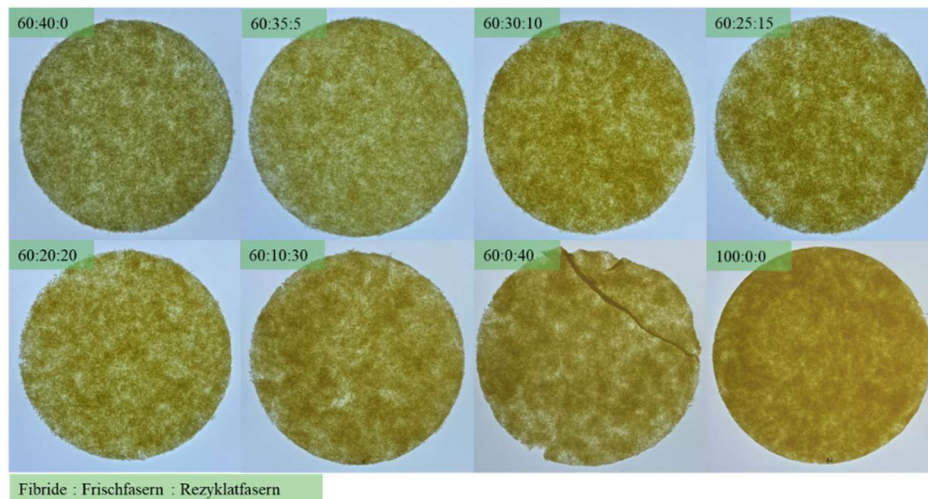


Abbildung 34: Laborblätter unterschiedlicher Zusammensetzungen

Da sich die Fasern bereits in der Suspension nicht homogen verteilen, sind auch die gebildeten Laborblätter wolzig und es kam zu Schwierigkeiten bei der Bildung von Laborblättern mit einer einheitlichen flächenbezogenen Masse. Dass die Aramidfasern in wässriger Lösung dazu neigen, zu agglomerieren und Flocken zu bilden, kann auf die Faserlänge und Oberflächenpolarität zurückgeführt werden.

Charakterisierung: Grundeigenschaften

Zur Charakterisierung der hergestellten Laborblätter und zum Vergleich der unterschiedlichen Blattzusammensetzungen wurden die flächenbezogene Masse sowie die Dicke gemessen und daraus die scheinbare Dichte berechnet. Die sich aus den Messwerten ergebenden Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 11 zusammengetragen

Tabelle 11: Grundeigenschaften der erzeugten Laborpapiere

Fibride: Frischfaser: Rezyklatfaser	Flächenbe- zogene Masse [g/m ²]	STABW	Dicke [µm]	STABW	Schein- bare Dichte [g/cm ³]
60:40:0	40	2,99	200	21,5	0,20
60:35:5	41	5,65	208	33,8	0,20
60:30:10	40	5,57	200	35,1	0,21
60:25:15	41	6,76	194	36,6	0,21
60:20:20	41	8,07	200	50,0	0,21
60:10:30	43	5,87	196	34,5	0,22
60:0:40	42	6,09	183	22,6	0,23
100:0:0	53	9,10	170	16,7	0,31

Die Mittelwerte der flächenbezogenen Massen bei den unterschiedlichen Blattzusammensetzungen liegen zwischen 40 und 53 g/m², wobei das Minimum bei einer Blattzusammensetzung aus 60 % Fibrinen und 40 % Frischfasern und das Maximum bei den Laborblättern aus 100 % Fibrinen erreicht wird. Somit wurde die angestrebte flächenbezogene Masse von 42 g/m² bei allen Zusammensetzungen annähernd erreicht. Die Standardabweichungen liegen zwischen 2,99 und 9,10 g/m². Die Probenstücke sind zwischen 170 und 208 µm dick und die Standardabweichungen liegen im Bereich zwischen 16,7 und 50,0 µm. Aus den Mittelwerten der flächenbezogenen Masse und der Dicke wurde die scheinbare Dichte berechnet. Die Blattdichten liegen im Bereich von 0,20 g/cm³ und 0,31 g/cm³.

Die großen Standardabweichungen der flächenbezogenen Massen und Dicken von bis zu etwa 20 % des Mittelwertes deuten darauf hin, dass die gebildeten Laborblätter nicht sehr gleichmäßig sind und bestätigen somit die optischen Beobachtungen bei der Laborblattbildung. Die Werte der scheinbaren Dichte nehmen mit steigendem Rezyklatanteil leicht zu. Die größte Dichte wird bei den Proben mit 100 % Fibrinen erzielt. Dies ist auf die Faserlängen zurückzuführen. Durch die kleineren und fibrillierten Fibrine entsteht ein dichteres Fasergefüge. Da die Faserlängen der Rezyklatfasern geringer sind als die des frischen Aramid-Kurzchnittes, werden die Aramidblätter zusätzlich durch die kürzeren Fasern verdichtet. Die Ergebnisse der einzelnen papierspezifischen Eigenschaften der unterschiedlichen Blattzusammensetzungen liegen alle in den gleichen Größenordnungen. Folglich sind keine starken Unterschiede durch die Substitution des Faseranteils durch Rezyklatfasern zu erkennen. Dementsprechend haben sich die recycelten Aramidfasern durch den Recyclingprozess nicht so verändert, dass die Grundeigenschaften der Papiere beeinflusst werden, d. h. in dieser Hinsicht stehen die Rezyklatfasern den frischen Aramidfasern nicht nach.

Charakterisierung: Formationsmessung

Zur quantitativen Bestimmung der optischen Eigenschaften der hergestellten Laborblätter wurde ihre Formation mithilfe des DOMASmultispec gemessen und mithilfe des Kontrastes und der Wolkigkeit bewertet. Dafür wurden die Mittelwerte der beiden Kennzahlen der verwendeten Laborblätter je Zusammensetzung gebildet und in einem Wolkigkeits-Kontrast-Diagramm dargestellt (Abbildung 35).

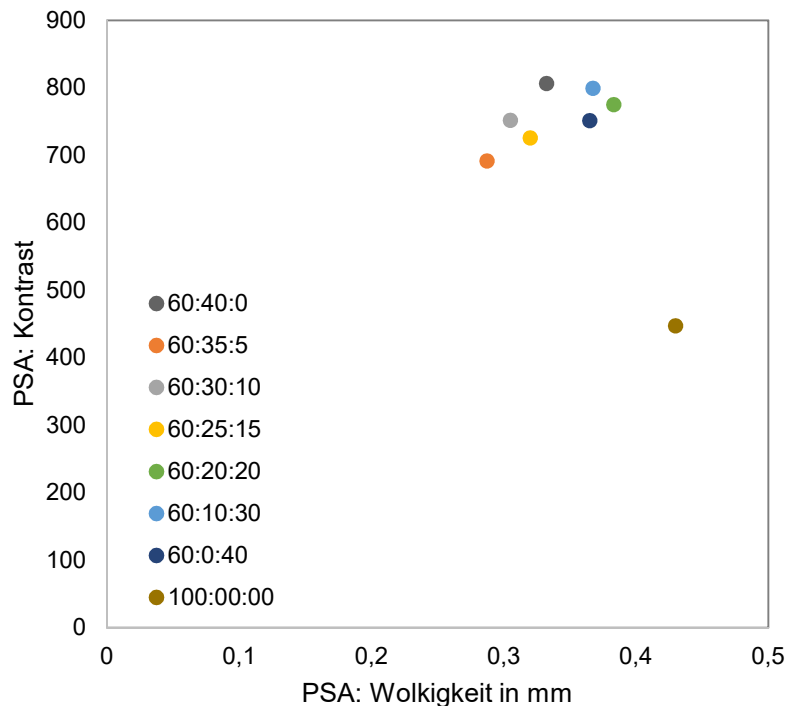


Abbildung 35: Formationen bei unterschiedlichem Fibril-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis

Unter dem Kontrast wird der Unterschied zwischen den hellsten und dunkelsten Bereichen der untersuchten Fläche verstanden. Die Wolkigkeit ist ein Maß für die Größe der sichtbaren Strukturen, die im Papier enthalten sind. Sie wird in Millimetern angegeben. Sowohl bei dem Kontrast als auch bei der Wolkigkeit deuten kleinere Werte auf eine höhere Gleichmäßigkeit und somit eine bessere Formation hin.

Die Mittelwerte des Kontrastes liegen zwischen 447 und 806 und die der Wolkigkeit zwischen 0,29 und 0,43 mm. Der niedrigste Kontrast wurde bei einer Blattzusammensetzung aus 60 % Aramidfibrillen, 35 % Aramid-Frischfasern und 5 % Aramid-Rezyklatfasern und der höchste bei der Zusammensetzung 60:40:0 erreicht. Die kleinste mittlere Größe der Wolken von 0,29 mm wurde ebenfalls bei der Zusammensetzung 60:35:5 und die größten Flocken von 0,43 mm bei den Laborblättern aus 100 % Aramidfibrillen erreicht. Die Standardabweichungen der Kenngrößen entsprechen teilweise 35 % des Mittelwertes der Formationskennzahlen.

Die Blattformation wird als gut bewertet, wenn die Werte des Kontrastes und der Wolkigkeit möglichst klein sind. Folglich kann die Formation der Laborblätter mit der Zusammensetzung von 60:35:5 als am besten bewertet werden. Mit zunehmendem Rezyklatfaser-Anteil verschlechtert sich die Formation der Laborblätter leicht, da der Kontrast und die mittlere Größe der Wolken zunehmen. Die Werte der Kennzahlen der Formation bestätigen die Beobachtungen bei der Laborblattbildung. Schon bei der Herstellung der Suspension war auffällig,

dass sich die Aramidfasern und Aramidfibrilde nicht homogen verteilt haben und auf dem Laborblattbildungssieb anreichern. Wie beim visuellen Eindruck wurde deutlich, dass die Aramidfasern zur Wolkenbildung neigen.

Charakterisierung: Zugversuch

Um die mechanischen Eigenschaften der Laborblätter mit verschiedenen Zusammensetzungen untereinander zu vergleichen, wurde ein Zugversuch durchgeführt, der mithilfe des Bruchkraft-Index und der Bruchdehnung ausgewertet wird. Die Mittelwerte sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 zusammen mit den Standardabweichungen dargestellt.

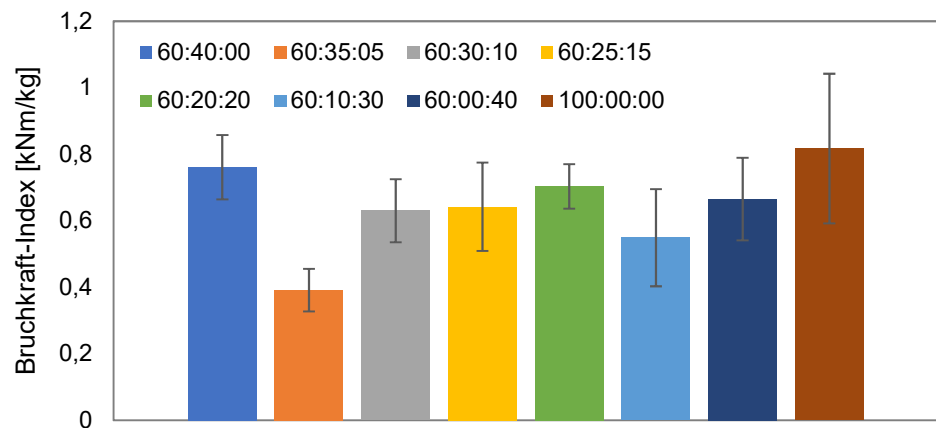


Abbildung 36: Bruchkraft-Index bei unterschiedlichem Fibrid-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis

Die Werte des Bruchkraft-Index der verschiedenen Blattzusammensetzungen liegen in der gleichen Größenordnung. Sie liegen im Bereich zwischen 0,391 und 0,817 kNm/kg, wobei der kleinste Wert bei einem Fibrin-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis von 60:35:5 erreicht wird. Der größte Wert wurde bei den Laborblättern aus 100 % Fibrin ermittelt. Die erreichten Werte sind sehr gering. Bei Laborblättern aus Zellstoff werden typischerweise Werte zwischen 20-100 kNm/kg erreicht. Die deutlich geringeren Werte der Aramidpapiere sind darauf zurückzuführen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen synthetischen Fasern geringer sind als zwischen Cellulosefasern und nicht ausreichen um dem Papier Festigkeit zu verleihen.

Die Werte der Standardabweichungen entsprechen bis zu etwa 30 % der Mittelwerte. Ein klarer Zusammenhang zwischen den Werten des Bruchkraft-Index und der Blattzusammensetzung ist nicht zu erkennen.

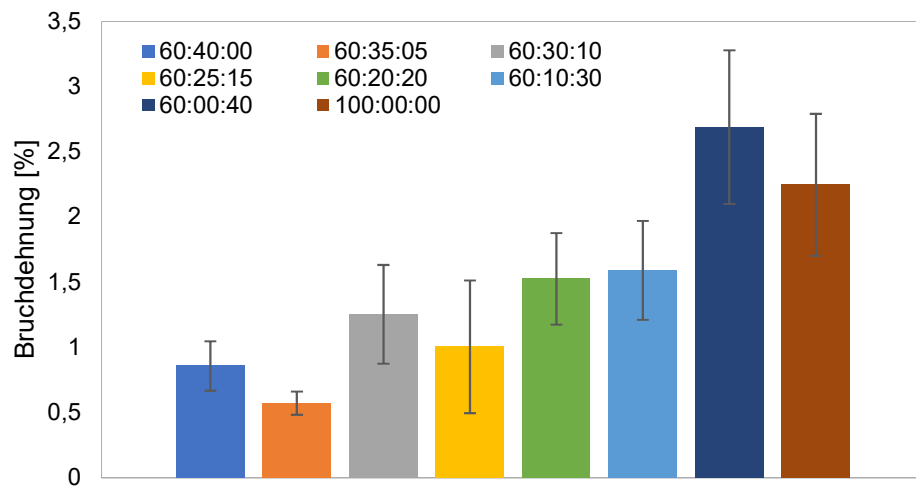


Abbildung 37: Bruchdehnung bei unterschiedlichem Fibrin-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis

Die Bruchdehnungen der unterschiedlichen Proben liegen zwischen 0,86 und 2,69 %. Bei Laborblättern auch Zellstoff wurden ähnliche Werte bei der Bruchdehnung erzielt. Da die Standardabweichungen der Werte teilweise etwa der Hälfte des Mittelwertes für die Bruchdehnung entsprechen, kann lediglich die Aussage getroffen werden, dass alle Werte in der gleichen Größenordnung liegen. Sowohl die Werte für den Bruchkraft-Index als auch für die Bruchdehnung sind sehr niedrig und nicht belastbar, weshalb kein Zusammenhang zwischen dem Rezyklatfaseranteil und den ermittelten Werten geschlussfolgert und keine Aussage getroffen werden kann, ob sich durch einen steigenden Rezyklatanteil die Eigenschaften des Papiers deutlich verbessert oder auch verschlechtert haben.

8.2 Papierherstellung im Technikumsmaßstab

Stoffsystem

Zur Herstellung der kontinuierlichen Papiermuster wurden via Vibrations-siebsortierung aufbereitete Rezyklatfasern eingesetzt (Abbildung 38).



Abbildung 38: Rezyklatprobe vor (links) und nach (rechts) Aufbereitung mittels Vibrations-sieb

Papierherstellung

Da die Eigenschaften der Laborblätter nicht direkt auf industrielle Papiere übertragbar sind, wurden zur Beurteilung der Eignung der Rezyklatfasern zur Papierherstellung zusätzlich Aramidpapiere mit der Versuchspapiermaschine erzeugt. Eine Papiererzeugung mit der Versuchspapiermaschine war mit den verwendeten Faserstoffen möglich. Nach der Verdünnung der Faser-Fibrid-Suspension in der Mischbütte war eine stärkere Flockenbildung sichtbar, die sich auch im Papier wiederfindet. (Abbildung 39). Dieses Verhalten ist jedoch typisch für die Herstellung von Aramidpapieren.

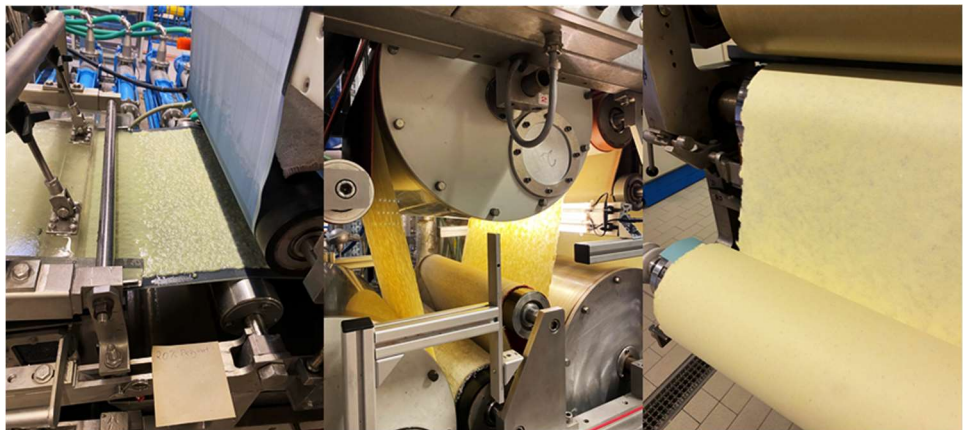


Abbildung 39: Links: auf dem Sieb gebildete Papierbahn; Mitte: Papierbahn in der Pressenpartie; Rechts: Aufrollung der getrockneten Papierbahn

Teilweise kam es in der Pressen- und Trockenpartie zu einem Abriss der Papierbahn. Daraufhin wurde die Geschwindigkeit, mit der sich die Walzen drehen so verringert, dass die Trocknung der Bahn ohne Schwierigkeiten fortgesetzt werden konnte. Die Aufwicklung der Papierbahnen mit dem Rollapparat verlief ohne Auffälligkeiten, sodass in Summe von einem problemlosen Ablauf der Papierherstellung mit der Versuchspapiermaschine gesprochen werden kann. Dass es bei der Entwässerung der Papierbahnen teilweise zum Abriss dieser kam, ist auf die erwartungsgemäß sehr niedrigen Festigkeiten und Flächengewichte der (nicht kalandrierten) Aramidpapiere zurückzuführen. Die erzeugten Papiere mit unterschiedlicher Zusammensetzung unterschieden sich optisch nicht merklich voneinander (Abbildung 40), was darauf hindeutet, dass die Rezyklatfasern in den eingesetzten Anteilen das optische Erscheinungsbild der Aramidpapiere kaum beeinflussen. Gegenüber dem Frischfasermuster ist der visuelle Eindruck infolge der auch im Rezyklatstoff gefundenen Schmutzpartikel etwas schlechter, allerdings haben auch die Fibride selbst Schmutzpunkte ins Material eingebracht.



Abbildung 40: Aramidpapiere mit unterschiedlichem Rezyklatanteil

Charakterisierung: Grundeigenschaften

Zur Charakterisierung der mithilfe der Versuchspapiermaschine erzeugten Aramidpapiere wurden auf ihre Grundeigenschaften hin untersucht. Die Mittelwerte der flächenbezogenen Masse, Dicke und scheinbaren Dichte sind in Tabelle 12 abgetragen.

Tabelle 12: Grundeigenschaften der erzeugten Maschinenpapiere

<i>Fibride:Frischfasern:Rezyklatfaser</i>	<i>Flächenbezogene Masse [g/m²]</i>	<i>STABW</i>	<i>Dicke [μm]</i>	<i>STABW</i>	<i>Scheinbare Dichte [g/cm³]</i>
60:40:0	54	1,61	257	21,8	0,21
60:36:4	47	9,40	226	48,8	0,21
60:32:8	44	1,03	207	14,9	0,21
60:28:12	47	2,64	216	19,4	0,22
60:20:20	44	0,89	197	13,3	0,22

Die Mittelwerte der flächenbezogenen Massen liegen zwischen 43,8 und 54,2 g/m² und ihre Standardabweichungen zwischen 0,89 und 9,40 g/m². Die angestrebte flächenbezogene Masse von 45 g/m² wurde durch die erzeugten Papiere annähernd erreicht, was für einen gut kontrollierbaren Papierherstellung mit den verwendeten Fasern spricht. Die Standardabweichungen der flächenbezogenen Massen bis auf die bei einer Zusammensetzung aus 60 % Aramidfibrillen, 36 % frische Aramidfasern und 4 % Rezyklatfasern sind deutlich geringer als die der flächenbezogenen Masse der Aramid-Laborblätter. Das kann ebenso auf den besser kontrollierbaren Prozess der Papiererzeugung mit der Papiermaschine zurückgeführt werden. Dementsprechend sind die hergestellten Papiere gleichmäßiger als die Laborblätter.

Bei den erzeugten Aramidpapieren wurden Dicken zwischen 197 und 257 μm gemessen, wobei die Standardabweichungen im Bereich zwischen 13,3 und 48,8 μm lagen. Die aus den Mittelwerten der flächenbezogenen Massen und Dicken berechneten scheinbaren Dichten der Probe unterscheiden sich nur leicht. Sie betragen 0,21 oder 0,22 g/cm³. Wobei diese mit steigendem Rezyklatanteil leicht zunimmt. Die Dicken und scheinbaren Dichten der untersuchten Aramidpapiere liegen bei unterschiedlicher Zusammensetzung in den gleichen Größenordnungen. Diese entsprechen auch den bei den Laborblättern ermittelten Werten. Dass die Dichte mit steigendem Rezyklatanteil leicht zunimmt, kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigendem Rezyklatanteil auch der Anteil an kürzeren Fasern, die das Papier verdichten, zunimmt. Die Werte bestätigen, dass die Grundeigenschaften durch den Einsatz von Rezyklatfasern nicht merklich beeinflusst werden.

Charakterisierung: Formationsmessung

Zur Beurteilung der Gleichmäßigkeit der hergestellten Aramidpapiere wurde ihre Formation mittels des DOMASmultispec gemessen und mithilfe des Kontrastes und der Wolkigkeit ausgewertet. Die Mittelwerte der gemessenen Kennwerte bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Aramidpapiere sind in einem Wolkigkeits-Kontrast-Diagramm in Abbildung 41 aufgetragen.

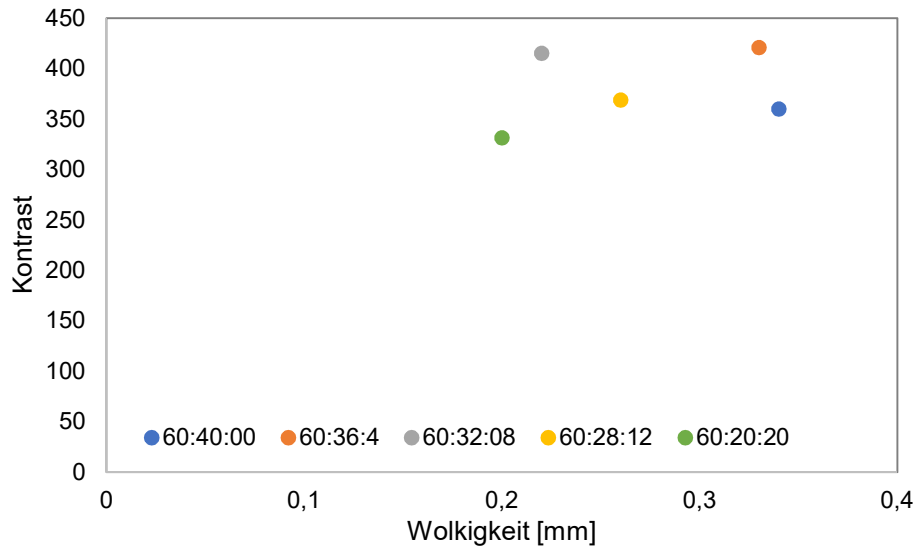


Abbildung 41: Formation bei unterschiedlichem Fibrid-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis (Maschinenversuch)

Der Mittelwerte des Kontrastes liegen zwischen 331 und 421 und die der Wolkigkeit zwischen 0,20 und 0,34 mm. Die kleinsten Werte wurden bei einer Papierzusammensetzung aus 60 % Aramidfibriden, 20 % frischem Aramid-Kurzschnitt und 20 % Rezyklatfasern erzielt. Die Formationen der Aramidpapiere unterschiedlicher Zusammensetzungen liegen in der gleichen Größenordnung. Die Standardabweichungen der Formationskennzahlen entsprechen bis zu etwa 25 % des jeweiligen Mittelwertes der Kennzahl.

Da die Formationskennzahlen bei einer guten Formation möglichst klein sind, kann die Formation, die bei einer Zusammensetzung mit einem Rezyklatanteil von 20 % als am besten bewertet werden. Es ist ein leichter Trend zu erkennen, dass mit steigendem Rezyklatanteil die Wolkigkeit der Aramidpapiere abnimmt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit steigendem Rezyklatanteil der Anteil an langen Fasern abnimmt und somit weniger bzw. kleinere Wolken gebildet werden.

Im Vergleich zu den Aramid-Laborblättern sind die Formationskennzahlen kleiner geworden, wodurch die Formation der mit der Papiermaschine hergestellten Blätter als besser bewertet werden kann.

Charakterisierung: Zugversuch

Zur Untersuchung des Einflusses der Rezyklatfasern auf die Eigenschaften der Aramidpapiere wurden Zugversuche an Proben sowohl in Längsrichtung (MD – machine direction) als auch in Querrichtung (CD – cross-machine direction) der Maschine durchgeführt. Diese wurden anhand der Mittelwerte des Bruchkraft-Index (Abbildung 42) und der Bruchdehnung (nicht aufgeführt) ausgewertet.

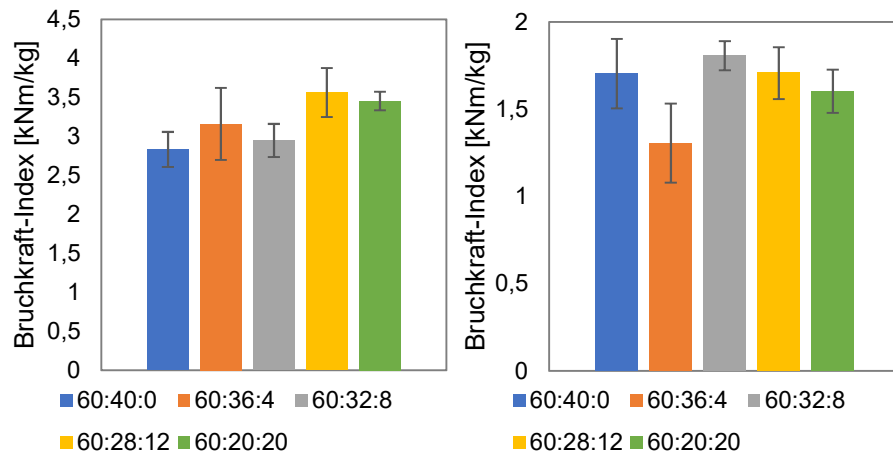


Abbildung 42: Bruchkraft-Index der Aramidpapiere in Längsrichtung (MD, links) und Querrichtung (CD, rechts) bei unterschiedlichem Fibril-Frischfaser-Rezyklatfaser-Verhältnis

Der Bruchkraft-Index der Aramidpapiere bei unterschiedlicher Zusammensetzung liegt bei der Messung in Längsrichtung zwischen 2,83 und 3,56 kNm/kg und in Querrichtung zwischen 1,71 und 1,31 kNm/kg. Die Werte in Längsrichtung sind leicht größer als die in Querrichtung. Dennoch sind die Werte sehr gering. Bei der Herstellung von cellulosehaltigen Papieren mit der Papiermaschine werden Werte in einer Größenordnung von bis zu 100 kNm/kg erreicht, aber auch da sind die Werte, die in der Querrichtung der Maschine gemessen wurden, kleiner als die Längsrichtung. Die Standardabweichungen liegen in einem Bereich von 3 bis 17 % des Mittelwertes. Ein klarer Zusammenhang zwischen dem Bruchkraft-Index und der Zusammensetzung des Aramidpapiers ist nicht zu erkennen.

Die Werte der Bruchdehnung (nicht grafisch dargestellt) bei den unterschiedlichen Zusammensetzungen liegen bei der Messung in Längsrichtung im Bereich zwischen 0,91 und 1,23 %. Bei der Prüfung in Querrichtung wurden Werte von 2,35 bis 2,56 % ermittelt. Die Standardabweichungen entsprechen bis zu 33 % des errechneten Mittelwertes. Ein klarer Zusammenhang zwischen dem Anteil an Rezyklatfasern in den Aramidpapieren und der Bruchdehnung ist nicht zu erkennen.

Fazit

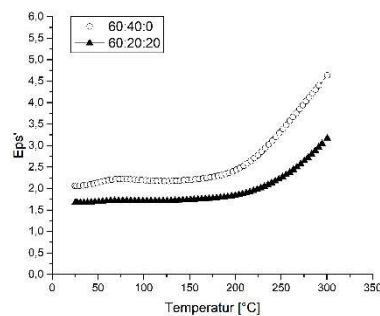
Mit den aufbereiteten Aramid-Rezyklatfasern wurden Papiere im Labormaßstab mit bis zu 30% Rezyklatanteil erfolgreich erzeugt. Im Ergebnis der vorherigen Untersuchungen wurden die Rezyklatfasern zusammen mit Aramid-Fibrillen und Aramid-Kurzschnitt in einem Fibrillen-Faser-Verhältnis von 60:40 eingesetzt, um die unterschiedlichen Funktionen des Papiergefüges (Bindungsbildung und Armierung) entsprechend abbilden zu können. Anschließend wurde die Herstellung der Aramidpapiere mit unterschiedlichem Rezyklatanteil in den Technikumsmaßstab übertragen. Die Papierherstellung mithilfe der Versuchspapiermaschine lieferte ebenso erfolgreiche Ergebnisse, sodass in der Folge Papiere mit bis zu 20% Rezyklatanteil kontinuierlich erzeugt werden konnten. Die Papiere zeigen die typischen Grundeigenschaften, die auch von Frischmaterial bekannt sind. Eindeutige Trends zur Festigkeitsentwicklung waren nicht ableitbar.

9 Anwendungspotenzial (AP 9-11)

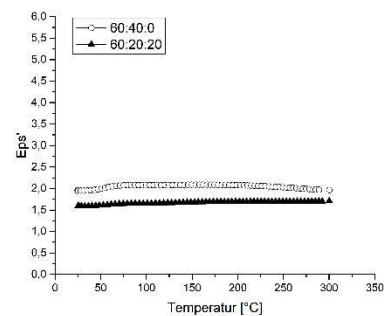
Nutzung als Isolationspapiere

Thermische Eigenschaften: Die untersuchten Musterpapiere zeigen eine hohe thermische Stabilität. Die Zersetzung beginnt bei Temperaturen $>380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 9, Punkt 6.1.). Vergleichende TGA-Untersuchungen zeigten, dass die thermische Zersetzung der Versuchspapiere etwas eher beginnt. Bei den Papieren 60:28:12 und 60:20:20 sind 3 Abbaustufen zu erkennen. Die Peaktemperaturen dieser Stufen liegen bei ca. $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $560\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die Papiere jedoch noch nicht vollständig zersetzt.

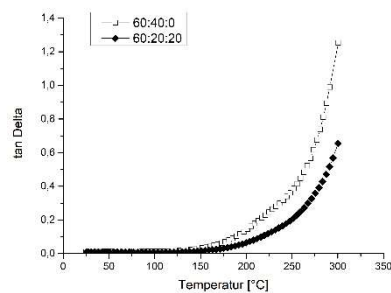
Elektrische Eigenschaften: An den Versuchspapieren konnten experimentell bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowohl bei 60 Hz als auch bei $0,95\text{ MHz}$ EPS'-Werte im Bereich $\text{EPS}' = 2$ ermittelt werden (Abbildung 43). Im Niederfrequenzbereich besteht eine deutliche Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Kennwerte. Die Isolationseigenschaften der untersuchten Papiere lassen bei Temperaturen größer $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch nach, die dielektrischen Verluste nehmen zu (Abbildung 43 c). Im Mittelfrequenzbereich ist dieses Verhalten nicht zu beobachten (Abbildung 43 d)



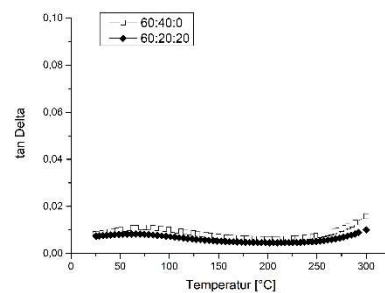
(a) 60 Hz



(b) 0,95 MHz



(c) 60 Hz



(d) 0,95 MHz

Abbildung 43: Dielektrische Kennwerte der Versuchspapiere: Messung im Niederfrequenzbereich bei 60 Hz und Messung im Mittelfrequenzbereich bei $0,95\text{ MHz}$

Nutzung als Wabenrohmaterial

Die erzeugten Papiere wurden im Rahmen von Tastversuchen hinsichtlich ihrer Eignung als Wabenrohmaterial untersucht. Hierfür wurden zunächst Versuche zur Kalandrierung vorgenommen. Unter Verwendung eines SUMET-Labor-kalanders konnten dabei die im Technikum erzeugten Maschinenpapiere mit einer Bahngeschwindigkeit von 1 m/min erfolgreich verdichtet werden. Hierzu wurde bei oberer Walzentemperatur von 100 °C zunächst die Linienlast variiert, wobei sich 300 N/mm als Optimum herausstellten. Abbildung 44 zeigt die kalandrierten Papiermuster.

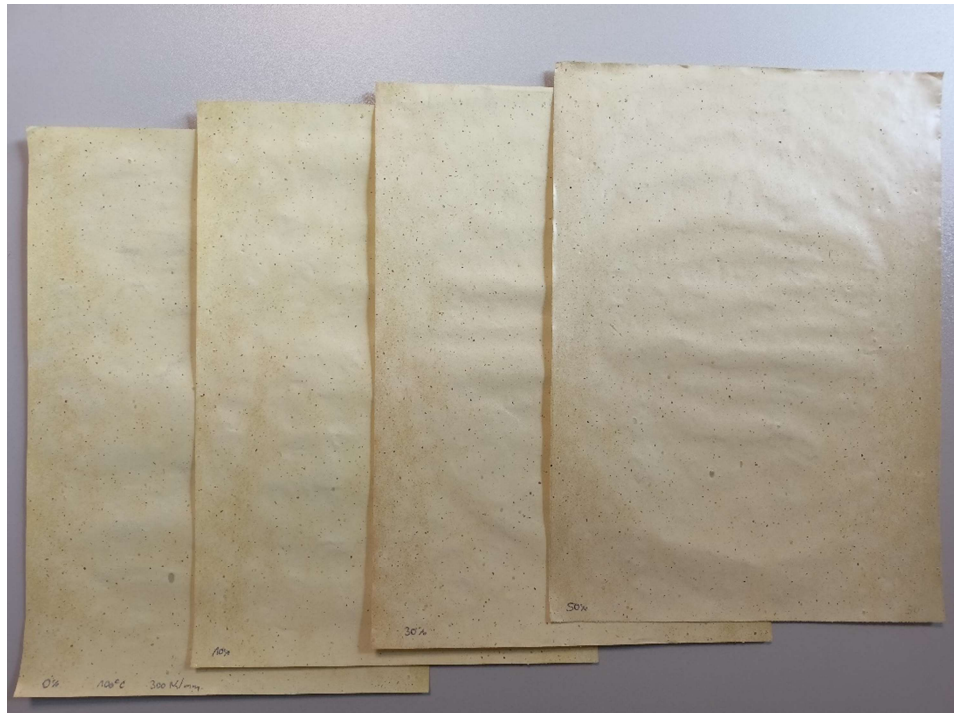


Abbildung 44: Kalandrierte Papiermuster mit unterschiedlichem Rezyklatfaseranteil: 60:40:0, 60:36:4, 60:28:12, 60:20:20 (v.l.n.r.)

Es ergab sich eine generell moderate Produktqualität, die jedoch mit zunehmendem Recyclinganteil unverändert bleibt. Mithin führten bereits die zugelieferten Referenzfibride zu pinhole-artigen Fehlerbildern (Abbildung 45) Ergänzend wurden durch die Verwendung eines Systems ohne produktspezifische Bombage Verdichtungsunterschiede über die Musterbreite beobachtet. Hierbei ist zu erwarten, dass letzteres Fehlerbild auf einer industriellen Anlage mit Walzenbombage abgestellt werden kann.

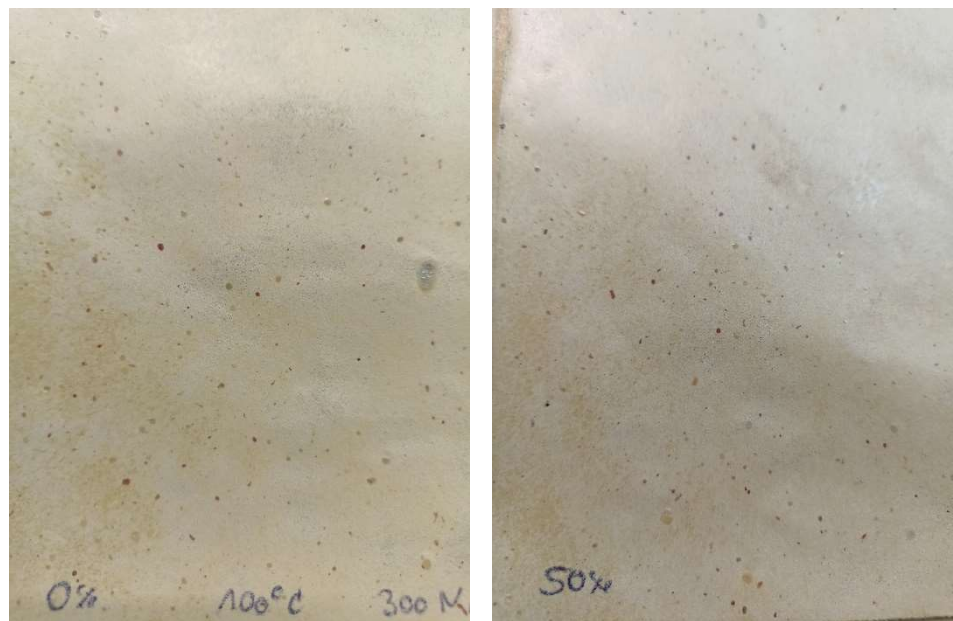


Abbildung 45: Fehlerbilder der kalandrierten Papiermuster ohne (60:40:0, links) und mit (60:20:20, rechts) Rezyklatanteil

Brandtests

Die kalandrierten Versuchspapiere 60:40:0 und 60:20:20 wurden in Anlehnung an UL94VTM beflammt. Die rezyklatfaserfreien Proben waren selbstverlöschend und glimmten nach der 2. Beflammung nur wenige Sekunden. Die Ergebnisse der Variante 60:20:20 waren nicht eindeutig. Drei der Prüfkörper verhielten sich ähnlich wie die rezyklatfaserfreie Variante, zwei der Prüfkörper entflammten. Die Testserie ist somit ungültig und erfordert einen größeren Probenumsatz um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. In einem Anschlussprojekt gilt es hier weitere Erfahrungen zu sammeln und ggf. das Brandverhalten auch anhand von LOI-Tests an den verbesserten Papieren neu zu bewerten.



Abbildung 46: Ergebnisse des UL94 VTM – Tests: Papier 60:40:0 (links) und Papier 60:20:20 (rechts).

Fazit und Ausblick

Die dielektrischen Eigenschaften des Versuchspapiers 60:20:20 (50% Rezykaltfaseranteil) sind ähnlich denen der kommerziellen Papiere. Die Dielektrizitätskonstante liegt im Bereich von 1,68 (60 Hz, 25°C). Im technischen Datenblatt von Nomex 410 (DuPont) sind bei 60 Hz für Papierstärken <100 µm Werte von 1,6 bis 1,8 angegeben. Auch für die beiden Referenzpapiere, die der PbA zur Verfügung gestellt hat, wurden Werte von 1,65 bzw. 1,67 ermittelt.

Nachteilig ist die etwas geringere thermische Stabilität des Rezykaltapiers. Hier gilt es aufzuklären, ob ein direkter Zusammenhang mit dem Rezyklatfaseranteil oder evtl. eingesetzten Prozesshilfsmitteln besteht.

10 Schlussfolgerungen

Einordnung	Im Rahmen des Forschungsprojektes ist es erstmals gelungen, kostbare Aramid-Faserstoffe aus Honeycomb-Wabenplatten zurückzugewinnen und deren Nutzung im Rahmen der Erzeugung von Rezyklat-Aramidpapieren zu demonstrieren. Im Detail wurden dabei folgende Ergebnisse erhalten:
Chemisches Recycling	<p>Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Aufschluss sowohl in einem 2-Stufen- als auch in einem 1-Stufenprozess realisiert werden kann. Vorzugsreagenzien, die die duromeren Netzwerkstrukturen der Harzbeschichtung und des Klebstoffs aufspalten, wurden identifiziert sowie Reagenzien, die in geeigneter Weise intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im harz- und klebstofffreien Papiervlies destabilisieren. Entscheidend für die Faserausbeute ist der Eintrag mechanischer Energie durch das Rührwerk sowie die Haltezeit bei Temperaturen $> 70\text{ °C}$. Eine Mehrfachverwendung des Reagenzansatzes zum Entfernen der Beschichtung ist möglich, jedoch verlängert sich die Expositionszeit mit steigendem Harzanteil in der Lösung.</p> <p>Nach den einzelnen Prozessstufen ist eine intensive Nachbehandlung erforderlich. Anhaftende Harzpartikel, Fibride sowie Reagenzrückstände müssen aus dem Faserstoff ausgewaschen werden.</p> <p>Para-aramidbasierte Waben können gegenwärtig mit dem erarbeiteten Verfahren noch unzureichend aufgeschlossen werden, da aufgrund der stärker fibrillierten Faserstruktur sich die Harzbeschichtung schwer vom Papiervlies lösen lässt. Hier gilt es die mechanisch-chemische Vorbehandlung zu verbessern. Bedingt durch die Molekularstruktur weisen para-Aramide eine höhere chemische Beständigkeit auf, was prinzipiell für das erarbeitete Verfahren interessant ist, da zu erwarten ist, dass eine Behandlung mit R4 oder R11 zu höheren Faserausbeuten mit geringer Faserlängeneinkürzung führen kann. Dies zu verifizieren bedarf jedoch weiterer Untersuchungen.</p>

Mikrowellenrecycling

Mit dem Ziel das Verfahren energieeffizient zu gestalten, wurde vergleichend das indirekte Aufheizen der Reagenzien durch Wärmeträgermedien (z.B. Thermoöle) und das direkte Aufheizen durch elektromagnetische Wellen untersucht. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass die Aufheizphase und die Haltezeit durch das Prozessieren in der Mikrowelle deutlich verkürzt werden können. Während der Projektlaufzeit wurde im Industriemikrowellenofen Hephaistos (Fa. Vötsch) ein Setup für die Solvolyseversuche aufgebaut und iterativ optimiert. Eine besondere Herausforderung war die Installation eines Rührwerkes, da Baugruppen, Anschlüsselemente etc. in mikrowelleneigneten Materialien ausgeführt werden müssen. Zudem darf die Konstruktion im elektromagnetischen Feld nicht zur Funkenbildung führen.

Im Labormaßstab und ohne Einsatz des Rührwerks konnte gezeigt werden, dass der entwickelte 1-Stufen-Ansatz in der Mikrowelle umsetzbar ist und die Prozesszeit um min. 50 % verkürzt werden kann. Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Gestaltung idealer Strömungsverhältnisse im Reaktor, die zum einen die Wärmeverteilung bei Temperaturen < Siedetemperatur begünstigen und zum anderen das Aufbrechen der Papierstruktur beschleunigen.

Fraktionierung und Faserqualität

Im Rahmen der Untersuchungen zur Aufbereitung der Solvolyseproben ist es gelungen, wirksame Methoden zu erarbeiten. Der Reinigungseffekt papiertechnologischer Fraktionierverfahren wurde hinsichtlich der Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern, der Faserlängenverteilung vor und nach der Aufbereitung und der Reduzierung der von den sich zwischen den Fasern befindlichen Harzpartikel eingenommenen Fläche beurteilt. Bei der Aufbereitung der Rezyklatfasern konnten der Anteil an kurzen Fasern und die zwischen den Fasern befindlichen Schmutzpartikel reduziert werden. Die stärksten Reduzierungen wurden mithilfe einer Brecht-Holl-Fraktionierung mit einer 0,7 mm-Lochplatte erzielt. Eine vollständige Abtrennung der kurzen Fasern und Schmutzpartikel war mit den angewendeten Methoden nicht möglich. Die Ausbeute an aufbereiteten Rezyklatfasern war typischerweise geringer als 50 %; hierbei konnten jedoch Faserlängen über 3 mm erzielt werden. Um eine ausreichende Menge an Rezyklatfasern für die Blattbildung im Labormaßstab und die Papiererzeugung im Technikumsmaßstab aufzubereiten, wurden eine Somerville-Fraktionierung mit einer 0,15 mm-Schlitzplatte bzw. eine Vibrationssiebsortierung mit einer 0,25 mm-Schlitzplatte gewählt.

Papierherzeugung Mit den aufbereiteten Aramid-Rezyklatfasern wurden Papiere im Labormaßstab mit bis zu 30% Rezyklatanteil erfolgreich erzeugt. Im Ergebnis der vorherigen Untersuchungen wurden die Rezyklatfasern zusammen mit Aramid-Fibrillen und Aramid-Kurzschnitt in einem Fibrillen-Faser-Verhältnis von 60:40 eingesetzt, um die unterschiedlichen Funktionen des Papiergefüges (Bindungsausbildung und Armierung) entsprechend abbilden zu können. Anschließend wurde die Herstellung der Aramidpapiere mit unterschiedlichem Rezyklatanteil in den Technikumsmaßstab übertragen. Die Papierherzeugung mithilfe der Versuchspapiermaschine lieferte ebenso erfolgreiche Ergebnisse, sodass in der Folge Papiere mit bis zu 20% Rezyklatanteil kontinuierlich erzeugt werden konnten. Die Papiere zeigen die typischen Grundeigenschaften, die auch von Frischmaterial bekannt sind. Eindeutige Trends zur Festigkeitsentwicklung waren nicht ableitbar.

Anwendungspotenzial Abschließend fand eine Untersuchung des Anwendungspotenzials der erzeugten Aramidpapiere statt. Dafür wurden sowohl eine Kalandrierung, das Brandverhalten wie auch die dielektrischen Eigenschaften exemplarisch untersucht.

Die erzeugten Papiere ließen sich durch Kalandrierung verdichten. Es ergab sich eine generell moderate Produktqualität, die jedoch mit zunehmendem Recyclinganteil unverändert bleibt. Mithin führten bereits die zugelieferten Referenzfibrillen zu pinhole-artigen Fehlerbildern, die durch weiterführende Experimente abzustellen sind.

Die dielektrischen Eigenschaften der kommerziellen Referenz werden dabei auch von den Versuchspapieren erreicht. Nachteilig ist die etwas geringere thermische Stabilität des Rezyklatpapiers. Hier gilt es aufzuklären, ob ein direkter Zusammenhang mit dem Rezyklatfaseranteil oder evtl. eingesetzten Prozesshilfsmitteln besteht.

Das Projekt demonstriert damit eindrucksvoll, dass von Aramidpapieren aus Rezyklatfasern ein konkurrenzfähiges Anwendungspotenzial ausgeht. Weiterführende Forschungsarbeiten können eine industrielle Nutzung in vielen Segmenten beschleunigen.

Literaturverzeichnis

- [Anders 1995] *Anders, M.; Artsch, P.; Bredereck, K. et al.*: Zur chemischen Festigung von Papier in Zusammenhang mit der Papierentsäuerung, **1995**, Online: https://www.iada-home.org/ta95_081.pdf.
- [Black 2019] *Black, S.*: Advanced materials for aircraft interiors, 2006, Im Internet: <https://www.compositesworld.com/articles/advanced-materials-for-Aircraft-interiors> [Zugriff am: 30.08.2019].
- [Blechs Schmidt 2013] *Blechs Schmidt, J.*: Taschenbuch der Papiertechnik. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2013**.
- [Chen 2017] *Chen, X.; Wang, W.; Jiao, C.*: A recycled environmental friendly flame retardant by modifying para-Aramid fiber with phosphorus acid for thermoplastic polyurethane elastomer. *In: Journal of hazardous materials* 331 (2017), S. 257-264.
- [Dabkiewicz 2016] *Dabkiewicz, I.; Marcuzzo, J.S.*; Contini, Rita de Cassia Mendonca Sales: Study of Aramid Fiber/Polychloroprene Recycling Process by Thermal Degradation. *In: Journal of Aerospace Technology and Management* 8 (2016), Heft 3, S. 373-377.
- [DuPont 2014] *DuPont*: Nomex®-Produktfamilie – verbessertes Portfolio zur Vereinfachung der Produktauswahl, **2014**, Im Internet: <http://www.dupont.de/produkte-und-dienstleistungen/electronic-electrical-materials/electrical-insulation/brands/nomex-electrical-insulation/articles/nomex-brand-transition.html> [Zugriff am: 30.08.2019].
- [DuPont 2019] *DuPont*: Nomex® 410 – bewährtes Produkt der Reihe Nomex® 400, Im Internet: <http://www.dupont.de/produkte-und-dienstleistungen/electronic-electrical-materials/electrical-insulation/brands/nomex-electrical-insulation/products/nomex-400-series.html> [Zugriff am: 30.08.2019].
- [Emmerich 2014] *Emmerich, R.; Kuppinger, J.*: Kohlenstofffasern wiedergewinnen – Welches ist der richtige Weg für das Recycling von CFK? *In: Kunststoffe* 6 (2014), S. 92-97.
- [Fraunhofer 1994] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE,: Verfahren zum Abbau von polycyanurathaltigen Materialien. Erfinder: Bauer, J., Bauer, M., Göcks, K. Anmeldung: 16. September **1994**. DE, DE000004432965C1.
- [Fraunhofer 2013] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.80686 München (DE,: Verfahren zur Wiederverwertung von recycelten

polycuanuratehaltigen Materialien in neuen polymeren Werkstoffen. Erfinder: Bauer, M., Dreyer, C, Söthje, D. Anmeldung: 16. August **2013**, EP000002885338B1.

- [Fraunhofer 2015] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80686, München, DE,: Verfahren zum Recycling benzoxazinharzhaltiger Materialien, insbesondere von benzoxazinharzhaltigen Faserverbundkunststoffen. Erfinder: Bauer, M., Dreyer, C, Söthje, D. Anmeldung: 22. Juli **2015**. DE, DE102015111939B3.
- [Fraunhofer 2016] Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80686, München, DE,: Verfahren zum Recycling von phenolharzhaltigen Materialien, insbesondere phenolharzbasierten Faserverbundkunststoffen. Erfinder: Bauer, M., Dreyer, C, Lang, J., Söthje, D. Anmeldung: 11. März **2016**. DE, DE102016104518A1.
- [GVR 2018] *Grand View Research: Aramid Fiber Market Size Share & Trends Analysis Report By Product (Para-Aramid, Meta-Aramid), By Application (Security & Protection, Frictional Materials, Optical Fibers), And Segment Forecasts 2018 - 2025 – Report Summary, 2018*, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/aramid-fiber-market> [Zugriff am: 30.08.2019].
- [Hengstermann 2016] *Hengstermann, M.: Überblick I - Standortbestimmung beim Recycling von Carbonfasern. In: Carbon Composites Magazin 2016, Jahresthema "Recycling" Heft 2016, S. 6-7.*
- [Hirn 2006] *Hirn, U.; Bauer, W.: A review of image analysis based methods to evaluate fiber properties. In: Lenzinger Berichte 86 (2006), Heft 1, S. 96-105.*
- [Keller 2019] *Sarah Keller: Jährliche Wachstumsraten für den Passagierbereich im Luftverkehr von 2017 bis 2037 nach Regionen (gemessen an Revenue-Passagier-Kilometern), 2019, Im Internet: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/165532/umfrage/wachstumsraten-fuer-den-passagier--und-cargobereich-im-luftverkehr/>.*
- [Loureiro 2016] *Loureiro, L.; Henrique Carvalho, V.; Prado Bettini, S.H.: Reuse of p-Aramid from industrial waste as reinforcement fiber in polyamide 6.6. In: Polymer Testing 56 (2016), S. 124-130.*
- [Lu 2018] *Lu, Z.; Hu, W.; Xie, F. et al.: Highly improved mechanical strength of aramid paper composite via a bridge of cellulose nanofiber. In: Cellulose 24 (2017), Heft 7, S. 2827-2835.*
- [Manoharan 2017] *Manoharan, S.; Krishna Raj, S.; Vijay, R. et al.: Development and characterization of novel fiber reinforced hybrid friction composites. In: Green Composites: Materials, Manufacturing and Engineering; Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Germany (2017), S. 69-114.*

- [Oliveux 2015] G. Oliveux, L. O. Dandy und G. A. Leeke, „Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties,“ *Progress in Materials Science*, pp. 61-99, Juli **2015**.
- [Olson 2001] J. Olson, „Fibre Length Fractionation Caused by Pulp Screening,“ *Journal of pulp and paper science*, 01. August **2001**.
- [PTS] *PTS: Interne Quelle (Herstellerinformation)*
- [Röske 2007] Röske, M, Reußmann, T., Lützendorf, R.: Nassvliese aus Hochleistungsfasern und ihr Potential für Verbundwerkstoffe, Vortrag bei 22. Hofer Vliesstofftage, **2007**.
- [Scott 1994] G. M. Scott und S. Abubakr, „Fractionation of Secondary Fiber - A Review,“ *Progress in Paper Recycling*, pp. 50-59, Mai **1994**.
- [Setzer 2017] *Setzer, A.; Dreyer, C.: REKAS- Ressourcheneffiziente Kabinenarchitektur und Services – Recycling und Reuse von Kabinenbauteilen, S. 1-105, 2017.*
- [Söthje 2015] *Söthje, D.: Recycling und reparaturfähige Duromermatrizes für Hochleistungsfaserverbundkunststoffe auf Basis der Polycynaurate, BTU Cottbus-Senftenberg, Dissertation, 2015.*
- [Söthje 2015/16] *Söthje, D.: Wiederverwertung der Kabinenverkleidung moderner Flugzeuge als Bei-spiel für chemisches Recycling duromerbasierter Faserverbundkunststoffe. In: Fraunhofer IAP Jahresb. 2015/16*
- [Tietze 2003] Tietze, W.: *Handbuch Dichtungspraxis*, Vulkan-Verlag GmbH, **2003**, https://books.google.de/books?id=zhfhuUxY7iQC&dq=Fibrillieren+von+Aramidfasern&hl=de&source=gbs_navlinks_s.
- [Trigo-López 2002] *Trigo-López, M.; García, J.M.; Ruiz, J.A.R. et al.: Aromatic Polyamides. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2002, S. 1-51.*
- [Zhang 2010] *Zhang, S.; Jiang, L.; Zhang, M. et al.: Characteristics of aramid fibre/fibrids and their properties for sheet making. In: Nordic Pulp & Paper Research Journal 25 (2010), Heft 4, S. 488-494.*
- [Zhang 2011] *Zhang, S.; Zhang, M.; Li, K.: Adhesion force between aramid fibre and aramid fibrid by AFM. In: Polymer bulletin 66 (2011), Heft 3, S. 351-362.*
- [Zhao 2010] H. Zhao und M. Zhang, „Study of Structure - Properties Relationship of Aramid Paper,“ in 2010 IEEE 11th International Conference on Computer-Aided Industrial Design & Conceptual Design 1, **2010**.
- [Zhao 2018] *Zhao, Y.; Dang, W.; Lu, Z. et al.: Fabrication of mechanically robust and*

UV-resistant aramid fiber-based composite paper by adding nano-TiO₂ and nanofibrillated cellulose. *In: Cellulose* 25 (**2018**), Heft 7, S. 3913-3925.

[Zhao 2020]

Y. Zhao, X. Li, J. Shen, C. Gao, and B. van der Bruggen, "The potential of Kevlar aramid nanofiber composite membranes," *J. Mater. Chem. A* 8, 7548–7568 (**2020**).