



Bild: PTS

Faserarmerter Füllstoff

Ein Hybridmaterial, das es in sich hat

Wie wäre es, einen Füllstoff in der Papierherstellung einzusetzen, der nicht nur die optischen Eigenschaften positiv beeinflusst, sondern sogar bei erhöhter Füllstoffzugabe in der Masse zu keinem Verlust der Festigkeit führt?

Die Firma Schaefer Kalk GmbH & Co. KG und die PTS haben es sich zusammen zur Aufgabe gemacht, ein Verfahren zur Erzeugung neuartiger PCC-MFC-Composite für die Papierherstellung zu entwickeln, welche sowohl den positiven Einfluss des Füllstoffes auf die optischen Papiereigenschaften, als auch jenen der Mikrofibrillären Cellulose auf die Festigkeitseigenschaften kombinieren sollen.

Verwendung von PCC als Papierfüllstoff

Mineralische Additive kommen schon seit vielen Jahrhunderten – angefangen im 5. Jhd. in China – bei der Papier- und Kartonherstellung zum Einsatz. Zu Beginn zur Steigerung des Papiergewichtes, heute als funktioneller Füllstoff zur Definition der Endprodukteigenschaften sind sie aus vielen Papierprodukten auch aus ökonomischen und ökologischen Gründen nicht mehr wegzudenken. [1, 2, 3, 4]

Die Papierindustrie ist mit schätzungsweise 5,8 Mt (39 % des weltweiten Verbrauchs; 2015) der größte Anwender von Präzipitiertem Calciumcarbonat (PCC).
Autoren: Dr. Christoph Nover, christoph.nover@schaeferkalk.de; Dr. Marijan Vucak, marijan.vucak@schaeferkalk.de; Birgit Lutsch, birgit.lutsch@ptspaper.de; Franziska Gebauer, franziska.gebauer@ptspaper.de; Manuela Fiedler, manuela.fiedler@ptspaper.de

Calciumcarbonat (PCC) neben anderen Industriezweigen wie bspw. der Kunststoff-, Farben-, Gummi-, Kleb- und Dichtstoffproduktion. [5] Großer Vorteil dieses Materials ist, dass es synthetisch hergestellt wird und damit die Partikelform, -größe und -größenverteilung sowie der Agglomerationsgrad (Abb. 2) je nach Einsatzzweck und spezifischen Endprodukterfordernissen flexibel angepasst werden kann. [6]

Demzufolge können durch den Einsatz von PCC die Oberflächenbeschaffenheit, das Papiergefüge sowie die Wasseraufnahme gezielt verändert und gesteuert werden. Präzipitiertes Calciumcarbonat steigert, bedingt durch seinen hohen ISO-Weißgrad von 92–97 % und Brechungsindex, den Weißgrad und die Opazität des Papiers. [2] Ausgewählte Calciumcarbonate können zudem für eine verbesserte Mikroformation (geschlossene Oberfläche) und damit nach der Kalandrierung für eine gesteigerte Glätte sorgen, was wiederum zu einer besseren Bedruckbarkeit führt. Auch wird PCC zur Beeinflussung der Brennbarkeit und Glimmfähigkeit bspw. in Zigarettenpapier eingesetzt. [7] Weiterhin können Papiere durch die Zugabe von PCC, und die damit verbundene Reduzierung der Anzahl der Wasserstoffbindungen im Gefüge, weicher und geschmeidiger gemacht werden, was besonders für formende Papierverarbeitungsschritte wichtig ist. Durch die Substitution von Faserstoff durch PCC-Füllstoff kann zudem die Wasseraufnahme reduziert und damit sowohl die Entwässerung und Trocknung als auch die Dimensionsstabilität und Flachlage – wichtige Qualitätsmerkmale für Druckpapiere – verbessert werden. Wird „strukturiertes“ PCC (bspw. skalenödrische Kristalle) bei der Blattbildung eingesetzt, kann außerdem das Blattvolumen erhöht werden. [2, 8, 9]

Ein Überblick über den sortenspezifischen Füllstoffeinsatz sowie -gehalt ist in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Papiersorte	Füllstoffeinsatz	Füllstoffgehalt in % (bezogen auf otro Blattmasse)
hf' ungestrichen Büro-/Kopier-/Briefpapier, Offset	PCC, GCC, Füllstoff-Blends, Kreide	12–28
hf' gestrichen Kunstdruckpapier (ein-/ zwei-/dreifach gestrichen)	sekundär Füllstoffe, GCC, PCC, Kreide,	40–53
hh' ungestrichen Zeitungsdruck-, SC-Papier	(kalziniertes) Kaolin, sekundär Füllstoff, GCC, PCC, Talkum, Füllstoff-Blends	24–38
hh' gestrichen Magazinpapier, Zeitschriften, Kataloge (LWC, MWC, HWC)	sekundär Füllstoff, GCC, PCC, Talkum, Kreide	30–36
Zeitungsdruckpapier aus Altpapier/Frischfasern	sekundär Füllstoff, Kreide, GCC, PCC, 2–18 kalziniertes Kaolin, amorphes Silicat, (Titandioxid), amorphes PCC	
Zigarettenpapier	PCC	ca. 30

Tab. 1: Sortenspezifischer Füllstoffeinsatz und -gehalt (2006) [2-4]

hf' – Holzfreie Papiere aus gebleichten Zellstoffen. Der Holzstoffanteil darf maximal 5 % betragen.

hh' – Holzhaltige Papiere, deren Faserstoffanteil zu mehr als 5 % aus Holzstoff besteht.

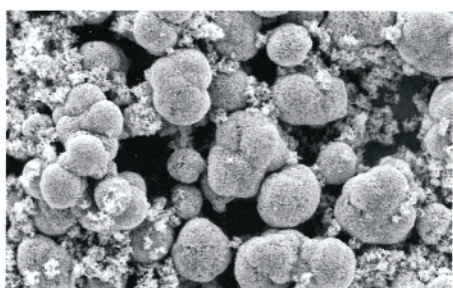
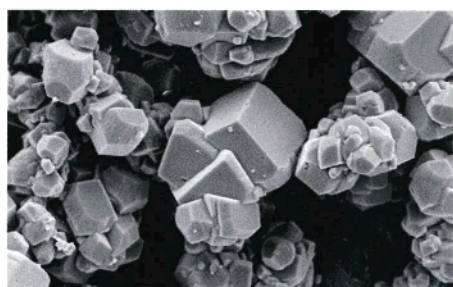
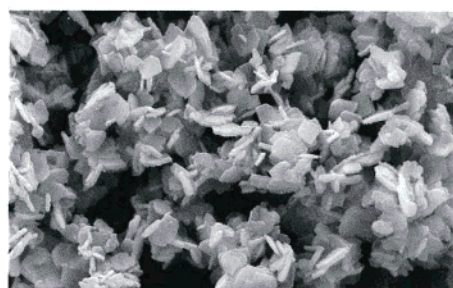
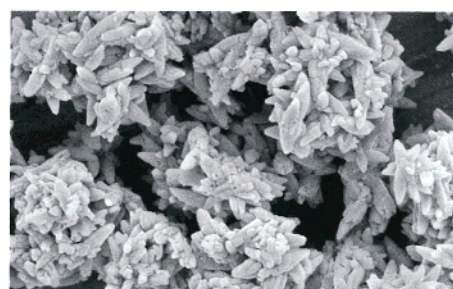
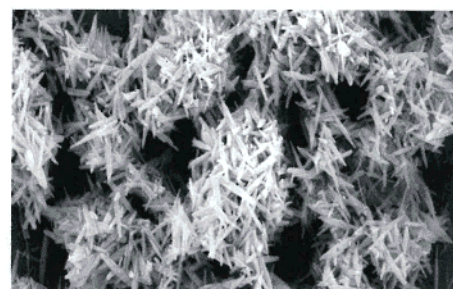
otro – ofentrocken

Das Problem beim Einsatz von Füllstoffen in Papier ist jedoch, dass deren Einsatzmengen stark begrenzt sind. Anorganische Füllstoffe wie PCC besitzen nahezu keine Bindungseigenschaften und verringern zudem, da sie sich auf den Faseroberflächen anlagern, die wirksame Ausbildung von Faser-Faser-Bindungen, sodass diese bei erhöhtem Einsatz die Produktfestigkeiten herabsetzen. Außerdem steigern sie je nach Einsatzmenge die Füllstofffracht im Kreislaufwasser sowie den Verschleiß am Papiermaschinensieb und an den Saugbehältern. Zudem können Füllstoffe zu Komplikationen bei der Weiterverarbeitung der Produkte (bspw. Stauben und Rupfen) führen. [4, 9, 10]

Der Einsatz von Füllstoffen ist folglich ein Kompromiss zwischen optimalen Papiereigenschaften, einer störungsfreien Produktion sowie möglichst geringen Produktionskosten und muss sortenspezifisch eingestellt werden.

Industrielle Herstellung von PCC

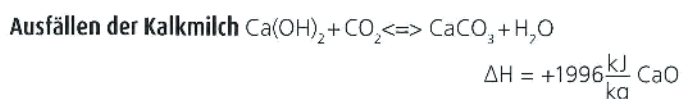
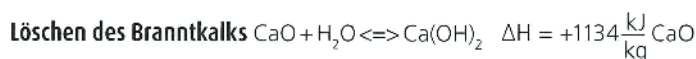
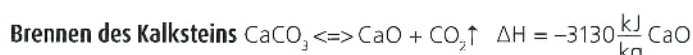
PCC kann industriell durch eine Vielzahl von Verfahren hergestellt werden. Das bedeutendste Verfahren zur Herstellung von PCC ist die Fällung mit Kohlendioxid aus Kalkmilch (siehe Gleichung 1). Hierfür wird Kalkstein benötigt, der im ersten Schritt gebrannt wird. Der dabei entstehende Branntkalk wird im zweiten Schritt mit Wasser zu Calciumhydroxid gelöst und als Suspension einem Reaktionsbehälter zugeführt. Darin wird im dritten Schritt so lange Kohlenstoffdioxid enthaltendes Gas zugegeben, bis eine quantitative Umsetzung zu Calciumcarbonat erfolgt ist. [6, 11, 12, 13]



Quelle: Schaefer Kel-GmbH & Co. KG

Abb. 2: Beispiele unterschiedlicher PCC-Kristallmorphologien

Gleichung 1: Herstellung von PCC durch die Fällung mit Kohlendioxid aus Kalkmilch [11, 12, 13]



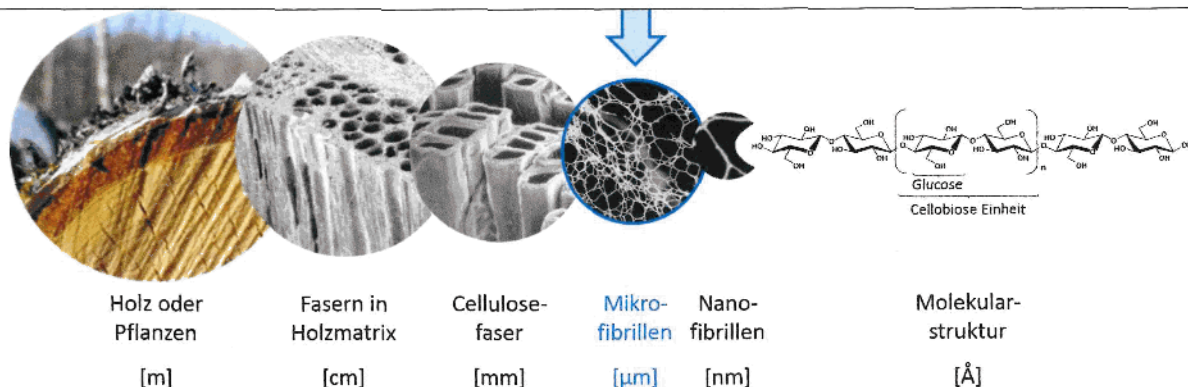


Abb. 3: Aufbau von Holz [40, 41, 42]

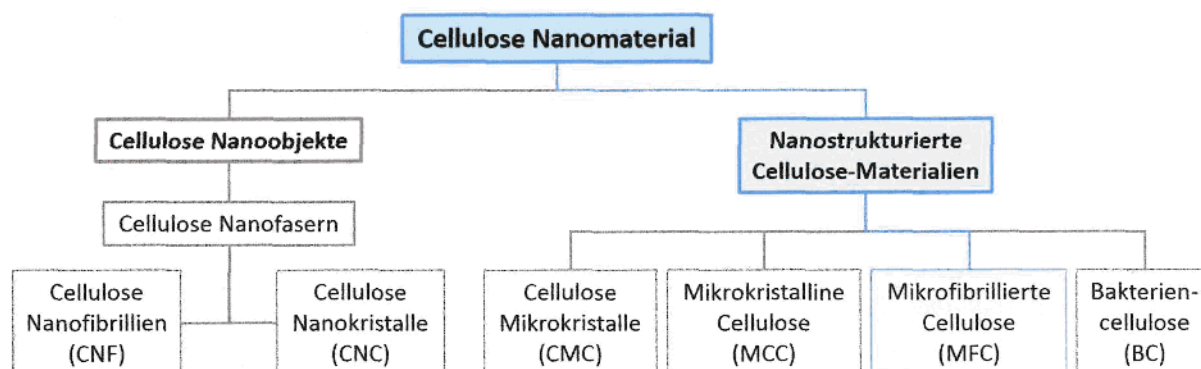


Abb. 4: Hierarchischer Zusammenhang von Cellulose Nanomaterialien (nach ISO/TS 20477:2017) [2]

Im Vergleich zu anderen PCC-Herstellungsverfahren ist es der wirtschaftlichste Prozess, der besonders in On-site-Anlagen der Papierindustrie zum Einsatz kommt. Vorteil der Fällung mit Kohlendioxid ist, dass sie hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften am besten zu steuern ist. So können durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen (bspw. Druck, Temperatur, Reaktionsgeschwindigkeit, Additive, pH-Wert, Chemikalienzusätze und -konzentrationen...) Kristallform und Kornverteilung sowie Reaktionsdauer im Kristallisationsreaktor vielfältig eingestellt werden. [1, 12, 13, 14]

Verwendung von MFC als verstärkendes Additiv in der Papierherstellung

In den Siebziger- und Anfang der Achtzigerjahre des 20. Jahrhunderts begann in den USA die Herstellung von und Forschung an mikrofibrillierter Cellulose (MFC). [15, 16, 17] So wurde der mechanische Aufschluss von Cellulose zur Erzeugung von MFC erstmals 1983 beschrieben. [15, 18] Es handelt sich dabei um Mikrofibrillen mit einem großen Längen-Durchmesser-Verhältnis, die durch die Delaminierung von Cellulosefasern entstehen (Abb. 3). [17]

Nach TAPPI (ISO/TS 20477:2017) zählt mikrofibrillierte Cellulose zu den Cellulose-Nanomaterialien, genauer gesagt zu den nanostrukturierten Cellulose-Materialien. [19] Das heißt, MFC setzt sich hauptsächlich aus Mikrofibrillen zusammen, welche wiederum aus mehreren Elementarfibrillen bestehen. Sie besitzen sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche. Die Mikrofibrillen weisen – in Abhängigkeit von Faserquelle und Aufschlussverfahren – eine Breite von 5–60 nm sowie eine Länge von einigen μm (0,1–100 μm [20]) auf. [17] Bei technisch hergestellter MFC liegt jedoch kein homogenes Fasermaterial

mit exakt spezifizierbarer Faser- bzw. Fibrillenmorphologie vor. Es ist vielmehr eine Mischung aus Nano-, Mikro- und Makrofibrillen sowie Feinstoff, bei der individuelle Mikrofibrillen die Hauptkomponente darstellen. [22, 21, 22]

Die Einsatzmöglichkeiten von MFC sind – abhängig des Aufschlussverfahrens und der damit verbundenen Abmessungen und Eigenschaften (Morphologie, Polymerisationsgrad und Kristallinität) – vielfältig. So können sie bspw. Verwendung in Lebensmitteln, Emulsions- und Dispergiermitteln, in Produkten der Medizin, Pharmazeutik und Kosmetik sowie in Hygieneprodukten z. B. als Absorptionsmittel finden. Wobei es bislang nur wenige, kommerzielle Anwendungen im großen Maßstab gibt. [17] Weiterhin können MFC-Gele zur Bildung transparenter, sehr reißfester Folien genutzt werden. Wichtigster Anwendungsbereich ist jedoch die Papier- und Kunststoffherstellung, wo sie der Verbesserung mechanischer Eigenschaften dienen. [36]

Im Bereich der Papierherstellung kann MFC – bedingt durch ihre filmbildenden Eigenschaften – als Oberflächenauftrag zur Bildung von Barrierschichten genutzt [23] oder als Trocken- und Nassfestmittel in der Papiermasse eingesetzt werden, um die Festigkeitseigenschaften zu erhöhen. Die Theorien zur Festigkeitssteigerung durch nanostrukturierte Cellulose-Materialien sind vielfältig. Durch die hohe spezifische Oberfläche und die hohe Anzahl zugänglicher Hydroxylgruppen der Mikrofibrillen wachsen die Kontaktbereiche zwischen den Fasern, sodass sich zusätzliche Faserbindungen ausbilden können. [24, 25, 26] Da MFC in Wasser eine gelartige Konsistenz aufweist, sich also Teile der Cellulose lösen und quellen, verstärkt sich zudem die gegenseitige Diffusion der Cellulosemoleküle. [27] Wird beim Trocknungsprozess

Wasser aus einer solchen gequollenen polymeren Masse entfernt, werden die beiden Oberflächen miteinander „verschweißt“. [28] Zudem bilden Mikrofibrillen, durch ihre Neigung sich flach an benachbarte Fasern auszurichten, Brücken zwischen den Fasern und verstärken damit das Fasernetzwerk. [29] So kann bspw. der Tensile-Index eines Laborblattes aus reinem, ungemahlenem BEKP (Kurzfaserzellstoff) durch die Zugabe von 5 w% MFC um 12,5 % und durch den Einsatz von 5 w% mit Stärke beschichteter, modifizierter MFC sogar um 41,7 % gesteigert werden. [30]

Herstellung und Charakterisierung von MFC

Die Erzeugung Mikrofibrillärer Cellulose läuft grundsätzlich durch eine dreistufige Prozessführung ab. Im ersten Schritt wird über die konventionelle Zellstoffmahlung die Zugänglichkeit der Faserwand erhöht, um im zweiten Schritt den hydrolytischen Abbau der amorphen Bereiche vorzunehmen. Dieser Abbau kann sowohl sauer, alkalisch-oxidativ als auch enzymatisch vonstattengehen. Die letzte Stufe dient der Auflösung der Faserwandstruktur in Fibrillen durch Energieeintrag – intensive Scherung. Aggregate wie Grinder, Homogenisatoren (Hochdruckhomogenisatoren), Mikrofluidizer und Rotor-Stator-Maschinen kommen hierbei zum Einsatz. [31] Ebenso ist es möglich (je nach Cellulosequelle) durch „Gegenkollision“ wässriger Ströme MFC herzustellen. [32] Weidmann Fiber Technology nennen zudem Methoden wie das Cryocrushing, die Hochintensitäts-Ultraschallbehandlung oder das Electrospinning. [21] Speziell die Gestaltung des dritten Prozessschrittes der MFC-Herstellung beeinflusst die Qualität des Endproduktes bezüglich fibrillärer Struktur und Reaktivität. Nachdem es sich dabei jedoch um die Stufe höchsten Energieeintrages handelt, wird versucht, diesen gezielt durch die Vorbehandlung im zweiten Prozessschritt zu senken. [24]

Durch die oben genannte Prozessführung entstehen wässrige, fibrilläre Celluloseassoziate hoher Viskosität (bspw. in Form eines pastösen Gels) [34], welche in Wasser eine gelartige Konsistenz mit scherverdünnenden (pseudoplastischen) wie thixotropen Eigenschaften aufweisen. [17, 33, 34] Die MFC-Produkte unterscheiden sich je nach Cellulosequelle und Aufschlussverfahren hauptsächlich in ihrer Morphologie, dem Durchschnittlichen Polymerisationsgrad und ihrer Kristallinität. Die gängigsten Methoden zur MFC-Charakterisierung sind folglich die Bestimmung des Durchschnittlichen Polymerisationsgrads (DP), die Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens (WRV), Mikroskopie-Aufnahmen zur Visualisierung des Faserabbaus bzw. der Fibrillierung (bspw. mittels Rasterelektronen- (REM), Transmissionselektronen- (TEM) oder Atomkraftmikroskopie (AFM)) sowie die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Messung. Da der DP des abgebauten Materials maßgeblich vom Ausgangsmaterial abhängt, wird üblicherweise die relative Reduzierung des DP in % betrachtet. So können DP-Reduzierungen von 42–73 % [33], 32 % [36] oder bis zu 63 % [37] erreicht werden. Da MFC eine sehr große spezifische Oberfläche aufweist, bestehen starke Wechselwirkungen mit Wasser, die sich in einem verschlechterten Entwässerungsverhalten – in einem steigenden WRV – äußern. Folglich ist der Grad der Fibrillierung der MFC ausschlaggebend für das WRV. [33]

Problematisch bei der MFC-Herstellung ist der enorm hohe Energiebedarf der bisher genutzten Verfahren, weshalb die wirtschaftliche Produktion und der großtechnische Einsatz des Materials bislang nicht etabliert sind.

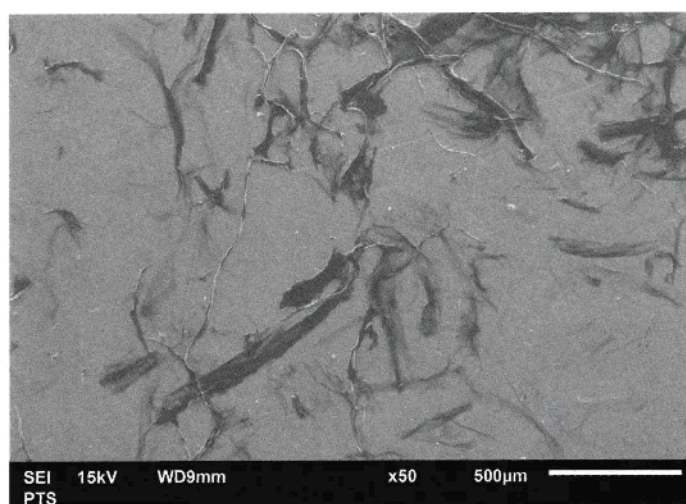
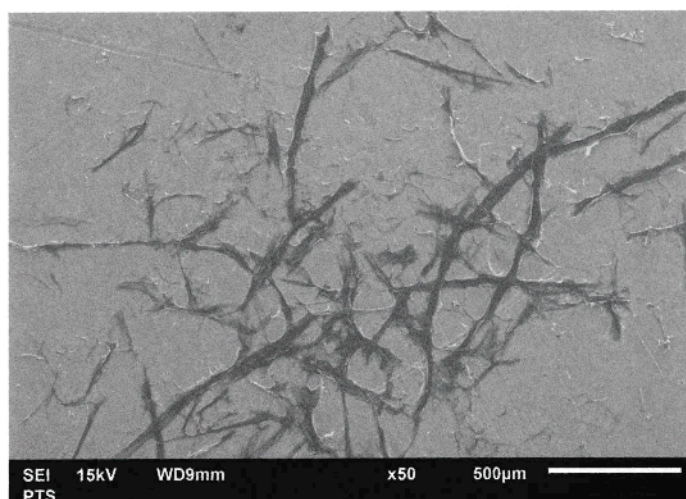
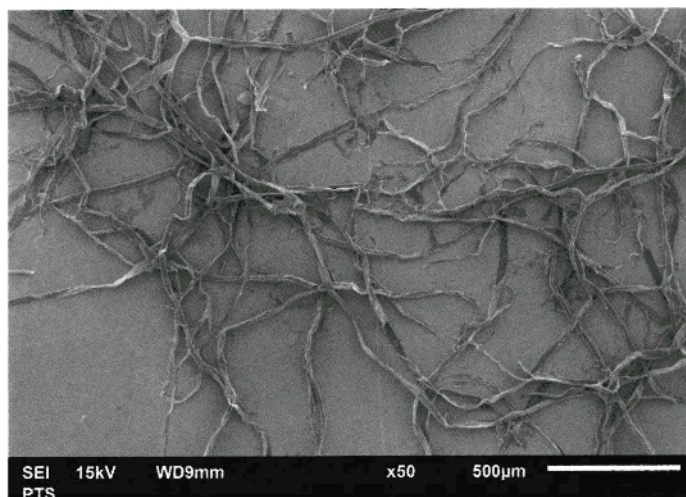


Abb. 5: REM-Aufnahmen eines Langfaserzellstoffes (oben) sowie einer daraus im Refiner (Mitte) und Extruder (unten) erzeugten MFC

Quelle: PTS

Herstellung von MFC in einem Extruder

Eine weitere, neue Möglichkeit zur Herstellung von MFC ist die Nutzung der Extrusionstechnologie [23]. Es ist möglich in Doppelschneckenextrudern, Faserstoffe bei Stoffdichten > 25 % zu behandeln. Diese Tatsache ermöglicht eine erhebliche Energie- und folglich Kostenersparnis bei der MFC-Erzeugung.

Der Haupteinsatzbereich von Extrudern liegt in der Kunststoffindustrie, aber auch in der Nahrungsmittel- und Chemischen Industrie. Hierbei werden feste, hochviskose oder pastöse Stoffe kontinuierlich dosiert, gefördert und gemischt und aus definierten Öffnungen ausgegeben. Auch das Durchführen von (chemischen) Reaktionen ist in einem Extruder möglich. Je nach Bauart wird entsprechend in Einschnecken-, Dop-

Gewindeelemente sind vorrangig für die Förderung des Extrusionsgutes zuständig, wobei bei vollständiger Füllung der Elemente unter anderem Druck aufgebaut wird. Der Druckaufbau wird generiert, wenn der im Extruder vorherrschenden Schleppströmung eine Druckströmung in entgegengesetzter Richtung überlagert. Werden zusätzlich Rückfördererelemente in die Schneckenkonfiguration eingebracht, kann der Druckaufbau und die damit verbundene Behandlungsintensität vergrößert werden. Für eine dispersive und distributive Mischwirkung werden vorrangig Knetblöcke eingesetzt. Die Mischwirkung resultiert aus der intensiven Keilströmung zwischen Knetblockflanke und Extrudergehäuse sowie aus der Strömung durch die Versatzlücke zwischen zwei Knetscheiben. Bei Knetblöcken mit einem Versatz-

Abb. 6: Prinzipielle Arbeitsweise eines Extruders [43]

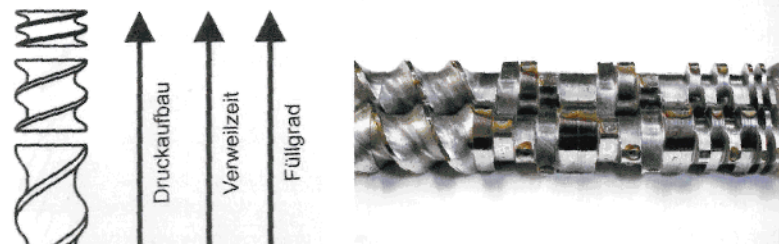
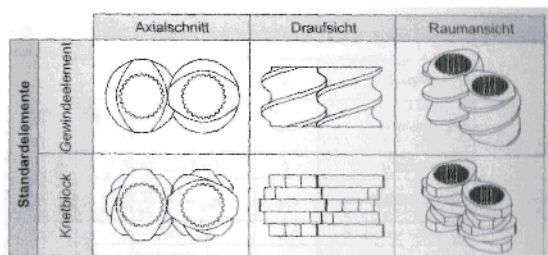
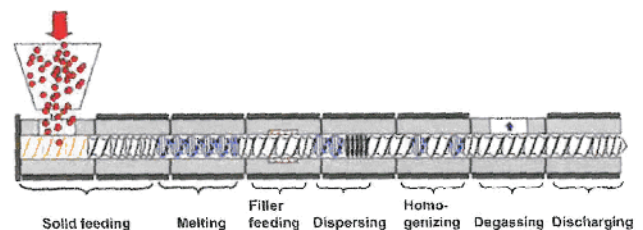


Abb. 7: Geometrie von Gewindeelementen und Knetblöcken (links), Einfluss von Steigung und Gewindeelementen (Mitte) [42] und Ausschnitt einer gleichläufigen Doppelschnecke mit Gewinde- und Knetblockelementen (rechts) (Quelle: PTS)

pelschnecken- oder Mehrschneckenextruder unterschieden, wobei für die Erzeugung von MFC ein Doppelschneckenextruder genutzt wird. Diese Bauart kann bezüglich der Laufrichtung des Schneckenpaares in gleichläufig oder gegenläufig unterschieden werden. Durch die variable Anordnung der Schneckenelemente besitzen Doppelschneckenextruder ein breiteres Einsatzspektrum als bspw. Einschneckenextruder, da die Ausprägung von Quetsch- und Scherkräften während des Extrusionsprozesses entsprechend gesteuert werden kann. Folglich ist diese Bauart für die Faserstoffbehandlung zur MFC-Herstellung geeignet [38, 39]. In der nachfolgenden Abbildung 6 ist die prinzipielle Arbeitsweise eines solchen Extruders dargestellt.

Die Intensität der Faserstoffbehandlung im Extruder kann über die Anordnung verschiedener Schneckenelemente, der Stoffdichte des Faserstoffs sowie der Temperatur und Verweilzeit im Extruder gesteuert werden. Dabei bietet die Konfiguration der Schnecken viele Möglichkeiten. Bei den Schneckenelementen kann in Förder- oder Knetelemente unterschieden werden, welche in der folgenden Abb. 7 schematisch dargestellt sind. Durch den Grad der Steigung der Fördererelemente, die Knetblockbreite, den Versatzwinkel bei Knetblöcken sowie die Förderrichtung bei Rückfördererelementen haben die einzelnen Teile der Schneckengeometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Intensität der Faserstoffbehandlung.

winkel von 90° wird der Faserstoff nicht nur gut durchmischt, sondern auch der Druckaufbau im Extruder erhöht. Dies resultiert aus der Stauwirkung der versetzten Knetblockscheiben.

Herstellung von MFC im Extruder in Gegenwart von Kalkmilch

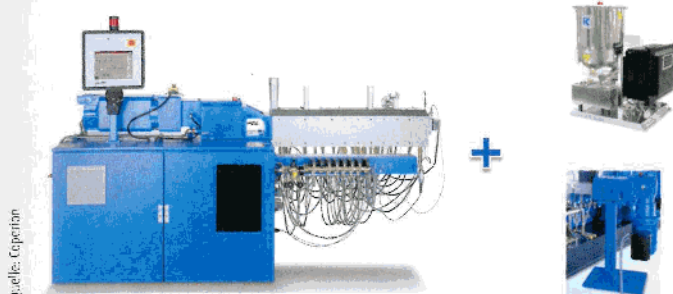
In dem Forschungsprojekt IK-MF 140082 der PTS wurde aufgezeigt, dass in einem Extruder die alkalischen Bedingungen genutzt werden können, MFC herzustellen und gleichzeitig PCC durch die Zugabe von Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Kohlendioxid (CO_2) auf die hohe spezifische Oberfläche der Nanostrukturen der Faserwand auszufällen. Durch die Anwendung dieser neuartigen PCC-Cellulose-Nanocomposite kann nachgewiesen werden, dass die Festigkeiten von Papieren erhöht sowie die Rohstoffkosten in der Produktion gesenkt werden können. Um dieses Verfahren weiter zu entwickeln, wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Schaefer Kalk weitere Versuche zur Erzeugung von Compounds aus Kalkmilch und Faserstoff im Extruder durchgeführt. Anschließend erfolgte in einem externen Kristallisations-Reaktor bei Schaefer Kalk die Fällung des PCC auf die behandelten Fasern. In den Versuchen kamen ein Langfaserzellstoff (NBSK) und eine handelsübliche Kalkmilch von Schaefer Kalk zum Einsatz. Der Faserstoff wurde für den Einsatz im Extruder zerfasert, eingedickt und ansch-

Bend über eine Bürstenmaschine für eine bessere Verarbeitbarkeit im Extruder vereinzelt. Für die Extrusion wurde ein zweiwelliger, gleichläufiger Schneckenknetzer ZSK 26 der Firma Coperion (Abb. 8) genutzt,

Steuerung &
Antrieb

Verfahrensteil
26 mm Schnecken-
durchmesser

2 x K-Tron Dosierung &
ZSB Seitenbeschickung



Quelle: Coperion

Abb. 8: ZSK 26 Mc (Fa. Coperion) zweiwelliger, gleichläufiger Schneckenknetzer



Quelle: HFS

Abb. 9: Eingesetzter Laborpulper für Referenzversuche mit Kalkmilch und Zellstoff ohne mechanischen Zellstoffabbau

wobei sich die verwendete Schnecke aus verschiedenen Gewindeelementen, Knetblockelementen 45° und 90° sowie Rückförderknetblockelementen 90° zusammensetzte.

Ziel dieser Versuchsreihe war es, den Effekt des Kalkmilch-Faser-Verhältnisses auf die Composite-Eigenschaften zu untersuchen, wobei der Hauptantrieb des Extruders konstant gehalten wurde. Die Kalkmilchkonzentration betrug dabei 10 %. Es erfolgten drei Durchgänge durch den Extruder, wobei nur im ersten Durchgang Kalkmilch dosiert wurde.

Um den Einfluss des mechanischen Faserabbaus im Extruder zu bewerten, wurde in einem Vergleichsversuch der chemische Zellstoffabbau im abgebildeten Laborpulper (Abb. 9) durchgeführt und untersucht.

Die Charakterisierung der so erzeugten Mischungen aus mikrofibrillierter Cellulose und Kalkmilch erfolgte durch die Bestimmung des Glührückstandes bei 525 °C, der Messung der Faserlänge, der Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens und mittels mikroskopischer Aufnahmen. Weiterhin wurde der Trockengehalt bei 130 °C bestimmt.

Sehr deutlich wird der Effekt der Extruder-Behandlung durch die Reduzierung der Faserlänge. Die Behandlung des Zellstoffs im Laborpulper mit 30 % Kalkmilch liefert eine Faserlänge von über 2 mm, während die Behandlung im Extruder bei gleichem Kalkmilchgehalt

Trocknen

mit **weniger Dampf**
und **mehr Flexibilität**

Thermokompressoren für Papier und Zellstoff

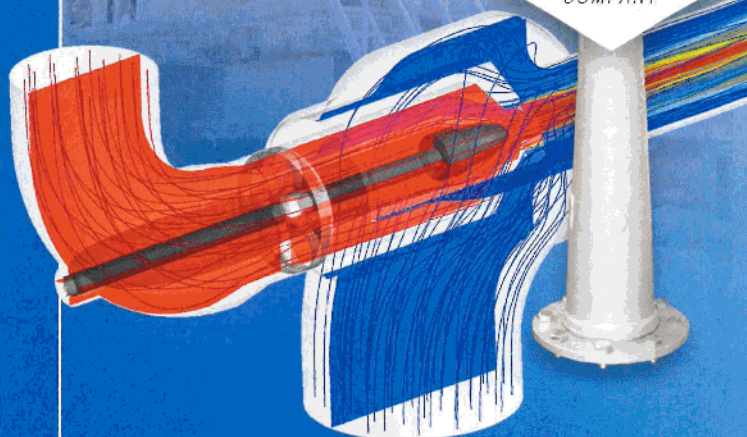
- systemangepasst
- wirtschaftlich
- individuell



Körting

HANNOVER AG

THE
EJECTOR
COMPANY



www.koerting.de

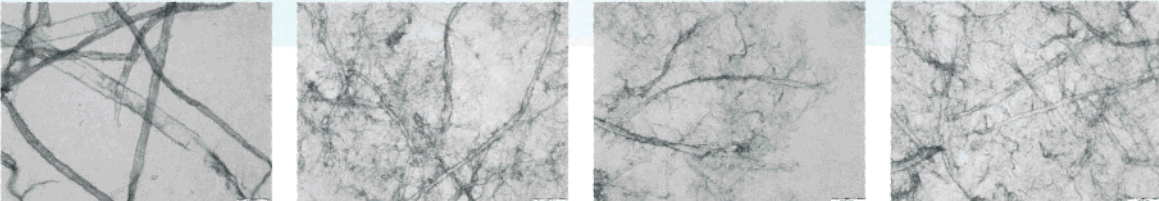
+49 511 2129-249 · st@koerting.de

zu einer Faserlänge < 0,5 mm führt. Deutlich erkennbar sind die Mikrofibrillen in den mikroskopischen Bildern bei 10-facher Vergrößerung (Tab. 2). Während nach der Laborpulper-Behandlung der Zellstoff nahezu unfibrilliert vorliegt, sind nach der Extruder-Behandlung die Fibrillen gut erkennbar. Das Vorliegen dieser Mikrofibrillen führt zu einer Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens von 1,05 g/g auf 1,66 g/g. Um diesen Effekt zu erreichen, reicht ein Kalkmilchanteil von 10 % aus. Höhere Kalkmilchgehalte in der Mischung führen zu keiner weiteren Reduktion der Faserlänge oder Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens. Über den Kalkmilchgehalt in der Mischung kann der in der anschließenden Fällung zu erzielende Calciumcarbonatgehalt des Composites gesteuert werden.

Reaktor mit Stromstörern gewählt (siehe Abbildung 10). Die Fällungen wurden mit einem 20 % CO₂-enthaltenden Gasgemisch mit Stickstoff durchgeführt. Sowohl die gewünschte Partikelform, -größe und -agglomeration als auch der Bedeckungsgrad der MFC können durch die Einstellung der Prozessparameter Temperatur, Gas-Durchflussmenge, Kalkmilchkonzentration und -menge gesteuert werden.

Die Charakterisierung der so erzeugten Composite erfolgte durch die Bestimmung des Glührückstandes und mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen (Tab. 3).

Bei der Fällung werden zwischen 63 % und 72 % des gebildeten Calciumcarbonats an das Fasermaterial gebunden und liegen somit

Versuch	1	2	3	4
Kalkmilch-Faser-Verhältnis trocken/trocken	30 : 70	10 : 90	20 : 80	30 : 70
Extruderdurchgänge	0	3	3	3
Trockengehalt 130 °C	4,2 %	3,9 %	4,0 %	4,6 %
Glührückstand 525 °C	30 %	15 %	28 %	35 %
Faserlänge	2,07 mm	0,45 mm	0,45 mm	0,49 mm
Wasserrückhaltevermögen	1,05 g/g	1,56 g/g	1,53 g/g	1,66 g/g
Mikroskopie (10 fache Vergrößerung) (Quelle: PTS)				

Tab. 2: Eigenschaften im Extruder erzeugter Faserstoff-Kalkmilch-Mischungen

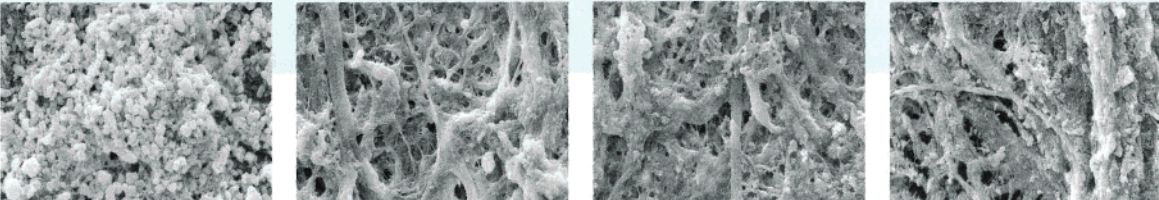
Versuch	1	2	3	4
Kalkmilch-Faser-Verhältnis trocken/trocken	30 : 70	10 : 90	20 : 80	30 : 70
Extruderdurchgänge	0	3	3	3
Glührückstand 525 °C	27 %	16 %	26 %	31 %
PCC-Ausbeute	70 %	63 %	72 %	69 %
Elektronenmikroskopie (5.000 fache Vergrößerung) (Quelle: Schaefer Kalk GmbH & Co. KG)				

Tabelle 3: Ergebnisse der Fällungen auf MFC

Herstellung der MFC-PCC-Composite durch Fällung mit CO₂

Die Fällung von Calciumcarbonat in der MFC-Suspension erfolgte bei einem Fasergehalt von 3–4 %. Aufgrund des spezifischen rheologischen Verhaltens der MFC-Suspension und der damit verbundenen Problematik das Fällgas homogen und feinst verteilt in die Suspension einzutragen, wurde für die Fällung ein intensiv gerührter

als Composite vor. Im Fall des Composites aus nicht fibrillierter Cellulose (Versuch 1) ist das Fasermaterial überwiegend von Kristallen bedeckt. Wohingegen die MFC mit vergleichbarem Calciumcarbonatgehalt (Versuch 3), die aufgrund der Mikrofibrillierung eine wesentlich größere spezifische Faser Oberfläche bietet, nur inselartig bedeckt wird. So bleibt die Faserstruktur deutlich erkennbar und zugänglich. Mit zunehmendem Calciumcarbonatgehalt

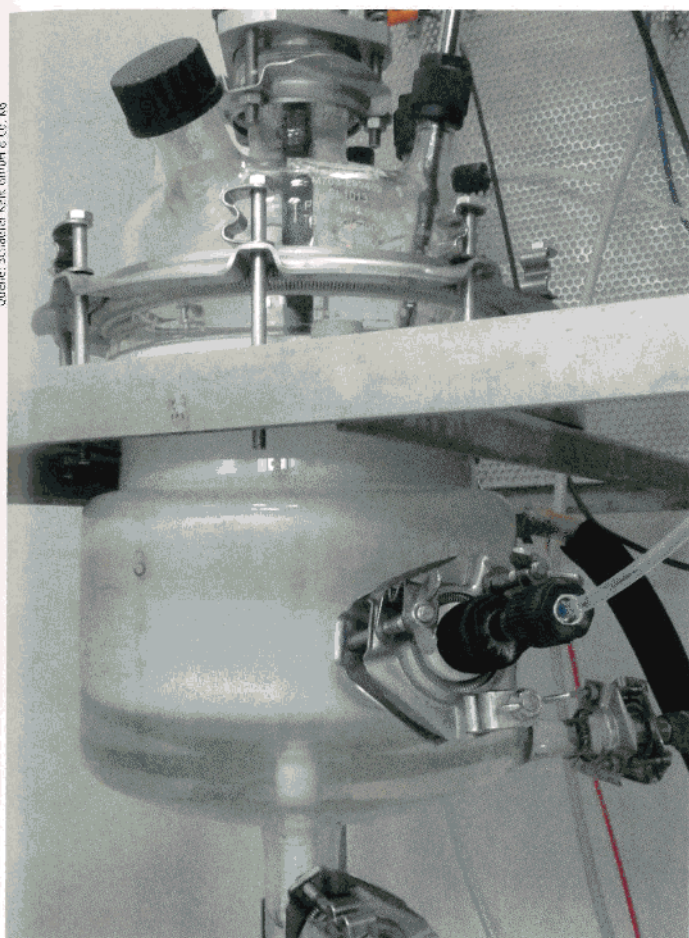


Abb. 10: Eingesetzter Fällreaktor

(Versuche 2–4) nimmt die Bedeckung der MFC erwartungsgemäß zu, wobei bei hohem Calciumcarbonatgehalt (Versuch 4) größere Kristalle erkennbar sind als bei Versuch 2 mit geringerem Calciumcarbonatgehalt. Auch bei Versuch 4 ist die Faserstruktur gut sichtbar.

Die Motivation dieser Studie war, ein Material zu erzeugen, das die Vorteile von Fasermaterial mit denen von Füllstoff in sich vereint. In Versuch 1 – ohne Extruder-Behandlung – verschwindet das Fasermaterial im Füllstoff und kann somit kaum in Wechselwirkung bspw. mit anderen Fasern treten. Das Calciumcarbonat hingegen kann seine Wirkung umfänglich entfalten. In den Versuchen mit MFC bleibt die Faserstruktur zugänglich, da die Calciumcarbonat-Kristalle oder Cluster das Fasermaterial inselartig bedecken. Der Bedeckungsgrad kann dabei über die Kalkmilchmenge gesteuert werden. Solche Composite sollten in der Lage sein, weiterhin Faser-Faser-Bindungen auszubilden als auch Weiße, Opazität und Volumen zu liefern. Die feste Anbindung des Calciumcarbonats an die Faser des Composites lässt somit gegenüber reinen Füllstoff-Faser-Mischungen eine Verbesserung von Papierfestigkeiten erwarten.

Aufgabe weiterer Arbeiten sollte es sein, den Fibrillierungsgrad sowie die Bedeckung der fibrillierten Faser mit Calciumcarbonat in geeigneter Menge, Kristallgröße und -form zu untersuchen, um Material für bekannte Papieranwendungen sowie für Aufgaben, die heute von Papier noch nicht erfüllt werden können, bereitzustellen.



HATTON

INDUSTRIE SERVICE

**FACHBETRIEB
FÜR TECHNISCHE
REINIGUNG VON
PAPIERMASCHINEN**



www.hatton-paperservice.de

Literaturhinweise

- 1 **W. Weiss.** Zeittafel zur Papiergeschichte. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig (1983)
- 2 **H. Holik** (Hrsg.). Handbook of Paper and Board. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag (2010)
- 3 **D. Hunter.** Papermaking, the History and Technique of an Ancient Craft. New York: Dover Publications (1974)
- 4 **J. Blechschmidt** (Hrsg.). Taschenbuch der Papiertechnik. München: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München (2013)
- 5 **N.N.** The Economics of Precipitated Calcium Carbonate. World: Estimated consumption of PCC by region and market, 2015, 252. London: Roskill Information Services Ltd (2016)
- 6 **N.N.** The Economics of Precipitated Calcium Carbonate. Production and processing of precipitated calcium carbonate, 6-11. London: Roskill Information Services Ltd (2008)
- 7 **C. Nover, M. Vucak, T. Fritzscheing;** Julius Glätz GmbH, Rauchwarenumhüllungsmaterial mit kontrollierten Glimmeigenschaften, EP 2 868 213 A1.
- 8 **C. Nover.** Tailormade precipitated calcium carbonates for manufacturing paper with high specific volume. München: PTS PAPER & BOARD SYMPOSIUM (2014)
- 9 **D. Zerler.** Lehrbuch der Papier- und Kartonherzeugung. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig (1987)
- 10 **T. Kuntzsch.** Gezielte Einstellung von Papiereigenschaften durch Wahl geeigneter Füllstoffkombinationen. Heidenau: PTS-Forschungsbericht IW 072042 (2009)
- 11 **D. Gysau.** Füllstoffe – Technologie des Beschichtens (2. Auflage). Hannover: Vincentz Network (2005)
- 12 **W. F. Tegethoff** (Hrsg.). Calciumcarbonat – Von der Kreidezeit ins 21. Jahrhundert. Berlin: Birkhäuser Verlag (2001)
- 13 **M. Reuß.** Beeinflussung der feinkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat (CaCO₃) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden. Köln: Dissertation der Universität zu Köln (2003)
- 14 **M. Ukrainczyk, J. Stellinga, M. Vucak, T. Neumann.** Influence of etidronic acid and tartaric acid on the growth of different calcite morphologies. Journal of Crystal Growth. Vol. 369, 21-31 (2013)
- 15 **A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg.** Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium, 37: 815-827 (1983)
- 16 **F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, K. R. Sandberg.** Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. Journal of Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium, 37: 797-813 (1983)
- 17 **D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris.** Nanocellulosen: eine neue Familie naturbasierter Materialien. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag (2011)
- 18 **A. F. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg,** Inventors; International Telephone and Telegraph Corporation, Assignee. Microfibrillated Cellulose. United States Patent US 4374702. Feb. 27, 1983
- 19 **H. Sixta** (Hrsg.). Fibers in Wood Matrix. Handbook of pulp 1, 59. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag (2006)
- 20 **R. Patt, U. Schmitt, J. Neumann, O. Kordsachia.** Vom Holz zum Papier. Physik unserer Zeit, Vol. 23, II. 3, 129-136. Wiley-VCH (1992)
- 21 **N. Peneder.** Was ist mikrofibrillierte Cellulose (MFC)? Weidmann Fiber Technology. <https://weidmannfibertechnology.com/was-ist-mfc/> (2016)
- 22 **N.N.** Nanotechnologies – Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. ISO/TS 20477:2017 (2017)
- 23 **I. Heiskanen, A. Harlin, K. Backfolk, R. Laitinen,** Inventors; Stora Enso OY, Assignee. Process for the production of microfibrillated cellulose in an extruder and microfibrillated cellulose produces according to the process. United States Patent US 8747612 B2, Jun. 10, 2014
- 24 **G. Chinga-Carrasco.** Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Research Letters 6, 417-423 (2011)
- 25 **T. Schmid.** Ermittlung von Reaktionsbedingungen zur Erzeugung von gefällten Calciumcarbonat-Cellulose-Nanocompositen in einem Extruder. Dresden: Bachelorarbeit der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden (2015)
- 26 **M. A. Hubbe, A. Ferrer, P. Tyagi, Y. Yin, C. Salas, L. Pal, O. J. Rojas.** Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review. BioResources 12(1), 2143-2233 (2017)
- 27 **M. A. Hubbe.** Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents – A Review. BioResources 1(2), 281-318 (2006)
- 28 **B. Alince, J. Porubska, T. Ven van de.** Effect of Model and Fractionated TMP on Sheet Properties. The Science of Papermaking 12th Fundamental Research Symposium, 1343-1355. September (2001)
- 29 **M. Iguchi, S. Yamanaka, A. Budhiono.** Review: Bacterial Cellulose – a masterpiece of nature's arts. Journal of Material Science 35, No. 2, 261-270 (2000)
- 30 **A. W. McKenzie.** The structure and properties of paper. Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfiber bonding. Appita 37(7), 580-583 (1984)
- 31 **E. Thode, W. L. Ingmanson.** Factors contributing to the strength of a sheet of paper. I. External specific surface and swollen specific volume. Tappi 42(1), 74-83 (1959)
- 32 **H. Nanko, J. Ohsawa.** Mechanisms of fiber bond formation. Fundamentals of Papermaking. Proc. Fundamental Res. Symp. Vol. 2, Waveney Print Services, Suffolk, 783-830 (1989)
- 33 **T. Arndt, K. Erhard, M. Fiedler, K. Petzold-Welcke, M. Kötteritzsch, T. Heinze.** Eigenschaften von nano- und fein fibrillierter Cellulose und deren Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften von Papier. PTS-Forschungsbericht IGF 15707 (2010)
- 34 **B. Kießler, T. Arndt.** Entwicklung eines Stärke-Cellulose-Verbundes zur Nutzung der Synergieeffekte bei der Papierherzeugung. PTS-Forschungsbericht IK-MF 10046
- 35 **F. Jiang, T. Kondo, Y. L. Hsieh.** Rice straw cellulose nanofibrils via aqueous counter collision and differential centrifugation and their self-assembled structures. ACS Sustainable Chem. En. 4(3), 1697-1706 (2016)
- 36 **J. Burbiel.** Nanocellulose. Europäische Sicherheit & Technik: ES & T, Vol. 63, No. 4, 70 (2014)
- 37 **M. Pääkko, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström.** Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. Biomacromolecules 8, No. 6, 1934-1941 (2007)
- 38 **M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, T. Lindström.** An environment friendly method for enzymassisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. European Polymer Journal 43, 3434-3441 (2007)
- 39 **S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano.** Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. Applied Physics A: Materials Science & Processing 89, 461-466 (2007)
- 40 **T. Zimmermann, N. Bordeanu, E. Strub.** Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. Carbohydrate Polymers 79, 1086-1093 (2010)
- 41 **F. Hensen,** (Hrsg.), **W. Knappe** (Hrsg.), **H. Potente.** Handbuch der Kunststoff-Extrusionstechnik: Grundlagen. Bd. 1. München: Carl Hanser Verlag (1989)
- 42 **K. Kohlgrüber.** Co-Rotating Twin-Screw Extruders München: Carl Hanser Verlag (2007)
- 43 **P. Heidemeyer, A. Limper** (Hrsg.). Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion: Der gleichläufige Doppelschneckenextruder. München: Carl Hanser Verlag (2013)