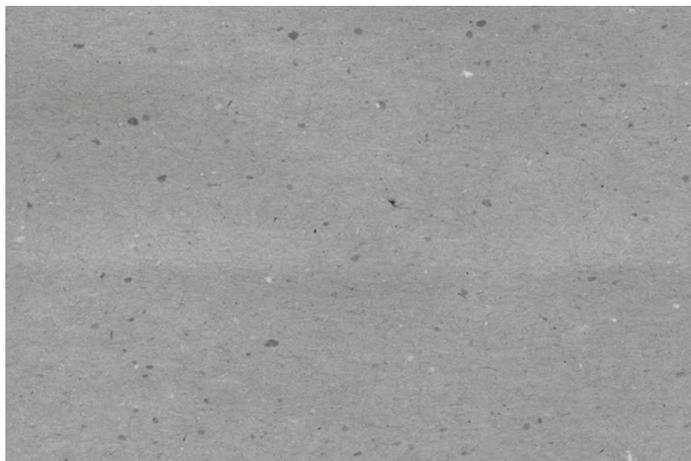


Wachs oder nicht Wachs?

Untersuchungen zum „Wachsflecken“-Phänomen bei der Produktion von Wellpappenrohpapieren



Bilder: PTS

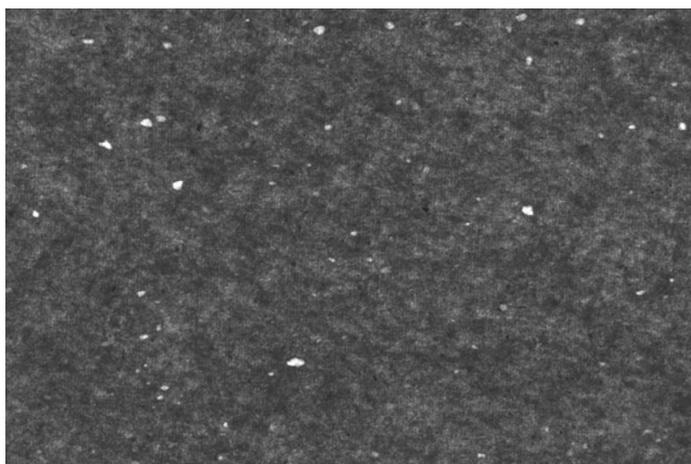


Abb. 1: Wellenstoffpapier mit Wachsflecken
(oben = visualisiert im Auflicht,
unten = transparent im Durchlicht)

Bei der Produktion von Wellpappenrohpapieren und anderen Verpackungspapieren aus Altpapier ist das Auftreten von wachsartigen Flecken im Endprodukt ein häufig vorkommendes Phänomen. Diese Flecken erscheinen als dichte Häufung von dunklen, mit bloßem Auge sichtbaren Punkten über die gesamte Papierbahnbreite verteilt und im schlimmsten Fall über den gesamten Tambour. Sie werden „Wachsflecken“ genannt, weil sie im Durchlicht transparent wirken und offensichtlich erst durch das Aufschmelzen von wachsartigen Substanzpartikeln in der Trockenpartie überhaupt sichtbar werden (Abbildung 1). Durch das Aufschmelzen und Fließen der wachsartigen Substanz werden auch bisher im Papierinneren eingelagerte punktuelle Wachsenreicherungen an der Blattoberfläche wirksam.

Die Wachsflecken treten meist plötzlich und sehr massiv auf. Obwohl die Verschmutzung oft nach ca. 2 Stunden schlagartig wieder zurückgeht, entstehen dadurch erhebliche Geldeinbußen für die Unternehmen, da das so produzierte Papier nicht oder nur als mindere Qualität verkauft werden kann. Es ist daher von großem Interesse, die Ursachen und mögliche Maßnahmen zur Bekämpfung des „Wachsflecken“-Phänomens zu finden.

In der Vergangenheit wurde die Papiertechnische Stiftung (PTS) wiederholt von verschiedenen Papierfabriken mit der Untersuchung von Wachsflecken beauftragt, wobei die stoffliche Identifizierung und die Ermittlung möglicher Quellen der wachsartigen Substanzen im Vordergrund standen. In der spektroskopischen Analyse erwiesen sich die jeweiligen Substanzen zunächst als sehr unspezifisch. Durch den Vergleich von Untersuchungsergebnissen aus den Jahren 2013 bis 2019 konnte jedoch festgestellt werden, dass es sich bei der Substanz in den Wachsflecken immer um die gleiche chemische Verbindung handelte. Diese Erkenntnis bot nun neue Ansätze zur genaueren Identifizierung und Charakterisierung der Wachsflecken-substanz und zur Feststellung von möglichen Quellen sowie der auslösenden Bedingungen für das Auftreten der Wachsflecken.

Obwohl das „Wachsflecken“-Phänomen schon lange bekannt ist und relativ viele Papierfabriken davon betroffen waren, ist es in der Literatur bisher kaum direkt beschrieben worden. Von Cao und Heise^[1] wurde das Phänomen der Wachsflecken („bleed-throughs“) 2005 dargestellt und untersucht. Die Autoren erläuterten auch detailliert die chemische Zusammensetzung von tatsächlichen Wachsen (z.B. Paraffinwachs und Bienenwachs). Dennoch wurde kein Versuch unternommen, die Substanzen in den Wachsflecken selbst,

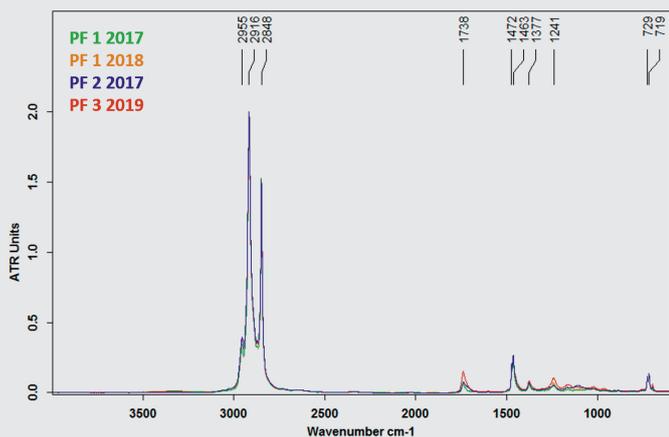


Abb. 2: IR-Spektren von extrahierten Wachsfläckensubstanzen

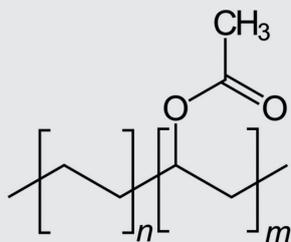


Abb. 3: Strukturformel von Ethylvinylacetat (EVA)

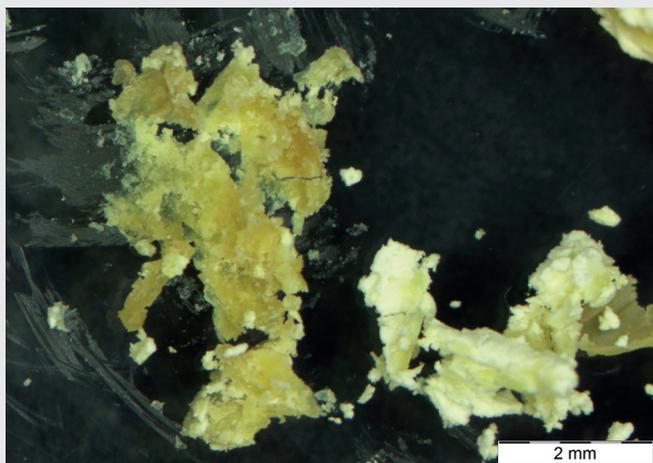


Abb. 4: Extrahierte Wachsfläckensubstanz

Tab. 1: Wesentliche Eigenschaften der Wachsfläckensubstanz

Eigenschaft	bestimmte Parameter
Substanzart	Ethylvinylacetat
VA-Anteil	7 bis 9 Masse-%
Erweichungspunkt	ca. 60 °C
mittlere Molmasse	ca. 50.000 g/mol

genauer zu charakterisieren. Weitere Veröffentlichungen beschäftigten sich mit der Rezyklierbarkeit von mit Wachsen, d.h. Paraffinwachsen, beschichteten Wellpappen und Kartons und den Möglichkeiten zur Wachsabtrennung [2,3].

Identifizierung und Charakterisierung der Wachsfläckensubstanz

Als Probenmaterial lagen Testliner- und Wellenstoffpapiere mit Wachsflerken von fünf verschiedenen Papierfabriken aus dem Zeitraum von 2013 bis 2019 vor. Die Wachsflerken hatten einen Durchmesser von bis zu 2 mm. Dadurch lassen sich die Flerken sehr leicht mit ATR-IR-Messungen analysieren (Attenuated Total Reflection-Infrared, Messfläche von ca. 2 mm). Die so gemessenen IR-Spektren der Flerken von allen Papieren waren praktisch identisch. Sie zeigen die charakteristischen IR-Banden einer langen CH₂-Kette bei 2955, 2916, 2848, 1472, 1463, 1377, 729 und 719 cm⁻¹ (Abbildung 2). Weitere Banden bei 1738 und 1241 cm⁻¹ können eindeutig einer Estergruppe, speziell einem Acetat, zugeordnet werden. Die Substanz in den Wachsflerken entspricht damit einer Ethylvinylacetat(EVA)-Verbindung (Abbildung 3).

Für die weiterführende Detailcharakterisierung der gefundenen EVA-Verbindung wurde die Substanz aus Papierproben von vier verschiedenen Papieren aus drei Papierfabriken durch Extraktion rein gewonnen. Um Kontaminationen aus dem eigentlichen Papier zu vermeiden, erfolgte die Extraktion nicht einfach am Papier, sondern die Flerken wurden mit einem Lochseisen ausgestochen. Ca. 200 mg Probe wurde in einem Gemisch aus 25 ml Hexan und 25 ml Ethanol 2 h lang unter Rückfluss extrahiert. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und das Lösungsmittel unter einem Abzug bei Raumtemperatur verdampft. In allen Fällen blieb eine gelbliche wachsartige Substanz zurück (Abbildung 4).

Die IR-Spektren dieser Substanzen zeigten ausschließlich die IR-Banden eines Ethylvinylacetats (entsprechend Abbildung 2). Aus dem Intensitätsverhältnis der CH₂-Bande bei 2916 cm⁻¹ und der Carbonyl-Ester-Bande bei 1738 cm⁻¹ lässt sich der VA-Anteil bestimmen [4]. Bei den vier extrahierten Substanzen lag der VA-Anteil zwischen 7 und 9 Masse-%. Mittels DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) wurde der Erweichungspunkt der EVA-Substanz mit ca. 60 °C ermittelt. Die Abbildung 5 zeigt exemplarisch die Aufheiz- und Abkühlkurven einer Messung mit dem Minimum bzw. Maximum bei der Erweichungstemperatur bzw. Erstarrungstemperatur.

Die mittlere Molmasse der EVA-Substanz wurde mittels Size Exclusion-Chromatography (SEC) mit ca. 50.000 g/mol bestimmt. Dies ist deutlich geringer als die durchschnittlichen Molmassen von Polyethylen oder den EVA-Verbindungen in Hotmeltklebstoffen, die bei ca. 6.000.000 g/mol liegen und erklärt die relativ geringe Erweichungstemperatur der Wachsfläckensubstanz. Die wesentlichen Eigenschaften der Wachsflerken sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Charakterisierung der Wachsflerken im Papier

Zur Aufklärung des Zustandes der Wachspartikel bzw. -substanzen im Papier wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) von ausgewählten Flerken am Papierquerschnitt angefertigt. Abbildung 6 zeigt die REM-Aufnahmen von Flerken in einem Wellenstoff und einem Testliner. In beiden Fällen ist das Papier im Bereich des Flecks sichtbar gespalten, was ganz offensichtlich auf den Einfluss der Wachssubstanz zurückzuführen ist. Im Bereich des

Flecks sind jedoch keine kompakten Partikel erkennbar, wie z.B. bei Makrostickies.

Zur weiteren Untersuchung der Verteilung der Wachsfleckensubstanz im Papier wurde am Papierquerschnitt im Bereich eines Flecks eine Raman-Imaging-Messung durchgeführt. Die Abbildung 7 zeigt das Mikroskopbild des Querschnitts. Wieder ist deutlich die Separierung der Fasern im Bereich des Flecks erkennbar. Bei der Raman-Imaging-Messung wurde eine Fläche von 30 × 20 µm um eine Faser mit einem Raman-Mikroskop abgerastert. Die Schrittweite betrug 1 µm. Dabei konnte die Wachsfleckensubstanz um die Faser und im Lumen der Faser detektiert werden. Die Verteilung Wachssubstanz ist im Raman-Bild (Abbildung 7) hellblau dargestellt. Diese Ergebnisse lassen, den Schluss zu, dass die Wachssubstanz nicht mehr als eindeutig abgegrenzte Partikel vorliegt, sondern im Bereich des Flecks zwischen und in den Fasern verteilt ist. Dies wurde vermutlich durch das bereits erwähnte Aufschmelzen in der Trockenpartie bedingt.

Mögliche Quellen und Möglichkeiten zur Bekämpfung der Wachsflecken

Als erste scheinbar offensichtliche Quelle für die Wachsfleckensubstanz wurde zunächst das Altpapier vermutet, insbesondere die EVA-Hotmelzklebstoffe, die üblicherweise zur Verklebung von Wellpappenkartons und Faltschachteln eingesetzt werden. Dem entgegen stehen jedoch der wesentlich höhere VA-Anteil in den EVA-Klebstoffkomponenten von durchschnittlich 28 Masse-% und die höhere Molmasse sowie der daraus resultierende Erweichungspunkt von über 100 °C. Auch das nur zeitweise und relativ kurze Auftreten der Wachsflecken spricht eigentlich eher gegen die EVA-Klebstoffe als permanente Quelle.

Im Folgenden wurden Parameter der EVA-Wachsfleckensubstanz mit anderen polymeren Substanzen verglichen.

	Mittlere Molmasse	Erweichungspunkt
Polyethylen(PE)-Kunststoff	6000 kg/mol	130–145 °C
EVA-Schmelzklebstoffe	ähnlich PE	140–150 °C
EVA-Wachsfleckensubstanz	51.000 g/mol	ca. 60 °C
Paraffinwachse	300 bis 600 g/mol	ca. 45 °C
Bienenwachs	ca. 700 g/mol	ca. 60 °C

Die detektierte EVA-Substanz in den Wachsflecken nimmt somit eine Zwischenstellung zwischen den polymeren Kunststoffen (z.B. PE), den EVA-Klebstoffen sowie den eigentlichen Wachsen ein. Eine Literaturrecherche erbrachte keine Hinweise dafür, dass EVA-Substanzen mit dem geringen VA-Anteil von 7 bis 9 Masse-% und der relativ geringen Molmasse von ca. 50.000 g/mol in der Produktion und in der Verarbeitung von Papier oder in anderen Bereichen in dieser Form eingesetzt werden und so in das Altpapier gelangen können.

Eine andere eventuell mögliche Quelle für das Auftreten der Wachsflecken könnten auch in das Prozesswassersystem eingebrachte Additive und Hilfsmittel sein. Entschäumer enthalten zum Teil fettsäurebasierte Verbindungen, die bei niedrigen Temperaturen agglomerieren und ausfallen können. Von anderen Systemen, u.a. in der Erdölindustrie, ist bekannt, dass oft nur geringe Temperaturgradienten ausreichen können, um ein System zum „Kippen“ zu bringen und zum plötzlichen Ausfallen von Substanzen führen [5]. Es erscheint daher zumindest möglich, dass unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. Temperaturgradienten, Scherkraftunterschiede, pH-Wert-Schocks

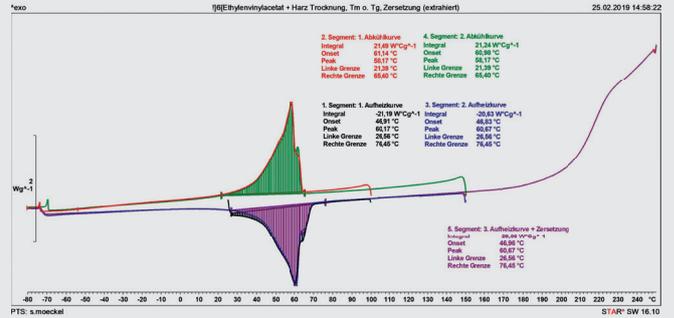


Abb. 5: Aufheiz- und Abkühlkurven einer DSC-Messung an der Wachsfleckensubstanz

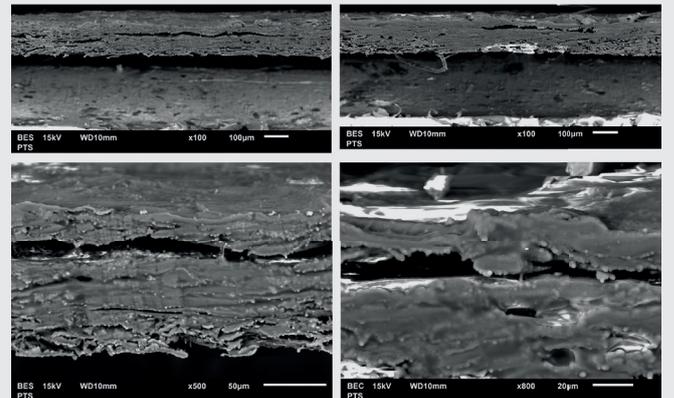


Abb. 6: REM-Aufnahmen von Papierquerschnitten im Bereich von Wachsflecken (links: Wellenstoff, rechts: Testliner)



Mikroskopbild vom Gesamtquerschnitt mit gekennzeichnetem Messbereich



Raman-Bild
 ■ Fasern
 ■ Wachssubstanz

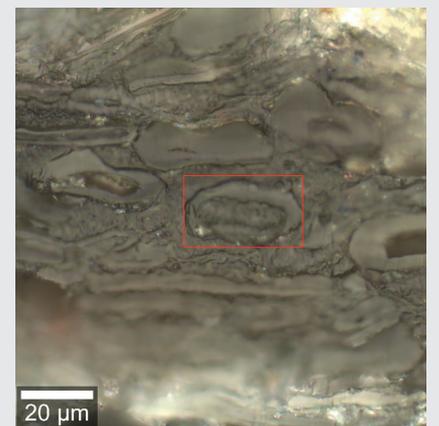


Abb. 7: Mikroskopbilder und Raman-Bild vom Papierquerschnitt im Bereich des Flecks mit gekennzeichnetem Messbereich

oder erhöhte Wasserhärten, Verbindungen aus ins Siebwasser dosierten Hilfsmitteln, wie Entschäumern, beim Verdünnen der Stoffsuspension im konstanten Teil ausflocken und somit an der Bildung von Wachsagglomeraten beteiligt sein könnten. Dieses Szenario könnte u. a. das plötzliche und massive Auftreten der Wachsflecken erklären. Ein weiterer Hinweis dafür könnte die Beobachtung von mehreren Papierfabriken sein, dass das Wachsflecken-Phänomen am häufigsten in der kalten Jahreszeit von November bis März auftrat. Bisher konnte noch kein endgültiger Beweis für die Hypothese erbracht werden, dass Prozesschemikalien und bestimmte Prozessbedingungen der Auslöser für das temporäre Auftreten der Wachsflecken sind. Dazu sind systematische anwendungsorientierte Untersuchungen, idealerweise parallel in mehreren Papierfabriken, notwendig.

Zur unmittelbaren oder präventiven Bekämpfung der Wachsflecken können Verfahren eingesetzt werden, die auch beim Einsatz von mit „richtigen“ Wachsen beschichteten Altpapierverpackungen empfohlen werden. Cao et al. haben dazu aufwendige Extraktionsverfahren entwickelt ^[6]. Galland et al. ^[2] und Fabry ^[3] empfehlen den klassischen Weg der Dispergierung und Flotation. Dabei werden die grobdispersen Wachspartikel so klein fragmentiert, dass sie in der Trockenpartie immer noch aufschmelzen, aber nicht mehr als Flecken sichtbar werden. Unerwünschte Agglomeratbildungen im konstanten Teil der Papiermaschine sind trotzdem jederzeit möglich. Bei der Herstellung von Verpackungspapieren ist eine Flotationsstufe bisher nicht Stand der Technik.

Zusammenfassung

Die Substanzart in den bei der Produktion von Wellpappenroh-papieren auftretenden sogenannten Wachsflecken konnte als Ethylvinylacetat(EVA)-Verbindung identifiziert werden. Eine mögliche Quelle für diese Substanz ist das Altpapier, jedoch höchstwahrscheinlich nicht die enthaltenen Verpackungsklebstoffe. Die detektierte EVA-Substanz kann jedoch auch in bestimmten Prozesschemikalien enthalten sein und könnte unter bestimmten Prozessbedingungen oder unvorteilhaften Dosiermengen plötzlich und massiv zur Ausfällung bzw. Flockung gebracht werden. Zur Ermittlung dieser Bedingungen sind weitere Untersuchungen notwendig, idealerweise in-situ in vom „Wachsflecken“-Phänomen betroffenen Papierfabriken.

Danksagung

Wir danken dem Institut für Polymerforschung (IPF) in Dresden für die Bestimmung der Molmasse der Wachsleckensubstanz. Weiterhin danken wir Prof. Stephan Kleemann von der Hochschule München für wichtige und hilfreiche Hinweise zur Frage der möglichen prozessbedingten Ursachen für das Auftreten der Wachsflecken.

Literaturhinweise

- 1 B. Cao and O. Heise, Analyzing contaminants in OCC: Wax or not wax?, Pulp & Paper Canada 106 (4) (2005) 41-46
- 2 G. Galland et al., Recycling of waxed papers and boards, Revue ATIP 51(4-5) (1997) 185-192
- 3 B. Fabry, Dispersing in Recycling and Deinking Lines, 12th ATC Deinking Course, CTP, June 2015
- 4 E. Kim et al., Comparison of Vinyl Acetate Contents of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Analyzed by IR, NMR and TGA, Elastomers and Composites 50(1) (2015) 18-23
- 5 B. Wei, Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier, J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 5 (2015) 391-401
- 6 Cao et al., System for Removing Bleed-Throughs from old Corrugated Container Fiber Pulp, US 6425982 B1, 2002