

M. Zahel, F. Lull, M. Panzner:

ENTWICKLUNG VERFAHRENSTECHNISCHER GRUNDLAGEN ZUM SCHMELZEN VON PAPIER-WERKSTOFFEN UNTER AUSNUTZUNG VON LASERSTRAHLUNG AM BEISPIEL EINES BINDEMITTELFREIEN FÜGEPROZESSES

(Papier-Laserschmelzen)

PTS-Forschungsbericht

März 2021

Papiertechnische Stiftung (PTS)

Pirnaer Straße 37

01809 Heidenau

www.ptspaper.de

Ansprechpartner:

Dr. Martin Zahel

Tel. (03529) 551-674

martin.zahel@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS

Pirnaer Straße 37

01809 Heidenau

Florian Lull

Tel. (0351) 83391-3848

florian.lull@iws.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und
Strahltechnik

Winterbergstraße 28

01277 Dresden

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Das Forschungsvorhaben IGF 20487 BR der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für die Probenbereitstellung und für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.



Industrielle
Gemeinschaftsforschung

ENTWICKLUNG VERFAHRENSTECHNISCHER GRUNDLAGEN ZUM SCHMELZEN VON PAPIER-WERKSTOFFEN UNTER AUSNUTZUNG VON LASERSTRAHLUNG AM BEISPIEL EINES BINDEMITELFREIEN FÜGEPROZESSES

M. Zahel, F. Lull, M. Panzner

Inhalt

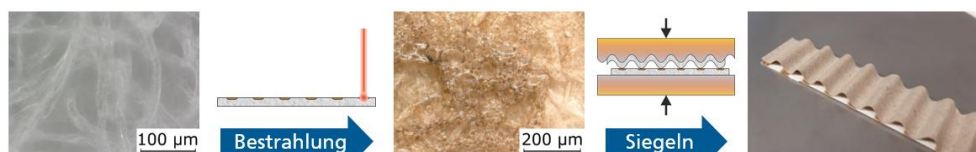
1	Zusammenfassung	2
2	Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung	5
3	Forschungsziel	12
4	Material und Methoden	13
5	Untersuchungen zur Wechselwirkung von Papieren mit Laserstrahlung	21
5.1	Grundlagenuntersuchungen	21
5.2	Kombination von Druck und Laserstrahlung	32
5.3	Additivierte Papiere	36
6	Entwicklung eines Fügeverfahrens	39
6.1	Konzeptionierung eines zweistufigen Fügeprozesses	40
6.2	Untersuchungen zur Fügung	41
7	Verfahrensoptimierung und Demonstration	48
8	Schlussfolgerungen	52
9	Durchführende Forschungsstelle	53

1 Zusammenfassung

Zielstellung

Das geplante Forschungsvorhaben zielte auf die Möglichkeit ab, erstmalig klassische Papierwerkstoffe im Rahmen eines Verarbeitungsverfahrens aufzuschmelzen. Diese bisher nicht möglich gewesene Phasenumwandlung der Papierhauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin sollte durch die Nutzung von Laserstrahlung nun realisiert werden. Dabei stand das Verständnis der physikochemischen Vorgänge und deren Auswirkungen auf die werkstoffliche Ebene genauso im Vordergrund der Untersuchungen wie die Erarbeitung von Konzepten zur Umsetzung in einem Verarbeitungsprozess. Das Vorhaben grenzt sich damit jedoch scharf von einer reinen Verfahrensentwicklung ab, welche auf bekannten und verstandenen Vorgängen aufbaut.

Verfahrensschema



Überblick wesentlicher Ergebnisse

Wechselwirkung von Papieren mit CO-Laserstrahlung

Im Rahmen des durchgeführten Forschungsprojektes konnte die Wechselwirkung von Papierwerkstoffen mit Laserstrahlung untersucht werden. Bei der Bestrahlung von Papierproben (Linters-, Sulfat-, Sulfit- und CTMP-Substrat) mit CO-Laserstrahlung der Wellenlänge $5,6\ \mu\text{m}$ wurden zwei fluenzabhängige Wechselwirkungsregime nachgewiesen. Bei niedrigen Fluenzen wird ab einer materialspezifischen Schwellfluenz eine Bräunung des Papiers hervorgerufen. Mit weiterer Erhöhung der Energiedichte setzt Abtrag ein. Nach der Wechselwirkung sind homogene Ansammlungen schmelzartiger Rückstände in Form von Blasen mit einigen $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser vorzufinden. Diese deuten auf die Koexistenz von gasförmigen und flüssigen Substanzen hin. Mittels der IR-Spektroskopie wurde eine Abnahme von Peakintensitäten im Bereich zwischen $800\ \text{cm}^{-1}$ und $1600\ \text{cm}^{-1}$ nachgewiesen. Für sich genommen spricht dieses Verhalten für eine Umwandlung zur Cellulose II-Konfiguration, welche nach einem Schmelzen und Erstarren der Cellulose vorliegen könnte. Die Rückkehr dieser Banden nach der Extraktion von wasserlöslichen Produkten deutet jedoch auf eine Zersetzung in kurzkettige Zuckermoleküle ohne geordnetes Bindungsnetzwerk hin. Mittels der Hochgeschwindigkeitsvideografie wurde die Existenz einer flüssigen Phase mit vier charakteristischen Zeitbereichen während der Blitzpyrolyse von Cellulose infolge Laserbestrahlung nachgewiesen. Ein hochdynamisches Sieden durch die Koexistenz flüssiger und gasförmiger Pyrolyseprodukte ist zu beobachten. Die resonante Anregung von Molekülschwingungen durch Bestrahlung mit Laserstrahlung der Wellenlängen $3\ \mu\text{m}$ und $3,4\ \mu\text{m}$ weist ebenfalls einige visuelle Indizien eines Schmelzens auf. Eine spektroskopische

Untersuchung wurde durch die geringe Strukturgröße verhindert. Zusammenfassend wurden keine eindeutigen Hinweise auf ein Schmelzen von Cellulose durch Laserbestrahlung gefunden. Der beobachtete flüssige Zwischenzustand ist Folge der thermischen Zersetzung der Cellulosemoleküle und ist nicht dauerhaft vorhanden. Hinsichtlich der Eignung für einen Fügeprozess ist dies nach wie vor von Interesse. Das Verbinden zweier Substrate durch eine schmelzförmige Substanz bestehend aus kurzkettigen Molekülen ähnelt jedoch aus verfahrenstechnischer Sicht eher dem Kleben als dem Schweißen.

Fügen von bestrahlten Papieren

Im Rahmen des Projektes konnte erstmalig die stoffschlüssige Fügung von Papieren ohne den Zusatz von Bindemitteln realisiert werden. Dies war möglich durch den ausschließlichen Einsatz von Laserstrahlung, Druck und Wärme. Die erzielbaren Festigkeiten liegen im Bereich 1-3 N/15mm und damit im Range von soft-peel-Siegelnähten und variieren in Abhängigkeit der eingesetzten Faserstoffe und zugesetzten Additive. So konnte durch Trocken- und Nassfestmittel eine zusätzliche Steigerung der Siegelfestigkeiten beobachtet werden, wohingegen der Einsatz von Füllstoffen eine negative Auswirkung auf die Siegelnahtfestigkeit zeigt. Das untersuchte Versagensverhalten zeigt zwei Ausprägungen. So versagen die Fügestellen entweder im Papiergefüge selbst oder tatsächlich in der Fügestelle. Die Nutzung eines Substrates mit guter interner Gefügefestigkeit ist vorteilhaft.

Resümee

Das Projekt brachte einen deutlichen Erkenntnisgewinn zur Bestrahlung von Papieren mit CO-Lasern und zum bindemittelfreien Fügen von Papieren. Hierbei konnten relevante Material- und Prozessparameter identifiziert werden, welche direkt von KMU zur Optimierung eigener Problemstellungen genutzt werden können. Die Projektergebnisse ermöglichen so die Herstellung von bindemittelfrei gefügten Materialien zum Einsatz etwa in Packmitteln.

Die im Projekt erzielten Ergebnisse können als Basis für eine weiterführende Forschungsarbeit Laserbehandlung von Papieren genutzt werden.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben IGF 20487 BR der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 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 der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Verpackungen aus Papier als deutscher Wachstumsmarkt

In der Vergangenheit wurden Verpackungen hauptsächlich genutzt, um Produkte während Transport, Lagerung und Verkauf zu schützen. Inzwischen haben sie sich allerdings durch ihre Werbe- und Identifikationswirkung zu einem wesentlichen Bestandteil des Produktes selbst entwickelt. [Touchpoint 2015, Gutjahr 2011] Gerade hinsichtlich Carbon-Footprint, der Verknappung fossiler Rohstoffe und einer zunehmenden Anhäufung von Abfällen in der Umwelt, wie die Verschmutzung von Ozeanen durch Packmaterialien aus Kunststoffen, [Ivleva 2017, Wagner 2018] erfüllen Papiere und naturfaserbasierte Packlösungen – auch aus Kundensicht – den Wunsch nach Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit sehr gut. [Pointlogic, 2012, Beutner 2012] Dies zeigt sich auch im stetig wachsenden Papierverpackungsmarkt in Deutschland.

Papiere und Kartone sind allerdings mit Ausnahme von Fasergussteilen Flachformgüter mit einer vergleichsweise schlechten 3D-Umformbarkeit [Östlund 2017, Vishtal 2015] und müssen daher industriell bereits zur Erzeugung einer Vielzahl von mehrdimensionalen Packmitteln gefügt werden. Hier haben sie einen entscheidenden Nachteil gegenüber Kunststoffen. Beispielhaft zu nennen sind Faltschachteln, Wellpappe, Wickelhülsen, Säcke oder Umschläge.

Kleben als Papierfügeverfahren

In einigen Sonderanwendungen, in denen Klebstoffe nicht zulässig sind, werden Papiere kraft- und formschlüssig durch Prägen oder Rändeln gefügt (z.B: Kaffee- filter oder Hygienepapiere.) Die erzielbaren Festigkeiten sind jedoch gering. Höhere Festigkeiten werden durch den Zusatz von schwer rezyklierbaren Synthesefasern und anschließendes thermisches Siegeln realisiert (z.B: Kaffeepads oder Teebeutel).

In den weitaus meisten Anwendungen aber werden verschiedene Klebeverfahren eingesetzt. Je nach Anwendung kommen so beispielsweise Stärkekleber, Hotmelts oder Dispersionsklebstoffe zum Einsatz. Vor dem Hintergrund steigender Altpapiereinsatzquoten und zunehmender Schließung von Wasserkreisläufen ergeben sich jedoch mit dem Einsatz von Klebstoffen erhebliche Nachteile – besonders im Recycling:

- Stickies (ca. 0,5 % Klebstoffe im Altpapier enthalten; besonders Hotmelts und Dispersionsklebstoffe): Diese führen zu Ablagerungen an Maschinenteilen und Löchern sowie Schmutzpunkten in Papieren und verursachen so Stillstandszeiten der Papiermaschine und vermehrte Ausschussbildung. Eine Abtrennung größerer ist zu etwa 70-95% technologisch möglich. Mikrostickies jedoch müssen oft durch verstärkten Einsatz von Prozesschemikalien passiviert und am Faserstoff fixiert werden. Dies gelingt in der Regel nur unvollständig. [Delagoutte 2015, Hamann 2015]
- Eintrag organischer Komponenten ins Prozesswasser über das Altpapier (besonders durch Stärkeklebstoffe): Die durch Mikroorganismen gebildeten Ausscheidungsprodukte führen zu Geruchsproblemen und setzen – wenn auf den Einsatz von korrosiven Bioziden verzichtet wird – so die Produktqualität herab und beeinträchtigen das komplette Produktionsumfeld. [Jung 2010]

-
- Eintrag von niedermolekularen Mineralölkomponenten (besonders durch Dispersionsklebstoffe und Hotmelts: Diese Stoffe weisen ein erhebliches Migrationspotential in Lebensmittel auf und werden daher zunehmend kritisch eingestuft. Man begegnet diesem Problem in der Industrie mit funktionellen Barrieren, welche jedoch Zusatzkosten verursachen. Eine vollständige Substitution von mineralischen Kohlenwasserstoffen in Klebstoffen ist kurzfristig kaum realisierbar. [TKVP 2017, Kersten 2018]
 - Klebstoffe haben einen wesentlichen Anteil an den Gesamtproduktionskosten von Verpackungen. Für Wellpappeboxen belaufen sich diese auf etwa 3 %. In Faltschachteln sind es 1,5-2,0 € auf 10.000 Verpackungen. [Römer 2012, Brandt 2012]

Aus den genannten Gründen liegt der Fokus entlang der gesamten Wertschöpfungskette Papier auf der Reduzierung von Hilfsstoffen oder anderen papierfremden Bestandteilen, sofern sie nicht zwingend erforderlich sind. Hier setzt das geplante Forschungsvorhaben an. Es beschäftigt sich mit dem Aufbau einer Basistechnologie zur erstmaligen Möglichkeit, Papierwerkstoffe aufzuschmelzen und damit bindemittelfrei stoffschlüssig zu fügen. Hierfür soll gezielt Lasertechnologie zum Einsatz kommen.

Fügeverfahren allgemein

Unter „Fügen“ versteht man allgemein das langfristige Verbinden mehrerer Werkstücke. Fügen ist nach DIN 8580 als eigene Fertigungshauptgruppe definiert. Eine Untergruppe hiervon ist nach DIN 8593 das Schweißen. Definitionsgemäß werden Fügepartner mit ähnlichem Schmelzbereich hier unter Wärme und/oder Druck warmformbar bis partiell flüssig gemacht und anschließend zusammengeführt und fixiert. Nach dem Fügevorgang entsteht z.B. durch Abkühlen eine feste Verbindung. Dabei beschreibt Schweißen eine Fügeverbindung des Gesamtmaterials, während beim Sonderfall des Siegelns lediglich fügbare Schichten auf nicht fügbaren Trägermaterialien (z.B. Papier) verschweißt werden. Die zugrundeliegenden Mechanismen, die lediglich in der Grenzschicht ablaufen, sind jedoch identisch.

Der Fügevorgang des Klebens grenzt sich vom Schweißen durch die Anwesenheit eines Klebstoffes ab, welcher die Fügepartner durch kohäsive und adhäsive Kräfte stoffschlüssig verbindet. [Blechschmidt 2013]

Konventionelle geeignete Fugematerialien sind thermoplastische Kunststoffe, Metalle oder Glas. Diese werden in der Regel über Eintrag thermischer Energie in einen Fließzustand überführt und im Rahmen einer Wiederverfestigung bei Temperaturabsenkung gefügt. Auf diese Weise sind Schweißvorgänge in der industriellen Praxis bei der Herstellung mannigfaltiger Komponenten oder Produkte weit verbreitet. Der Energieeintrag kann hierbei durch verschiedene Formen wie Ultraschall, Aufheizung, Vibration, Reibung, Solvatisierung oder andere erfolgen. [Grewell 2007]

Schweißen von Kunststoffen

Beispielhaft soll (aufgrund der strukturellen Nähe zu Papierkomponenten) auf die Vorgänge während des thermischen Schweißens von thermoplastischen Kunststoffen näher eingegangen werden. Betrachtet man nun also einen Schweißvorgang zwischen zwei Kunststofflagen, müssen für eine belastbare Verbindung zwei Anforderungen erfüllt sein:

1. *Einstellung eines Fließzustandes*: Generell können durch Schweißen sowohl amorphe als auch teilkristalline Polymere verarbeitet werden. Hierbei werden entweder die kristallinen Bereiche geschmolzen oder aber amorphe Bereiche weit genug über ihren Glasübergang erhitzt, sodass die resultierende Viskosität entsprechend niedrig ist. [Klein 2012]
2. *Ausbildung neuer kohäsiver Kräfte*: Die nun beweglichen Molekülketten müssen in so engen Kontakt gebracht werden, dass sich zunächst van-der-Waals-Wechselwirkungen (Wetting) und anschließend neue Verschlaufungen (Reptation) ausbilden können. [Stehling 1994, De Gennes 1971] Die dafür nötige Zeit (Reptationszeit) kann durch Wärmeeintrag oder mechanische Spannungen beschleunigt werden. Sie ist weiterhin abhängig von der strukturellen Kompatibilität der beiden Fügepartner und deren Molmassen.

Die mechanistischen Schritte sind am Beispiel eines teilkristallinen Polymers vereinfacht in Abb.1 dargestellt:

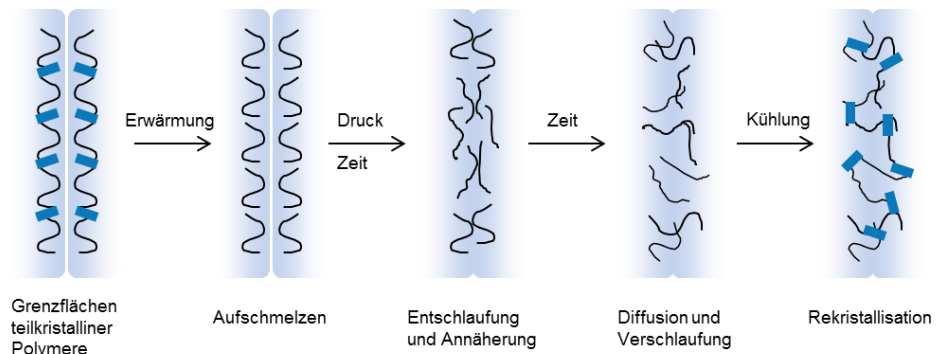


Abb. 1: Molekulare Prozesse beim Schweißen von Kunststoffen [nach Stehling 1994]

Schweißen von Papieren

Schweißverfahren sind in Ermangelung eines thermoplastischen Materialverhaltens von Cellulose, Hemicellulosen oder Lignin [Klemm 2005, Hon 1991] nicht etabliert. Jüngere Forschungsarbeiten zeigen jedoch Ansätze, in denen durch mechanischen Energieeintrag (z.B. Ultraschall) eine kraft- und formschlüssige Verbindung von Zellstofffasern an der Fügestelle (ähnlich einem Prägevorgang) erreicht wird. [Hielscher 2006]

Wenn die Hauptkomponenten von Papieren wie Cellulose, Hemicellulose oder Lignin (vorrangig Cellulose) nun für eine tatsächliche Schweißverbindung genutzt werden sollten, müsste einerseits ein Fließzustand im Material generiert werden und andererseits eine intermolekulare Diffusion der Makromoleküle der Fügepartner gewährleistet werden.

Native Pflanzencellulose weist je nach Spezies Molmassen im Bereich von

50.000-1.600.000 auf. [Klemm 2005] Damit liegt sie im Bereich der meisten synthetischen Gebrauchskunststoffe. Die molekulare Struktur zeigt jedoch Eigenheiten, die dafür Sorge tragen, dass Cellulose thermisch nicht geschmolzen werden kann. [Hon 1991] Das sind vorrangig eine Vielzahl von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung mit chemisch vergleichsweise labilen Acetalfunktionen in der Primärstruktur. Theoretische Berechnungen nach liegt demnach ein Glasübergang bei etwa 230-300 °C [Sandermann 1963, Birkinshaw 1993] und ein Schmelzpunkt von Cellulose bei etwa 450 °C [Back 1973] während jedoch bereits bei 230 °C chemische Umwandlungen stattfinden, die zusammengefasst als Zersetzung bezeichnet werden. [Domansky 1962]

Die Homogenisierung von Cellulose ist über mannigfaltige Lösungsmittelsysteme wie NMMO, NaOH-Harnstoff, oder ionische Flüssigkeiten zu realisieren, [Kostag 2018] die aber infolge ihrer stets stark polaren Natur extrem hohe Siedepunkte aufweisen und daher aus einer Celluloselösung nur über aufwendige Waschprozesse abgetrennt werden können. Für Verarbeitungsverfahren sind diese Systeme daher nicht anwendbar. Allerdings sind verschiedene Ansätze vorhanden, dieses Problem gänzlich zu umgehen:

Schmelzen von Cellulose via Wasserstoffbrückenspaltung

Durch die gleichzeitige Wirkung einer Scherkraft und CO₂-Laserstrahlung ist Schroeter das Schmelzen von Papier in cm²-Bereichen gelungen. [Schroeter 2005] Hierbei wurde die nötige Wellenlänge des Lasers rechnerisch von der Bindungsdissoziationsenergie der Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose abgeleitet.

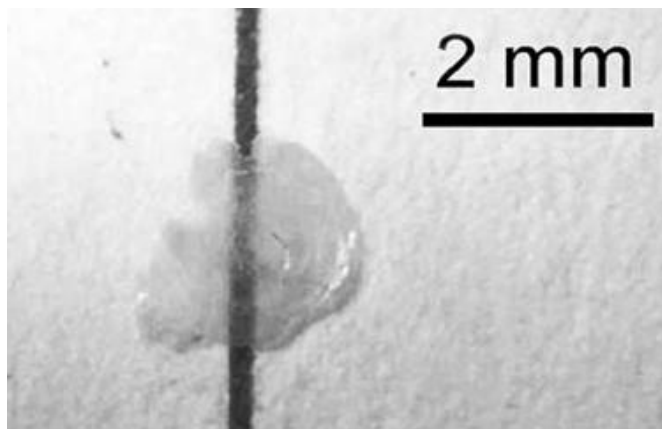


Abb. 1 Gebildeter Celluloseschmelze-Probekörper

Zum Aufbrechen einer solchen Bindung sind Photonenenergien erforderlich, die einer Wellenlänge von ca. 6-8 µm entsprechen. Die Möglichkeit, hier mit CO₂-Laser zu schmelzen (Wellenlänge von 10,6 µm und somit eine theoretisch zu geringe Photonenenergie) ergab sich dadurch, dass durch den zusätzlichen mechanischen Stress Wasserstoffbrücken geweitet und die Bindungsenergie in der Folge abgesenkt werden konnte. Die erzeugte Schmelze unterscheidet sich von unbearbeitetem Papier vor allem durch ihre optische Transparenz und das Fehlen von Fasergrenzen. (Abb. 1) Die Erhaltung der chemischen Struktur wurde spektroskopisch nachgewiesen und folgt demnach mechanistisch Abb. 2. Eine erfolgreiche Reproduktion der Versuche wurde am ARC Seibersdorf

realisiert. [Seibersdorf 2009]

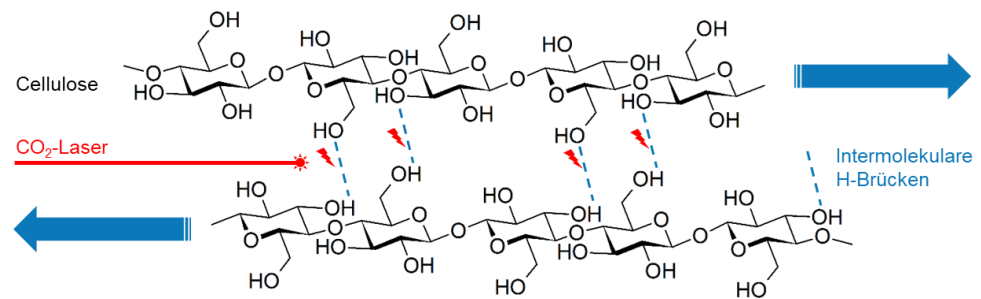


Abb. 2 Mechanistische Darstellung der zugrundeliegenden Hypothese

Für das geplante Projekt ergaben sich daraus zwei Zielrichtungen der Experimente:

- Entwicklung von Methoden, die simultane Wirkung von mechanischer Beeinflussung und CO₂-Laserstrahlung auf optimale Weise am Papier ermöglicht.
 - Einsatz von CO-Lasern, die Wellenlängen von 4 µm bis 6 µm aufweisen und somit ein direktes Aufbrechen von Wasserstoffbrücken ohne mechanische Wirkung ermöglichen sollten.
-

Schmelzen von Papieren via Saccharifizierung

Eine dritte Zielrichtung konnte aus einer beobachteten chemischen Umwandlung von cellulosischen Feedstocks in niedermolekulare Bestandteile im Strahl abgeleitet werden. Publiizierte Arbeiten zeigen eine Saccharifizierung nach Bestrahlung mit einem CO₂-Laser. [Nordin 1974, Azuma 1993, Suzuki 1983] Hierbei bildeten sich pseudo-geschmolzene Bereiche am Rand von Laserschnittkanten, deren wasserlösliche Bestandteile als niedermolekulare Saccharidfraktionen (auch Levoglucosan) identifiziert wurden. Dies wurde auch in eigenen Vorversuchen bestätigt (Abb. 3). Es war dabei davon auszugehen, dass diese Materialien einen Schmelzpunkt in einem verarbeitungsprozessrelevanten Bereich aufweisen und daher als Fugemittel genutzt werden können.

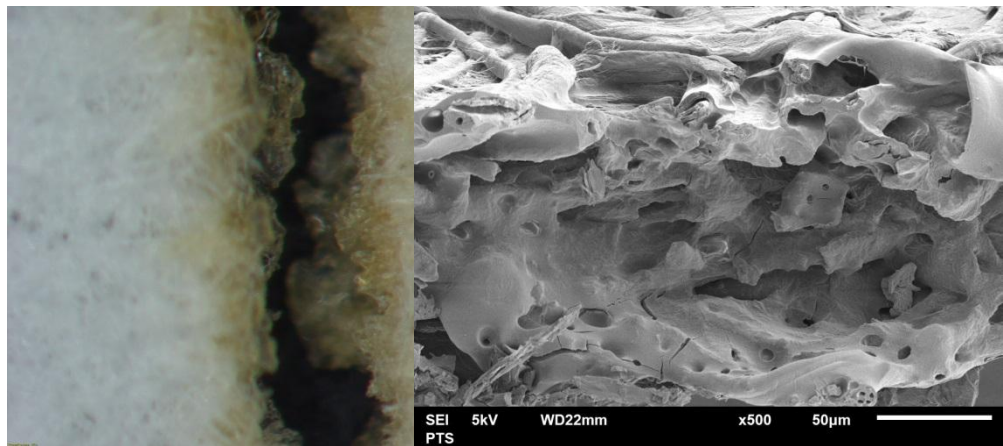


Abb. 3 Saccharifizierte Bereiche an einer Laserschnittkante (links: Auflichtmikroskopie, rechts: REM)

Abgrenzung zu anderen Laserverfahren

Die Bearbeitung von Werkstoffen mit Lasern ist ein inzwischen in fast allen Industriezweigen etabliertes Verfahren. Zu den eingesetzten Methoden zählen das Laserschneiden, das Laserschweißen, das Laserlöten, das Laserabtragen aber auch generative Verfahren wie das Laserauftragsschweißen oder selektives Lasersintern. [Fürst 2017, Dittrich 2017, Bochmann 2014, Pap 2017, Brückner 2017]

Ebenso werden Laser eingesetzt, um Materialeigenschaften besonders in der Oberflächenregion von Werkstücken zu verändern. Beispiele dafür sind das Laserhärten oder die Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften der Materialien durch Laserbestrahlung. [Rauscher 2014]

Im Gegensatz zu den dabei verwendeten, kontinuierlich strahlenden Lasern (cw-Laser) werden bei der Lasermikrobearbeitung gepulste Laser verwendet, die Pulsdauern bis in den Femtosekundenbereich hinein aufweisen. Bei der Lasermikromaterialbearbeitung werden durch direkt schreibende Verfahren genutzt oder durch Maskenprojektion Mikrostrukturen verschiedenster Formen durch Laserablation in die Materialien eingebracht. Ein Beispiel ist das Strukturieren von Solarzellen zur elektrischen Trennung von Aktivbereichen und Leitbahnstrukturen durch Laserabtrag von definiert tiefen Gräben im µm-Bereich. [Friedrich 2017]

Besonders im Makrobereich können durch spezielle Strahlführungssysteme

Flächen von mehreren m² bearbeitet werden. So werden beispielsweise Säcke für Airbags lasergeschnitten, indem die Textilien mit einem Band unter der Bearbeitungseinheit hinweg transportiert werden. Zwei Laserstrahlen werden bei diesem Beispiel über zwei Scanner geleitet, die sich auf zwei, sich zusätzlich bewegendes Lineareinheiten befinden und den Strahl zum Schneiden über große Flächen des Textilmaterials führen. [Hauptmann 2013]

Zur Lasermakromaterialbearbeitung wurden industriell vor allem CO₂-Laser (Wellenlänge: 10,6 µm) und Nd:YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm) eingesetzt, mit denen mittlere Leistungen im kW-Bereich erreicht werden. In den letzten Jahren haben Scheibenlaser und Faserlaser (Wellenlängen meist im Bereich von ca. 1050 nm) die als Stablaser aufgebauten Nd:YAG-Laser zunehmend abgelöst.

Bei neueren Entwicklungen versucht man auch CO-Laser (Wellenlänge 5 µm – 8 µm) im Bereich der Laserbearbeitung einzusetzen. Die Vorteile werden im kleineren erreichbaren Fokusquerschnitt und den veränderten Absorptionseigenschaften der Materialien bei diesen Wellenlängen gesehen. [Oulundsen 2018] Eine Nutzung dieser Strahlquellen in Papierverarbeitungsverfahren wurde bislang nicht untersucht.

Aufgrund der vielen 100 Emissionslinien des aktiven Mediums CO im Wellenlängenbereich von 4,8 µm -8,3 µm wurde der CO-Laser in der Vergangenheit häufig für spektroskopische Anwendungen genutzt. Neu sind Applikationstests von CO-Lasern zur Glasbearbeitung, zum Bohren von Printed Circuit Boards, zur Bearbeitung von Al₂O₃-Keramik und aufgrund der starken Wasserabsorption der Strahlung auch im Bereich der Laserchirurgie. [Oulundsen 2018]

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass Lasermaterialbearbeitung ein in der Industrie weit verbreitetes Verfahren ist. Es gibt Strahlführungselemente, die sowohl eine Bearbeitung im kleinen Maßstab als auch über sehr große Flächen zulässt. Besonders zum Laserfügen oder -schweißen von Metallen existieren z.B. in der Automobilindustrie [Kampker 2017] viele Beispiele. Darüber hinaus werden aber auch andere Werkstoffe wie z.B. Kunststoffe mit Lasern geschweißt. [Wolf 2002]

In der Papierverarbeitung wird Laserstrahlung bereits teilweise in Verfahren wie Laserschneiden oder Lasermarkierung eingesetzt. Der Wunsch der Industrie nach flexibleren Verarbeitungsverfahren wird hier zu einer weiteren Verbreitung beitragen. [Stepanov 2015]

Aufgrund des optischen Absorptionsverhaltens von Cellulose, das bei ca. 1000 nm ein Minimum aufweist, im IR und UV Bereich aber sehr starke Strahlungsabsorption zeigt, werden überwiegend CO₂-Laser zum Laserschneiden eingesetzt. Hierbei wird durch die Strahlung eine thermochemische Zersetzung initiiert. [Stepanov 2015, Piili 2015] Dieses Verfahren kommt häufig zum Einsatz im Bereich kleinerer Losgrößen, aber auch bei Massenpackmedien wie Getränkekartons (z.B. SIG CombiTop®). Jüngere Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich mit dem Einsatz laseraktiver Additive und der Verminderung von Randverfärbungen. [Schechtel 2016, Stepanov 2010, Stocker 2017]

3 Forschungsziel

Ziel

Ziel des Forschungsvorhabens war die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen zur Entwicklung eines Schmelzverfahrens für Papierwerkstoffe unter Ausnutzung von Laserstrahlung am Beispiel eines bindemittelfreien Fügeverfahrens. Das Projekt sollte sich hierbei einerseits mit den chemischen Zusammenhängen befassen, gleichzeitig aber auch technische Lösungen für eine industrielle Umsetzung bereitstellen. Das Vorhaben stützte sich auf folgende Arbeitshypothesen:

1. Laserstrahlung einer aus der Bindungsenergie abgeleiteten Wellenlänge kann Papierhauptbestandteile wie Cellulose, Hemicellulose oder Lignin homogenisieren (aufschmelzen), indem selektiv einzelne Makromoleküle durch Wasserstoffbrückenspaltung freigelegt werden oder aber niedermolekulare Bestandteile durch Bindungsspaltung erzeugt werden, welche ihrerseits einen Schmelzpunkt im prozessrelevanten Bereich (80-190°C) aufweisen.
 2. Das zusätzliche Aufbringen mechanischer Spannung führt zu einer geringfügigen Bindungsaufweitung, wodurch bereits geringere Photonenenergien zur Bindungsspaltung genutzt werden können.
 3. Papierwerkstoffe können ohne Verwendung eines Bindemittels gefügt werden, wenn hierfür einerseits eine aus dem Werkstoff generierte Materialschmelze erzeugt wird und andererseits diese durch intermolekulare Diffusion eine stoffschlüssige Verbindung zwischen den Fügepartnern erlaubt. Die gleichzeitige Aufbringung von mechanischer Spannung kann dazu beitragen, dass eine Prozessierung analog konventioneller Siegel- oder Schweißverfahren möglich ist.
-

4 Material und Methoden

Faserstoffe

Als Faserstoffe kamen die folgenden Varianten zum Einsatz:

Tab. 1 Eingesetzte Faserstoffe

Bezeichnung	Beschreibung
Sulfat (Sa)	Sulfatzellstoff Kiefer/Fichte (80/20)
Sulfit (Si)	Sulfitzellstoff Buche
Linters (Li)	Baumwolllinters
CTMP	Fichte
M-3	67% gebleichter Eukalyptus-Kurzfaserkraftzellstoff 33% gebleichter Langfaserkraftzellstoff Sulfat (Sa)
UGLK	Langfaserkraftzellstoff ungebleicht

Alkalilöslichkeit

Die Alkalilöslichkeiten S5 und S18 repräsentieren den prozentual löslichen Gesamtanteil von Zellstoffen, welcher in Natriumhydroxidlösungen mit $X = 5 \text{ wt\%}$ bzw. $= 18 \text{ wt\%}$ löslich ist und wurden nach DIN 54356:1977-1 durchgeführt. Dabei repräsentiert die Alkalilöslichkeit S5 alle niedermolekularen Pentosen, welche v. a. von Xylanen abstammen und als „Holzgummi“ bezeichnet werden. Die Alkalilöslichkeit S18 erfasst alle Hemicellulosen und ihre Differenz zu 100 % kann bei reinen Zellstoffen als der Anteil von α -Cellulose angesehen werden. Die Bestimmung beruht auf der nasschemischen Oxidation der in Natronlauge löslichen Bestandteile und anschließender indirekter Titration des nicht verbrauchten Oxidationsmittels.

Ligningehalt

Bei der Bestimmung des Ligninanteils der Faserstoffe, handelt es sich um eine gravimetrische Methode nach Jayme/Knolle/Rapp. Nach Extraktion löslicher organischer Bestandteile wird eine saure Hydrolyse der kohlenhydratischen Faserstoffbestandteile vorgenommen und das verbliebene Lignin determiniert.

Zur Vorbereitung der Analyse wurden ca. 5-6 g der zu untersuchenden Faserstoffprobe mit Dichloromethan in einer Soxhletapparatur so extrahiert, dass die Probe mindestens 24 Extraktionszyklen durchläuft und der Extrakt verworfen. Nach Trocknung der Faserstoffe wurden diese sorgfältig aufgemahlen, wobei darauf geachtet wird, dass der Faserstoff keine Erwärmung zeigt. Im Anschluss wurde 1 g der zu untersuchenden Substanz in ein 50 mL Becherglas eingewogen und mit 15 mL eines Säuregemisches bestehend aus 1 Volumenanteil 89 %iger Phosphorsäure und 6 Volumenanteilen 75 %iger Schwefelsäure versetzt und mit einem Glasstab zur kompletten Benetzung homogenisiert. Die Mischung wurde in einem bei 35 °C voreingestellten Wasserbad temperiert und nach 5 min nochmals mit dem Glasstab gerührt. Nach 40-minütiger Temperierzeit wurde das Hydrolysat mit 400 mL dest. Wasser in ein 800 mL Becherglas gespült und für 15 min zum Sieden erhitzt. Diese Suspension wurde für 10 min

	zum Absetzen des verbliebenen Lignins stehen gelassen und noch heiß durch eine vorher gewogene und mit einem Naphthalin-Polster vorbereitete G3-Fritte filtriert und säurefrei gewaschen. Das Naphthalin-Polster wurde zur besseren Filtrierbarkeit der Suspension verwendet. Im Anschluss erfolgte die Trocknung des Filterkuchens bis zur vollständigen Verdampfung des Naphthalins und bis zur Massekonstanz bei 105 °C im Trockenofen. Die Bestimmung des Lignins wurde durch Differenzwägung der filterhaltigen Fritte zur leeren Fritte vorgenommen.
Glührückstand	Die Bestimmung von Glührückständen und Trockengehalten wurde nach ISO 1762 und 2144 an einer Makro-TGA TGA701 der Fa. LECO durchgeführt. Diese erlaubt repräsentative Einwaagen von ca. 1,5 g für Faserstoffe, welche für die Analyse verwendet werden. Zudem werden die Analysen in Doppelbestimmung durchgeführt. Die aufgelisteten Werte zeigen deren Mittelwert.
NMR-Spektroskopie	Zur Messung von NMR-Spektren der wässrigen Substrate wurde ein NMR-Spektrometer <i>BRUKER Avance 300 MHz WB</i> verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Gerät, welches nach dem Cross Polarization Magic Angle Spinning (CP-MAS)-Prinzip arbeitet, wodurch eine höhere Signalqualität bei der Messung von NMR-Spektren aus Festkörperproben resultiert. Dies wird durch eine konstante Rotation der Probe während der Messung realisiert, wodurch Linienverbreiterungen reduziert werden. Die Extrakte wurden hierfür in Deuteriumoxid gelöst.
Wässrige Extraktion	Mit einer Pipette wurden 100 ml Wasser entionisiertes in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben und bis zum Sieden erhitzt. Die abgewogenen Teststücken (2 g) wurden dazugegeben, ein Rückflusskühler aufgesetzt und für 1 h ± 5 min am Sieden gehalten. Der Kolben wurde schnell auf 20 - 25 °C unter Aufsatz eines Kühlers abgekühlt. Der Extrakt wurde anschließend durch Kochen eingedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet.
Herstellung der Papiermuster	Laborblätter wurden nach dem Rapid-Köthen Verfahren in Anlehnung an DIN ISO 5269-2 gebildet. Die Aufbereitung des Faserstoffs erfolgte nach ISO 5263. Laborblätter wurden mit einer konstanten flächenbezogenen Masse von 160±10 g/m² gebildet.

**Additivierung
(Phase 2)**

Papiere mit Additiven und Füllstoffen wurden auf Basis des Stoffsystems M3 hergestellt. Die jeweilige Zugabe der Additive erfolgte als wässrige Lösung zu der Fasersuspension im Mischer, bevor mit Wasser aufgefüllt wurde. Die angegebenen Dosiermengen sind Masseangaben und bezogen auf die Trockenmasse an Faserstoff. Es kamen folgende Varianten zum Einsatz:

Tab. 2 Genutzte Additive

Probe	Additiv	Dosierung	Hinweise
NFM	Nassfestmittel	2 %	Polyamidoamin-Epichlorhydrin
AKD	Leimungsmittel	1 %	Alkylketendimer
St	Trockenfestmittel	2 %	Kationische Stärke
PCC	Präzipitiertes Calciumcarbonat	24 %	Zusatz von 1 % Retentionsmittel
Kaolin	Kaolin	24 %	Zusatz von 1 % Retentionsmittel

Die Stärke wurde in einer Mikrowelle bei maximaler Leistung vier Minuten zum Kochen gebracht, wobei alle 30 Sekunden umgerührt wurde. Anschließend wurde bei 180 W für 10 Minuten gekocht, wobei auch hier alle 60 Sekunden umgerührt wurde. Die Stärke wurde dem Faserstoff zugesetzt und für fünf Minuten gerührt und dann mit Wasser aufgefüllt.

**Gestrichene
Varianten (Phase 2)**

zwei verwendeten Farben wurden einerseits mit Calciumcarbonat und andererseits mit Kaolin angesetzt. Jeweils wurde ein Feststoffgehalt von FG = 65 % der Farben angestrebt, wobei bei der Calciumcarbonat-Farbe ein Feststoffgehalt von FG = 56,6 % und bei der Kaolin-Farbe ein FG = 59,6 % erreicht werden konnte. Die Dispersionen wurden für 30 Minuten bei 3000 rpm gerührt. Zur Ansetzung der eigentlichen Slurrys wurden jeweils 120 g der Pigment-Dispersionen verwendet. Die beiden abgemessenen Dispersionen wurden mit dem einem Styrol-Butadien-Binder versetzt. Es wurden 19,2 g Binder zugegeben, welcher einen Feststoffgehalt von FG = 50 % aufwies. Zudem wurden jeweils 23,7 g einer Polyvinylalkohol-Lösung mit FG = 20,3 % als Co-Binder zugegeben. Weiterhin wurde ein Acrylsäureethylester Copolymerisat als Verdicker tropfenweise zugegeben, um die Viskosität zu erhöhen. Um den sauren Eigenschaften des Verdickers entgegen zu wirken, wurde während der Zugabe der pH-Wert gemessen und entsprechend des Anfangswertes mit 30 %-iger Natriumhydroxid-Lösung gegengewirkt. Der pH-Wert der Calciumcarbonat-Farbe wurde bei 8,8 gehalten und der der Kaolin-Farbe bei 7,1. Das eigentliche Streichen wurde anschließend durchgeführt. Die Farbe wurde auf das Laborblatt aufgebracht und

mit einem Rakel abgezogen und bei 105 °C für 90 Sekunden im Trockenschrank getrocknet. Für den Calciumcarbonat-Strich ergab sich ein durchschnittliches Flächengewicht von $m_A = 18,8 \text{ g/m}^2$ und eine Dicke von $d = 14,3 \text{ }\mu\text{m}$. Für die Variante mit Kaolin ergab sich ein Flächengewicht von $m_A = 11,2 \text{ g/m}^2$ und eine Dicke von $d = 12,0 \text{ }\mu\text{m}$.

Prüfung der Papiermuster

Für die bei der Blattbildung gebildeten Papiere wurde die Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 1924-2 gemessen- Die für die Berechnung benötigte flächenbezogene Masse und die Dicke wurden nach DIN EN ISO 536 und DIN EN ISO 534 bestimmt. Es wurden jeweils zwei 15 mm breite Streifen von drei Laborblättern pro Sorte geschnitten und mit einem Abstand von 10 cm zwischen zwei Spannklemmern der Universalprüfmaschine *TIRA test 2705* der Fa. TIRA eingespannt und mit 20 mm/min auseinandergezogen bis zu einem Kraftabfall von 40 %. Zudem wurde die Bruchkraft in z-Richtung über die DIN ISO 15754 bestimmt. Je fünf 1 in² große Papierstücken wurden mit Hilfe von doppelseitigem Klebeband *Scotch 410M* auf dem entsprechenden Probenträger aufgeklebt und der zweite gegenüberliegende Probenträger wurde ebenfalls mit doppelseitigem Klebeband versehen. An der *TIRA test 2805* wurden die zwei Probenträger auf einer Fläche von 1 in² zuerst zusammengepresst bis zu einer Kraft von $F = 900 \text{ N}$, welche für 6 Sekunden gehalten wurde, bevor die beiden Probenträger mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/min auseinander gezogen wurden. Endkriterium für den Versuch war ein Kraftabfall von 50 %.

Heißsiegelversuche

Das Heißsiegeln wurde an einem Heißsiegelgerät *HSG/ETK* der Fa. Brugger, München vorgenommen (Abb. 4). Das Gerät besitzt zwei separat beheizbare Siegelbacken mit den Abmessungen 15 cm x 1 cm, wobei die untere stationär ist und die obere beweglich. Der Pressdruck der Heizbacken aufeinander konnte ebenfalls eingestellt werden.



Abb. 4 Heißsiegelgerät Brugger HSG/ETK

Für die Vorversuche wurden laserbestrahlte Papiere aus Sulfat-, Sulfite-, Linters-

und CTMP-Faserstoffen verwendet, welche unter Stickstoffstrom mit Laser behandelt wurden. Die Proben wurden auf 0,5 cm breite und 10 cm lange Streifen zugeschnitten und die laserbestrahlte Stelle anschließend gegen eine Teflonfolie gesiegelt. Die Streifen wurden im 90° Winkel zu den Heizbacken in die Maschine eingeführt, wodurch ein 0,5 cm x 1 cm großer Bereich der Siegelung ausgesetzt wurde. Dabei wurde ein Maschinendruck von 1,2 bar eingestellt, welcher in einem Siegeldruck von 36 bar (180 N/ 50 mm²) auf die Probe resultierte. Die Siegelzeit wurde auf fünf Sekunden festgelegt. Die vier Faserstoffe wurden jeweils bei 140 °C, 160 °C, 180 °C und 200 °C heißgesiegelt, um eine optimale Siegeltemperatur zu bestimmen. Die gesiegelten Proben wurden anschließend zur Siegeltemperaturauswahl unter einem Rasterelektronenmikroskop JSM 6510 der Fa. JEOL untersucht.

Bei Versuchen der Phase 1 wurden 0,5 cm x 10 cm große Streifen laserbestrahlten Papiers von Sulfat-, Sulfit-, Linters- und CTMP-Faserstoffen gegen gleichgroße Streifen unbestrahlten Papiers derselben Art gesiegelt. Die Siegelung erfolgte bei 200 °C, einer Siegelzeit von 5 Sekunden und einem Maschinendruck von 1,2 bar, welcher einem Siegeldruck von 36 bar (180 N/ 50 mm²) entsprach. Die Proben wurden anschließend einem T-Peel-Test unterzogen.

In Phase 2 wurde wie bei dem Siegeln ohne Additive verfahren. Von den Papieren der Phase 2 wurden unter der Bezeichnung x-0 unbestrahlte Papierstreifen, wie auch die laserbestrahlten Proben der Versuchsreihen x-1, x-2 und x-3, zugeschnitten auf 0,5 cm x 10 cm große Streifen. Pro Papier und Versuchsreihe wurden 4 Proben zugeschnitten und gesiegelt. Die Siegelung erfolgte jeweils gegen Streifen unbestrahlten Papiers derselben Art und es wurde ebenfalls bei 200 °C, einem eingestellten Druck von 1,2 bar, welcher einem Druck auf die Probe von 36 bar (180 N/ 50 mm²) entsprach, und für fünf Sekunden gesiegelt. Die Proben wurden anschließend einem T-Peel-Test unterzogen.

T-Peel-Test

Der T-Peel-Test wurde verwendet zur Untersuchung der Peelkraft der Siegelnaht, also der Kraft, die benötigt wird, um die Siegelnaht durch Reißen aufzubrechen. Der Test erfolgt in Anlehnung an die DIN 55529 [32], welche sich mit der Prüfung von Siegelungen verschiedener flexibler Materialien im Verpackungsbe-
reich befasst und ist deshalb auch auf Papier anzuwenden.

Der Test wurde an der Universalzugprüfmaschine TIRA Test 2805, von der Fa. TIRA, der Papiertechnischen Stiftung Heidenau durchgeführt. Die Maschine weist eine höhenverstellbare Traverse auf, an welche verschiedene Probenhalterungen angebracht werden können, wie auch am Boden des Versuchsraumes. Es wurden Spannklemmen als Halterungen für die Papierproben verwendet. Die Kraft wurde über eine zwischen Traverse und Halterung montierte 50 N Kraftmessdose gemessen. Die Proben wurden vorab bei 23 °C und 50 % Luftfeuchte für 24 h klimatisiert. Die Proben wurden mit den zwei langen Armen der Papierstreifen in den Halterungen leicht vorgebogen eingespannt in der namensgebenden T-Position. Durch das Ziehen der hochfahrenden Traverse mit 15 mm/min wurden die Proben auseinandergezogen und die Auswertung erfolgte mit der dazugehörigen Messsoftware und über optische Dehnfeldanaly-

	se. Die Versuche wurden mit einer Kamera aufgezeichnet für ein besseres Verständnis des Peelvorganges.
Lichtmikroskopie	Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem VHX 5000 der Firma Keyence bzw. Stereomikroskops Olympus SZX9 durchgeführt.
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop <i>JSM 6510</i> der Fa. <i>JEOL</i> 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 gesputtert. Zur Beurteilung der Querschnittsmorphologie wurden die REM-Aufnahmen im Rückstreuelektronenmodus erzeugt.
Infrarot-Spektroskopie	Infrarotspektren wurden mit einem <i>Bruker Tensor 27</i> FR-IR-Spektrometer durch abgeschwächte Totalreflexion (ATR) im Wellenlängenbereich von 600 bis 4000 cm^{-1} bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} als Mittelwert von 32 Scans aufgenommen. Die Spektren sind basislinienkorrigiert.
Bestrahlungsexperimente	Die Bestrahlungsexperimente wurden einerseits mit einem TruFlow 1500 Kohlenstoffmonoxid-Laser (CO-Laser) der Firma Trumpf (Abb. 5) sowie andererseits mithilfe eines SC x20 CO ₂ -Lasers der Firma Rofin durchgeführt. Die Strahlung des CO-Lasers besitzt eine Wellenlänge von 5,6 μm , einen Fokusradius von 122 μm und wird gepulst emittiert, mit Pulsdauern im ms-Bereich. Die Bestrahlung erfolgte aufgrund der Leistungen rund 100 mm defokussiert und bei Energiedichten (Fluenz H) bis rund 14 J/cm^2 . Der CO ₂ -Laser diente der Reproduzierung und Weiterentwicklung der Ergebnisse von Schroeter und Felix [Schroeter 2005]. Die Strahlung besitzt eine Wellenlänge von 10,6 μm und wird ebenfalls gepulst emittiert, mit Pulsdauern im ms- und μs -Bereich. Die Bestrahlung erfolgte 50 mm bis 100 mm defokussiert.



Abb. 5 genutzter CO-Laser am IWS

Die Bestrahlung der Proben für die Extraktions- sowie die Fügeversuche wurden mit dem TruFlow 1500 CO-Laser realisiert. Die Bestrahlung erfolgte 100 mm defokussiert und bei einer Laserleistung von 10 % (77 W). Die Pulsdauer betrug 10 ms. Daraus ergibt sich eine Energiedichte (Fluenz) von $0,33 \text{ J/cm}^2$. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Tisches betrug 10.000 mm/min.

High-Speed-Aufnahmen

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen wurden mit einer Fastcam SA-X2 der Firma Photron Limited überwacht und dokumentiert. Die Aufnahmen erfolgten in der Regel mit 12.500 oder 30.000 Bildern pro Sekunde.

Pressvorrichtung Zur Reproduzierung der Untersuchungen von Schroeter und Felix [Schroeter 2005] wurde eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Applizierung von mechanischem Druck, mechanischen Scherkräften und Laserstrahlung auf Papierproben entwickelt. Aufgrund der Komplexität der Vorrichtung durchlief diese drei Iterationsstufen bis zur finalen Konstruktion (Abb. 6). Die Grundelemente sind zwei Stahlbolzen, wobei ein Bolzen ausschließlich einen translatorischen Freiheitsgrad besitzt und rotatorisch gesperrt ist und der gegenüberliegende Bolzen nur rotieren kann und translatorisch gesperrt ist. Die Applizierung von Scherkräften war durch Rotation des letzteren Bolzens durch einen DC-Getriebemotor vorgesehen. Da sich in den Voruntersuchungen jedoch eine Unabhängigkeit der Ergebnisse von Scherkräften herausbildete wurde diese Möglichkeit im Folgenden nicht genutzt. Die Aufbringung der Druckkräfte sollte in den ersten Iterationsstufen durch eine Feingewindeschraube M8x0,5 bzw. M10x1 sowie einen Präzisionsdrehmomentschlüssel der Fa. Kanon realisiert werden. Da Untersuchungen zur Wiederholgenauigkeit der resultierenden Druckkräfte jedoch große Schwankungen zeigten wurde in der finalen Version ein Druckluftzylinder verwendet. Dies reduzierte die Standardabweichung der Presskraft innerhalb mehrerer Versuche auf rund 1/10. Mit dieser Vorrichtung sind Druckkräfte bis 1400 N möglich, verifiziert durch eine Druckmessdose der Fa. AEP transducers.

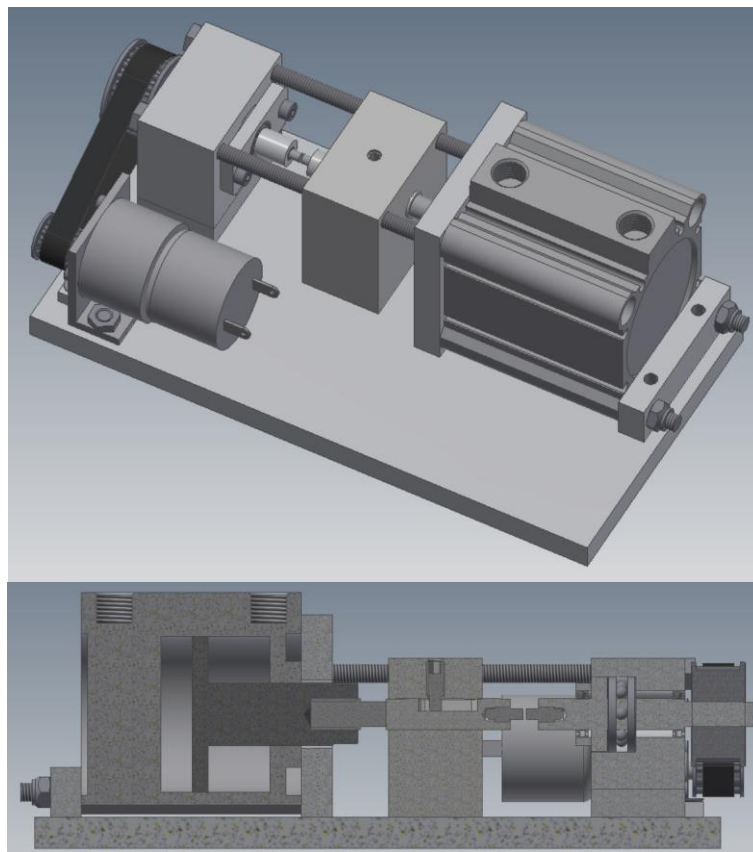


Abb. 6 Finale Version der Pressvorrichtung zur gleichzeitigen Applizierung von Druck, Scherkräften und Laserstrahlung.

5 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Papieren mit Laserstrahlung

5.1 Grundlagenuntersuchungen

Einführung

Das Fügen von Papierwerkstoffen durch Aufschmelzen und Verschweißen konnte bisher aufgrund des Fehlens eines flüssigen Aggregatzustandes der Cellulose nicht realisiert werden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass kein nutzbarer Temperaturbereich zwischen dem Schmelzen und der pyrolytischen Zersetzung existiert. Ziel der Grundlagenuntersuchungen ist abseits des klassischen Heizens mit geringen Heizraten grundlegende Erkenntnisse über die Möglichkeiten des Schmelzens von Papier unter Zuhilfenahme von Laserstrahlung zu gewinnen. Durch die erreichbaren Leistungsdichten wird eine thermische Beeinflussung mit sehr hohen Heizraten möglich. Die Monochromatizität der Strahlung gestattet hingegen die gezielte Anregung einzelner Molekülbindungen und das selektive Aufbrechen dieser. Die zwei genannten Eigenschaften der Laserstrahlung stellen nur einige Vorteile dieser dar und können neue Möglichkeiten des Schmelzens von Cellulose offenbaren, die mit bekannten thermischen oder chemischen Verfahren nicht möglich sind. Die durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in drei Themenbereiche.

Zuerst wurde die Dynamik der Wechselwirkung von CO-Laserstrahlung bei einer Wellenlänge von 5,6 µm mit Papier und der Einfluss der Fluenz auf die verschiedenen Zeitbereiche der Zersetzung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera dokumentiert. Dies lieferte Erkenntnisse über die Zersetzungsprozesse und den Einfluss verschiedener Prozessparameter. Die Ergebnisse dienen dem Verständnis des Temperaturverhaltens von Cellulose unter sehr hohen Heizraten und helfen bei der Ermittlung eines zum Fügen geeigneten Zeitbereiches.

Zum Zweiten wurden am Laserinstitut der Hochschule Mittweida Untersuchungen zur resonanten Anregung von Molekülschwingungen der Cellulose mittels durchstimmbarer Laserstrahlung durchgeführt. Eine gezielte Absorption der Strahlung durch verschiedene funktionelle Gruppen sollte zum Energieübertrag auf die intermolekularen Bindungen führen. Eine Trennung und ein Schmelzen der Cellulosepolymere sollte durch das Auflösen der intermolekularen Bindungen bei gleichzeitiger minimaler Beeinflussung des restlichen Moleküls möglich sein.

Zuletzt wurden Versuche zur gleichzeitigen Beeinflussung von Papier durch Druckkräfte und Laserstrahlung realisiert. Diese Untersuchungen dienten der Reproduzierung und Weiterentwicklung von bereits veröffentlichten Erkenntnissen [Schroeter 2005]. und werden sich in Umfang, Analytik und Resultat von diesen unterscheiden. So werden einerseits die Prozessparameter wie Reaktionstemperatur, Druck und Papierart in erhöhtem Umfang variiert und andererseits die erzeugten Proben ausführlich mittels IR-Spektroskopie analysiert.

Zusammensetzung der genutzten Faserstoffe

Die für Phase 1 genutzten Faserstoffe Sulfat, Sulfit, Linters und CTMP wurden bewusst infolge ihrer unterschiedlichen Anteile an den Lignocellulose-Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin ausgewählt (Abb. 7). Es zeigt sich gut, dass der höchste Celluloseanteil durch die Linters-Probe reprä-

sentiert wird. Die beiden Sulfat- und Sulfitzellstoffe sind weitgehend ligninfrei, zeichnen sich aber durch signifikante Hemicelluloseanteile aus. Die CTMP-Probe hingegen weist über 30% Lignin auf.

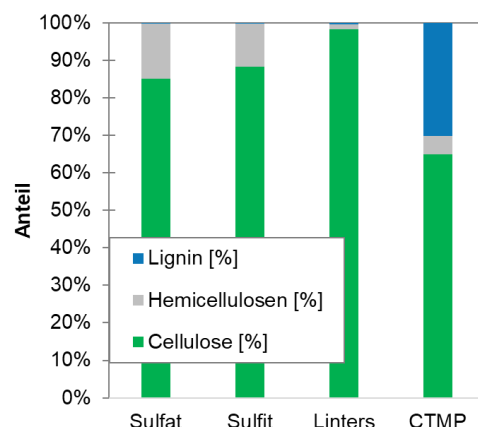


Abb. 7 Prozentuale Anteile der Hauptkomponenten der in Phase 1 genutzten Faserstoffe

Bestrahlung mit CO-Laserstrahlung

Bei der Bestrahlung von Papier mit CO-Laserstrahlung tritt ab einer materialspezifischen Schwellfluenz $H_{thr., Br.}$ eine farbliche Veränderung (Bräunung) der Fasern ohne Materialabtrag auf (Abb. 8 a) und b)). Dies deutet auf den Beginn einer chemischen Zersetzung in Form einer Hydrolyse oder Abspaltung von Hydroxylgruppen hin [Shimazu 1966]. Es erfolgt eine partielle chemische Umwandlung, hauptsächlich in den amorphen Bereichen der Cellulose [Kolar 2000]. Mit weiterer Erhöhung der Laserfluenz wird eine zweite Schwellfluenz $H_{thr., Abl.}$ erreicht, ab der Ablation und pyrolytische Zersetzung der Fasern stattfindet (Abb. 8 c) und d)). Nach der Bestrahlung können im Ablationsbereich erstarrte blasenförmige Rückstände mit einem Durchmesser von 10 bis 100 μm beobachtet werden. Diese weisen auf das Vorhandensein einer zwischenzeitlichen flüssigen Phase sowie der Koexistenz mit einer gasförmigen Phase hin.

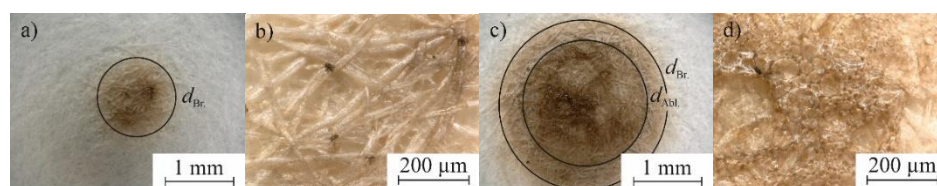


Abb. 8 Sulfat-Substrat nach der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $0,74 \text{ Jcm}^{-2}$ (a und b) und mit einer Spitzenfluenz von $2,08 \text{ Jcm}^{-2}$ (c und d).

Bei Sulfat- und Sulfitsubstrat treten die Bläschen häufiger auf. Dies ist durch den hohen Anteil an Hemicellulose und anorganischen Zusätzen zu erklären (Abb. 9). Hemicellulose wird bereits bei Temperaturen von 230°C bis 330°C in Mono- und Oligosaccharide zersetzt [Shimazu 1966, Yang 2007, Yeo 2019]. Das CTMP-Substrat zeigt keine Blasenbildung, jedoch Ansammlungen von kohlenstoffreichen Verbindungen. Diese sind Folge des hohen Ligninanteils, welches

im Vergleich zu den anderen Hauptbestandteilen des Papiers den höchsten Gewichtsprozentsatz an kohlenstoffhaltigen Rückständen nach der Zersetzung aufweist [Yang 2007].

Ein Vergleich mit den papiertechnischen Kenngrößen zeigt eine negative Korrelation der Schwellfluenzen mit den Anteilen an Hemicellulose, Lignin und anorganischen Additiven. Dies deutet darauf hin, dass ein Großteil der Strahlung nicht von der Cellulose, sondern von anderen Papierbestandteilen absorbiert und dann in Form von Wärme auf die Cellulosefasern übertragen wird. Es besteht eine positive Korrelation zwischen Schwellfluenzen und Kristallinitätsindex. Ein niedriger Kristallinitätsindex entspricht einem hohen Volumenanteil amorpher Cellulose. In diesen Bereichen finden bevorzugt chemische Umwandlungsprozesse statt [Kolar 2000], die einen erhöhten Abtrag zur Folge haben.

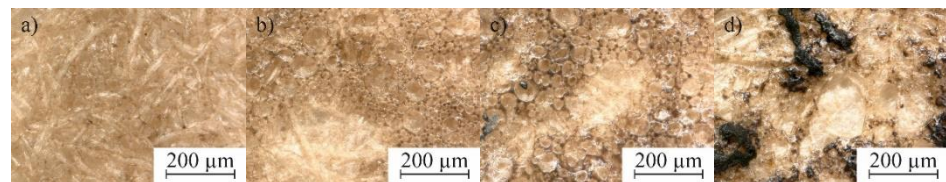


Abb. 9 Substrate nach der Bestrahlung mit einer Spitzenfluenz von $1,02 \text{ Jcm}^{-2}$. a) Linters-, b) Sulfat-, c) Sulfit-, d) CTMP-Substrat.

Infolge der Bestrahlung setzt eine hochdynamische, pyrolytische Zersetzung des Papiersubstrats ein. Diese kann mittels Hochgeschwindigkeitsvideografie verfolgt und nach objektiven, visuellen Gesichtspunkten in vier Zeitbereiche eingeteilt werden.

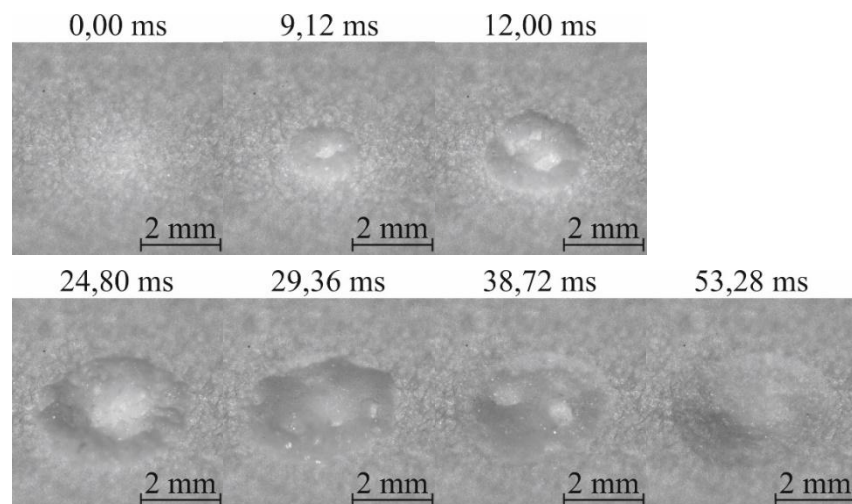


Abb. 10 Blitzpyrolyse eines Linterssubstrats durch Bestrahlung bei einer Spitzenfluenz von $2,20 \text{ Jcm}^{-2}$ ($H > H_{thr., Abl}$).

Zeitbereich 1	In den ersten Millisekunden nach Beginn der Bestrahlung (Abb. 10 „0,00 ms“) findet eine leichte Bewegung der Fasern statt, die sich vom Zentrum der Bestrahlung ausbreitet. Dies ist die einzige beobachtbare Veränderung bei Bestrahlung mit Fluenzen im Bräunungsregime ($H_{thr,Br.} < H < H_{thr,Abl.}$). Die beginnende Zersetzung der Cellulose in den amorphen Teilbereichen sowie der Abbau von inneren Spannungen wird sichtbar. Mit zunehmender Fluenz ist eine Abnahme des ersten Zeitbereichs zu beobachten. Die Laserstrahlung steigt erst nach einer gewissen Zeit auf die für die Zersetzung erforderliche Intensität an. Bei höheren Pulsenergien ist diese ansteigende Flanke des Pulses steiler und die Zersetzungsintensität wird schneller erreicht.
Zeitbereich 2	Für Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle beginnt nach wenigen Millisekunden die zweite Phase. Aufgrund der hohen Fluenzen beginnt die Bildung eines schmelzähnlichen Zustands im Zentrum der Bestrahlung und breitet sich nach außen aus (Abb. 10 „9,12 ms“ und „12,00 ms“), bis ein konstanter Durchmesser erreicht ist (Abb. 10 „24,80 ms“). Das gleichzeitige Vorhandensein von flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten und die plötzliche Ausdehnung der Letzteren führt zu einem hochdynamischen Sieden während der Bestrahlung, auch reaktives Sieden genannt. Die Extraktion von Materie erfolgt durch Umwandlung in den flüssigen Zustand und anschließend in flüchtige gasförmige Produkte [8]. Für die Dauer des Laserpulses finden ein konstanter Energieeintrag und damit Umwandlung und Abtrag statt.
Zeitbereich 3	Am Ende der Bestrahlung (Abb. 10 „29,36 ms“) beginnt die dritte Phase der Zersetzung, die primäre Lebensdauer der flüssigen Substanzen nach einmaligem Energieeintrag. Ohne weiteren Energieeintrag nimmt die Umwandlung in gasförmige Produkte ab und der Zerfall des Gas-Flüssigkeitsgemischs beginnt (Abb. 10 „38,72 ms“). Dabei verbinden sich kleinere Blasen zu größeren, die ab einer kritischen Größe kollabieren. Mit zunehmender Fluenz kann ebenfalls eine Abnahme der primären Lebensdauer quantifiziert werden. Diese ist auf die erhöhte eingebrachte Energiemenge zurückzuführen. Bei höheren Fluenzen und damit mehr Energie im System nach der Bestrahlung kann die Materie schneller von der flüssigen in die gasförmige Phase überführt werden.
Zeitbereich 4	Nach dem Zerfall der größeren Blasen beginnt die vierte Phase, die sekundäre Lebensdauer der flüssigen Stoffe nach einmaliger Energiezufuhr. In dieser ist die Zersetzung weitgehend abgeschlossen. Die im bestrahlten Bereich zu beobachtende Bewegung kann auf Erstarrungsprozesse der flüssigen Zersetzungsprodukte zurückgeführt werden (Abb. 10 „53,28 ms“). Die sekundäre Lebensdauer weist eine Zunahme mit steigender Fluenz auf, welche ebenfalls auf die erhöhte Energiemenge im Material zurückgeführt werden kann. Bei höheren Fluenzen verbleibt nach dem Sieden mehr Restwärme im Material. Es wird mehr Zeit benötigt, um die endgültigen Umwandlungsreaktionen abzuschließen und die Wärme zu verteilen.
Infrarotspektroskopie	Der Bestrahlungseinfluss wurde am Linters-Substrat über Infrarotspektroskopie untersucht. Die IR-Spektren der laserbestrahlten Proben nach der Bestrahlung (Abb. 11 links) zeigen eine Abnahme der Peakintensitäten mit zunehmender

Fluenz, insbesondere zwischen 1030 cm^{-1} und 1161 cm^{-1} (gestrichelte Linien). Besonders wird die Abnahme ab einer Fluenz von $2,1\text{ Jcm}^{-2}$ sichtbar. Dies ist auf die Überschreitung der Ablationsschwellfluenz von $1,03\text{ Jcm}^{-2}$ (Linters) zurückzuführen. Die bestrahlten Proben wurden zusätzlich einer Heißwasserextraktion unterzogen, um wasserlösliche Reaktionsprodukte zu entfernen. Die Annahme bestand, dass umgewandelte Cellulose hierbei nicht abgetrennt werden dürfte, da die bekannten Cellulosemodifikationen I, II und weitere allesamt wasserunlöslich sind. Nach Extraktion aller wasserlöslicher Pyrolyseprodukte (Abb. 11 rechts) treten jedoch die Maxima der unbestrahlten Variante erneut auf. Die Substanzen, die das Spektrum verändert haben, sind somit wasserlöslich und daher keine geschmolzene Cellulose. Die verbleibende niedrige Intensität der Bande bei 1109 cm^{-1} ist auf nicht-wasserlösliche Reaktionsprodukte zurückzuführen.

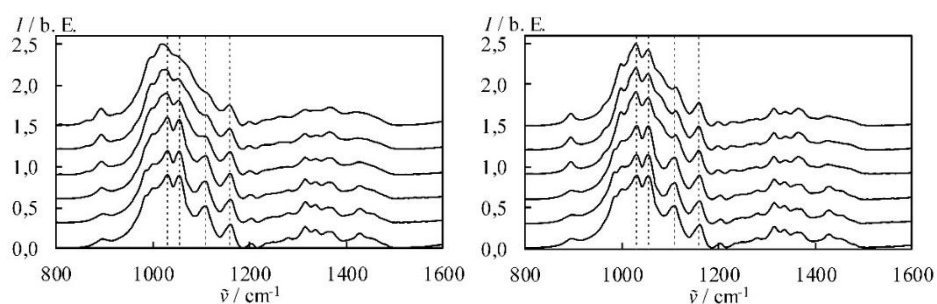


Abb. 11 IR-Spektren eines bestrahlten (links) sowie bestrahlten und wässrig extrahierten (rechts) Linters-Substrates in Abhängigkeit der Laserfluenz. Von unten nach oben: $0,0\text{ Jcm}^{-2}$, $0,3\text{ Jcm}^{-2}$, $0,5\text{ Jcm}^{-2}$, $2,1\text{ Jcm}^{-2}$, $5,2\text{ Jcm}^{-2}$, $13,7\text{ Jcm}^{-2}$.

Extraktion und Lichtmikroskopie

Um die beschriebene Beobachtung zusätzlich zu untermauern, wurden parallel lichtmikroskopische Aufnahmen vor und nach der Extraktion aufgenommen. Abb. 12 zeigt hierzu unterschiedliche Bereiche desselben Linters-Substrates. Hierbei sind auf der linken Seite Referenz- und Bestrahlungszone vor wässriger Extraktion dargestellt. Die scharfe Grenze der Bestrahlungszone in der Bildmitte ist ebenso wie die Stoffumwandlung, die mit einer schwachen Verfärbung einhergeht, gut erkennbar. Rechts ist dieselbe Probe nach wässriger Extraktion dargestellt. Die Verfärbung ist im oberen Bereich weitgehend verschwunden, zeigt sich nur noch etwas in der Randzone. Ebenso ist die initiale Faserstruktur der unteren Faserlagen im oberen Bildbereich wieder klar zu erkennen. Die Beobachtung einer Umwandlung in wasserlösliche Produkte wird demnach bestätigt.

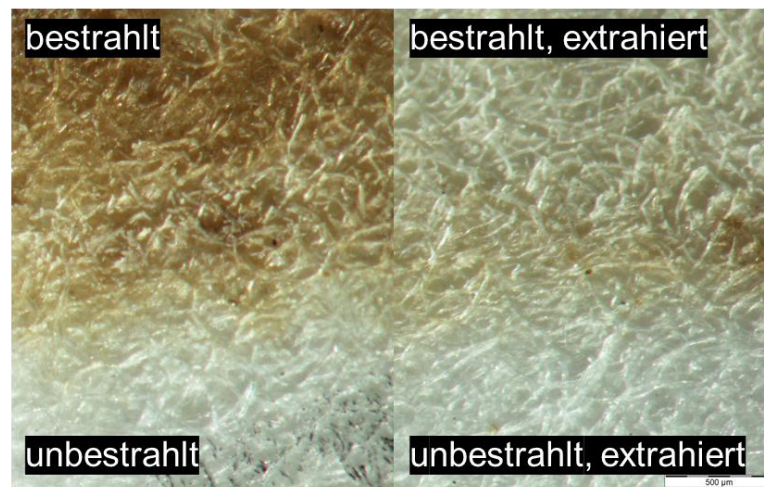


Abb. 12 Bestrahlte und unbestrahlte Linters-Probe vor und nach wässriger Extraktion (lichtmikroskopische Aufnahme)

Kristallinität

Der Kristallinitätsindex der Proben vor der Extraktion zeigt eine Abnahme mit zunehmender Fluenz unterhalb der Ablationsschwelle (Abb. 13 links). Diese Abnahme ist auf chemische Umwandlungsreaktionen zurückzuführen, die für die farbliche Veränderung verantwortlich sind. Oberhalb der Schwellfluenz flacht der Verlauf ab und der Kristallinitätsindex bleibt mehr oder weniger unverändert. Eine starke Abnahme korreliert mit dem Gehalt an Hemicellulose und anorganischen Zusätzen (Sulfat und Sulfit) oder an Lignin (CTMP).

Nach der wässrigen Extraktion (Abb. 13 rechts) zeigt der Kristallinitätsindex bei niedrigen Fluenzen ($H < H_{thr., Abl.}$) Schwankungen um die Werte ohne Extraktion, was darauf hindeutet, dass in diesem Fluenzbereich wenige wasserlösliche Produkte entstehen. Oberhalb der Schwellfluenz wird wiederum eine Stagnation beobachtet. Dennoch liegt der Kristallinitätsindex generell über den Werten der unbestrahlten Substrate, was als eine Erhöhung des kristallinen Materialanteils interpretiert werden kann. Die Papiere Sulfat, Sulfit und CTMP weisen nach wässriger Extraktion auch ohne Bestrahlung einen höheren Kristallinitätsindex auf. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Material von Beginn an wasserlösliche Verbindungen enthält, die den Kristallinitätsindex senken.

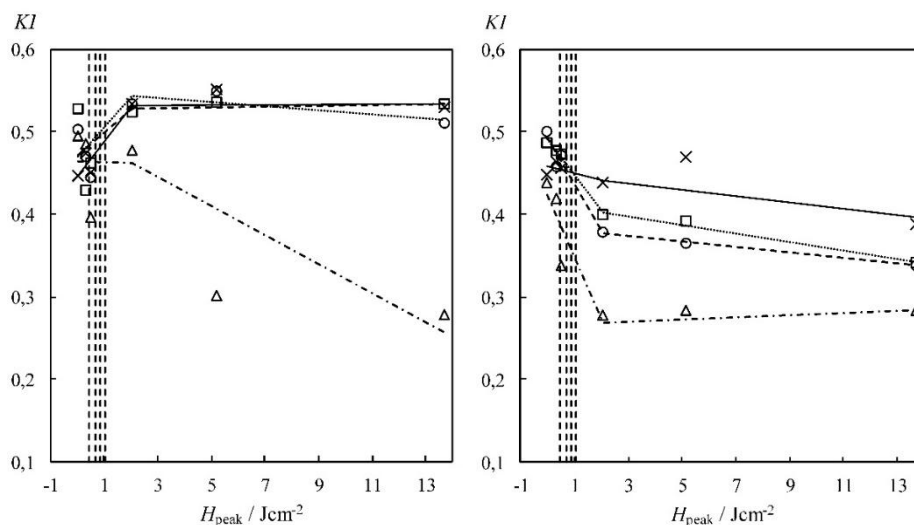


Abb. 13 Kristallinitätsindex der bestrahlten (links) sowie der bestrahlten und wässrig extrahierten Substrate (rechts) als Funktion der Laserfluenz. Linters: durchgezogene Linien, Kreuze; Sulfat: gepunktete Linien, Quadrate; Sulfite: gestrichelte Linien, Kreise; CTMP: gepunktstrichelte Linien, Dreiecke. Geraden sind abschnittsweise polynomische Regressionen ersten Grades und verdeutlichen den prinzipiellen Verlauf. Vertikale Linien zwischen 0 Jcm^{-2} und 2 Jcm^{-2} sind die Schwellfluenzen des Ablationsregimes des jeweiligen Substrats.

Materialbilanz der Bestrahlung

Die beobachtete heftige Reaktion des cellulosischen Substrates auf Laserstrahlung deutet neben der beobachteten Reaktion auf eine Umwandlung hin zu gasförmigen Produkten hin. In diesem Kontext wurde daher die Massenbilanz einer Bestrahlung untersucht. Hierzu wurden die Substrate zunächst großflächig bestrahlt und die Massenbilanz ermittelt. Im Anschluss wurden zusätzlich die wasserlöslichen Anteile durch Heißwasserextraktion entfernt, sodass sich folgendes Bild ergab (Abb. 14).

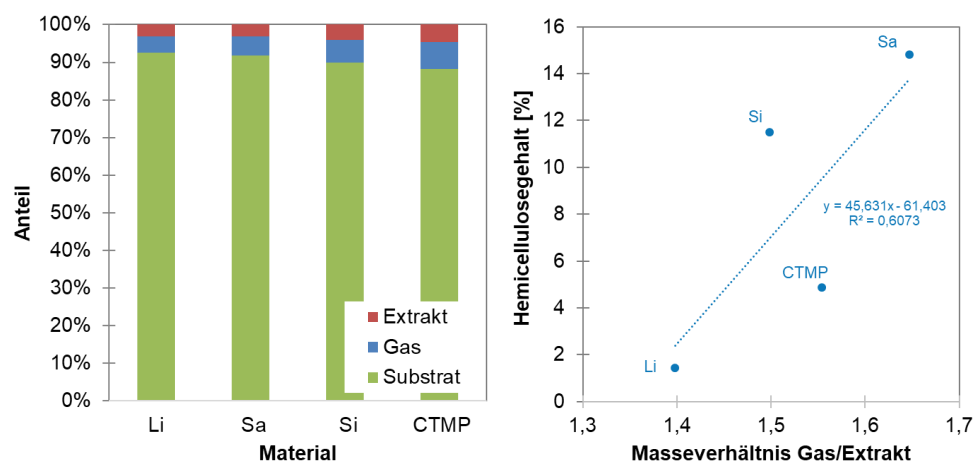


Abb. 14 Materialbilanz der bestrahlten Faserstoffe (links) und Korrelation der Gasbildung mit dem Hemicellulosegehalt (rechts)

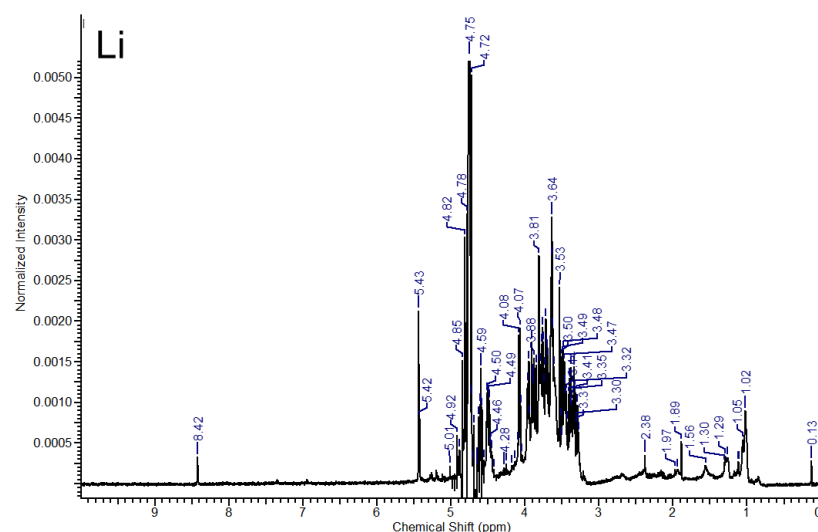
Es zeigt sich zunächst sehr deutlich, dass unter den gewählten Bedingungen wie

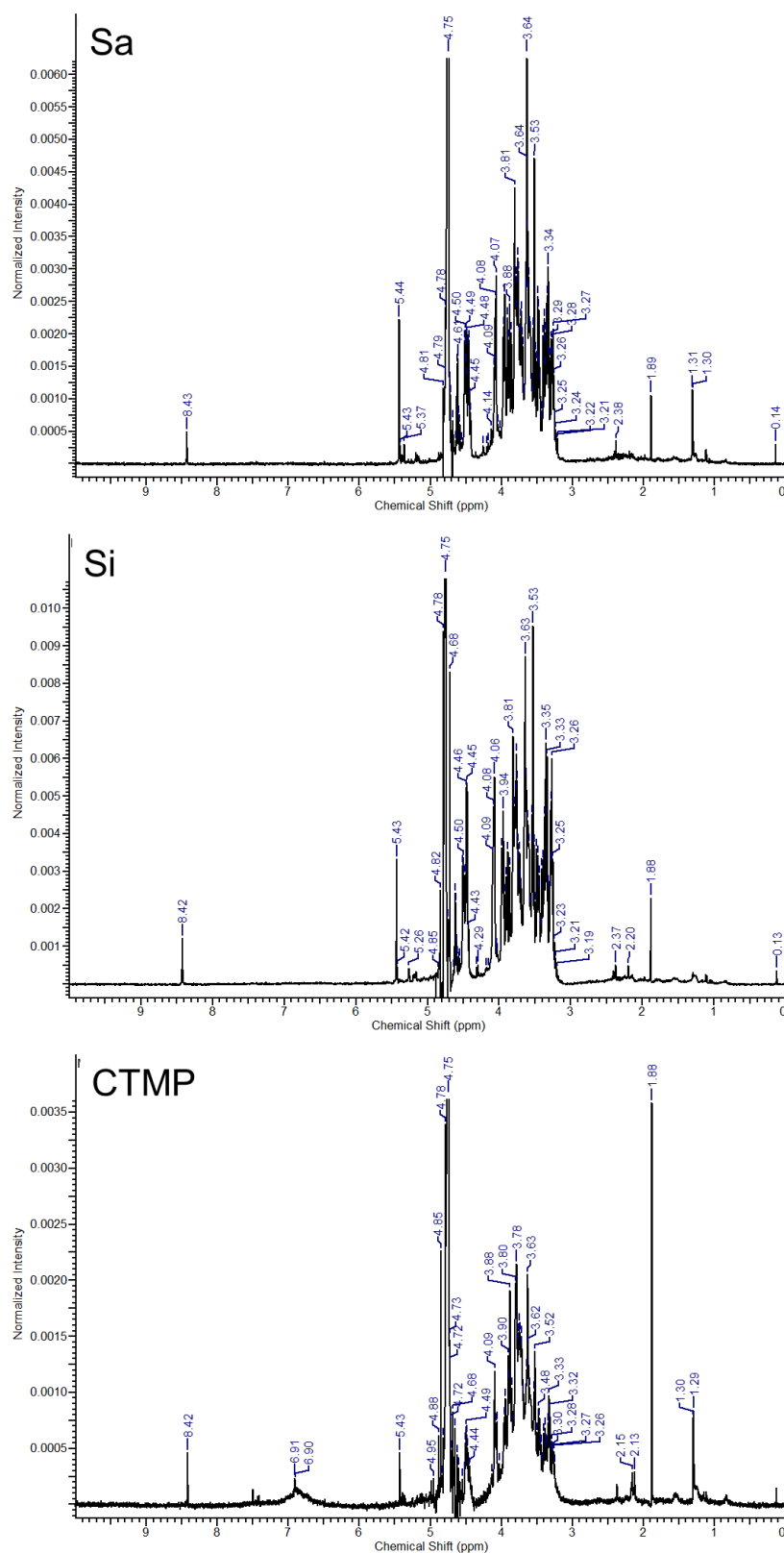
zu erwarten ein Großteil des Substrates nicht umgewandelt wurde. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den mikroskopischen Aufnahmen nach wässriger Extraktion. Etwa 5-8 % der Ursprungsmasse entwickeln sich unter diesen Bestrahlungsbedingungen hin zu gasförmigen Abbauprodukten; weitere 3-5 % zu wasserlöslichen. Der Anteil an ursprünglich umgewandelten Substrat ist in dieser Betrachtung nicht relevant, da er maßgeblich durch die Bestrahlungsbedingungen und die Substratgeometrie beeinflusst wird. Es fällt jedoch auf, dass bei identischen Bestrahlungsbedingungen die Sulfat-Probe den größten Umsetzungsgrad zeigt, was auch ausschlaggebend für die Gestaltung des Stoffsystems (M3) in Phase 2 war.

Die Masseverhältnisse zwischen gasförmigen und wasserlöslichen Produkten, d.h. umgewandelter Materie, sind demnach für Li: 1,30; Sa: 1,65; Si: 1,50; CTMP 1,55. Der überwiegende Teil der umgewandelten Materie ist also nicht für ein Fügeverfahren nutzbar, sondern muss als Stoffverlust einkalkuliert werden. Ein schwacher Trend lässt sich nach Gegenüberstellung mit dem Hemicellulosegehalt (ermittelt über die Alkalilöslichkeit S18) erkennen. Demnach bilden sich bei höherem Hemicellulosegehalt verstärkt gasförmige Abbauprodukte. So geht die Bestrahlung von Linters mit dem geringsten Masseverlust einher, die von Sulfat mit dem größten innerhalb der Vergleichsgruppe.

Analyse der Extrakte

Die aus obigem Experiment resultierenden wässrigen Extrakte wurden im Anschluss schonend eingedampft und einer NMR-spektroskopischen Analyse unterzogen. Die resultierenden Spektren sind in Abb. 15 dargestellt. Es zeigt sich zunächst, dass die Vielzahl der auftretenden Peaks das Vorhandensein eines Stoffgemisches belegt. Eine eindeutige Zuordnung ist demnach ohne weitere Auftrennung nicht möglich. Infolgedessen wurde zur genaueren Analyse das Auftreten einzelner Peaks mit Literaturdaten abgeglichen [Azuma 1993]. Hierdurch können literaturbekannte Pyrolyseprodukte von Polysacchariden wie etwa Levoglucosan, Cellobiosan, Cellotriosan, Cellotetraosan oder Cello-octaosan vermutet werden. (Singulett 5,44 ppm). Da die charakteristischen Peaks jedoch sehr eng beieinanderliegen, ist eine genauere Zuordnung an dieser Stelle nicht möglich.



Abb. 15 ^1H -NMR-Spektren der wässrigen Extrakte der lasererzeugten Abbauprodukte (D_2O)

**Resonante
Anregung von
Molekülschwingun-
gen**

Ein gezieltes Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch die Anregung von Molekülschwingungen mittels der resonanten Absorption von Laserstrahlung wird in diesem Abschnitt thematisiert. Die Untersuchungen wurden am Laserinstitut Hochschule Mittweida am Titan:Saphir-Lasersystem mit durchstimmbarer Wellenlänge der Arbeitsgruppe DusL durchgeführt. Da die geringen Pulsenergien keine Einzelpulsabträge ermöglichen, werden bei erhöhter Repetitionsrate (1 kHz) und geringer Verfahrensgeschwindigkeit (5 mm/s) Abtragsspuren erzeugt. Diese werden mittels Rasterelektronenmikroskopie (JEOL) untersucht. Eine Untersuchung mittels ATR-IR-Spektroskopie ist aufgrund der geringen Strukturgrößen nicht möglich.

Aufgrund der Lage der Absorptionsmaxima der Wasserstoffbrückenbindungen im fernen Infrarot werden resonante Wellenlängen benachbarter Molekülbindungen verwendet. Bei einer Wellenlänge von 3 μm liegt ein Absorptionsmaximum der OH-Streckschwingung. Die Anregung dieser Schwingung könnte zum Energieübertrag auf die benachbarte, schwächere Wasserstoffbrückenbindung und zum Aufbrechen dieser führen. Die Bestrahlung mit ultrakurzgepulster Laserstrahlung der Wellenlänge 3,4 μm sorgt für die Anregung der Streck-schwingung der CH-Bindungen in der Cellulose. Ein Aufbrechen dieser Bindung könnte zur Erzeugung von freien Wasserstoffatomen führen. Weiterhin wurden die Papier-Proben als Referenz mit Laserstrahlung der Wellenlänge 4 μm bestrahlt, bei welcher Cellulose kein Absorptionsmaximum aufweist. Trotz ähnlicher Pulsenergien wie bei 3 und 3,4 μm konnte kein Abtrag beobachtet werden. Dies wird als Indiz der Wirksamkeit der resonanten Absorption gedeutet.

In den rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bestrahlten Bereiche ist zu erkennen, dass bei allen Papieren und beiden Wellenlängen die Cellulosefasern getrennt werden (Abb. 16). Bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 3 μm entstehen am Rand des bestrahlten Gebietes runde Ablagerungen, wie sie nach Durchlaufen einer flüssigen Phase und dem anschließenden Erstarren aufgrund der Oberflächenspannung zu erwarten sind. Da die geringen Strukturgrößen eine spektroskopische Untersuchung ausschließen ist nicht bestimmbar, ob die Cellulosefasern geschmolzen oder in kurzkettige Saccharidmoleküle gespalten wurden.

Bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 3,4 μm entstehen deutlich weniger runde Ablagerungen. Stattdessen ist im Abtragsbereich eine Vielzahl an feinen Fasern vorzufinden. Diese besitzen Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ und liegen somit in der Größenordnung der Cellulosemikrofibrillen [Janardhnan 2006]. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Anregung der CH-Streckschwingung in einem Abspalten des Wasserstoffs resultiert. Eine Kombination zweier Wasserstoffatome führt zur Bildung von Wasserstoffgas. Dies sollte vorwiegend im Randbereich, bei kleinen Fluenzen dem Abtrag durch thermische Effekte überwiegen. Die schlagartige Expansion des Gases innerhalb einer Cellulosefaser infolge einer Erwärmung könnte zum Auftrennen der Faser und zur Separation der Mikrofibrillen führen.

Zwischen den Papier-Substraten sind keine erheblichen Unterschiede zu erkennen. Dies kann auf ein ähnliches Absorptionsverhalten im Wellenlängenbereich von 3 μm bis 4 μm zurückgeführt werden, da die Spektren in diesem Bereich stets eine ähnliche Bandenstruktur aufweisen.

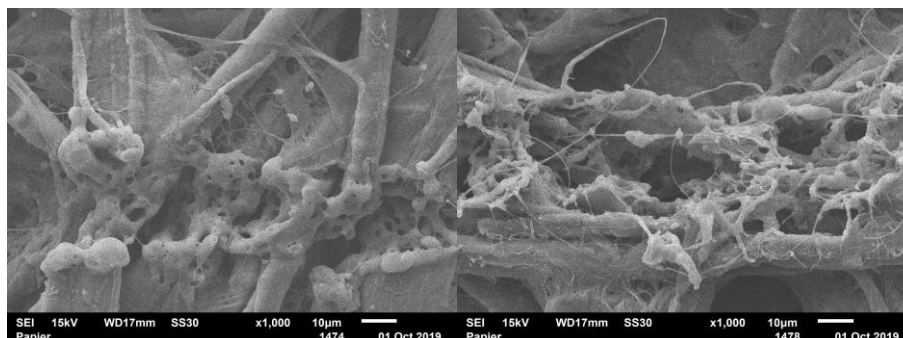


Abb. 16 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bestrahlungszonen; Bestrahlungswellenlänge links 3 μm , rechts 3,4 μm

Resümee

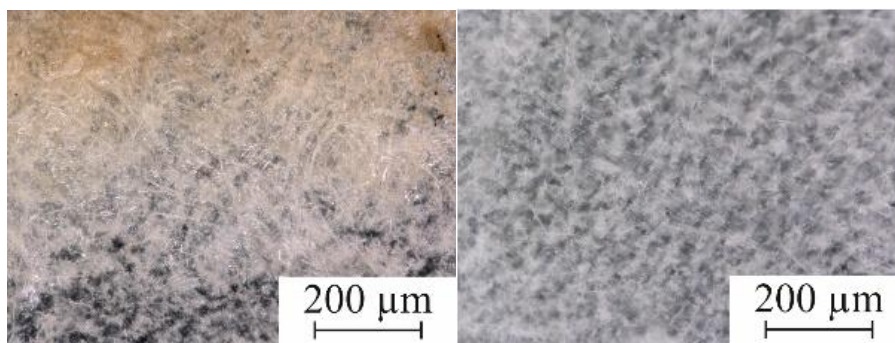
Bei der Bestrahlung von Papierproben (Linters-, Sulfat-, Sulfit- und CTMP-Substrat) mit CO-Laserstrahlung der Wellenlänge 5,6 μm wurden zwei fluenzabhängige Wechselwirkungsregime nachgewiesen. Bei niedrigen Fluenzen wird ab einer materialspezifischen Schwellfluenz eine Bräunung des Papiers hervorgerufen. Mit weiterer Erhöhung der Energiedichte setzt Abtrag ein. Nach der Wechselwirkung sind homogene Ansammlungen schmelzartiger Rückstände in Form von Blasen mit einigen 10 μm Durchmesser vorzufinden. Diese deuten auf die Koexistenz von gasförmigen und flüssigen Substanzen hin. Mittels der IR-Spektroskopie wurde eine Abnahme von Peakintensitäten im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} nachgewiesen. Für sich genommen spricht dieses Verhalten für eine Umwandlung zur Cellulose II-Konfiguration, welche nach einem Schmelzen und Erstarren der Cellulose vorliegen könnte. Die Rückkehr dieser Banden nach der Extraktion von wasserlöslichen Produkten deutet jedoch auf eine Zersetzung in kurzkettige Zuckermoleküle ohne geordnetes Bindungsnetzwerk hin. Mittels der Hochgeschwindigkeitsvideografie wurde die Existenz einer flüssigen Phase mit vier charakteristischen Zeitbereichen während der Blitzpyrolyse von Cellulose infolge Laserbestrahlung nachgewiesen. Ein hochdynamisches Sieden durch die Koexistenz flüssiger und gasförmiger Pyrolyseprodukte ist zu beobachten. Die resonante Anregung von Molekülschwingungen durch Bestrahlung mit Laserstrahlung der Wellenlängen 3 μm und 3,4 μm weist ebenfalls einige visuelle Indizien eines Schmelzens auf. Eine spektroskopische Untersuchung wurde durch die geringe Strukturgröße verhindert. Zusammenfassend wurden keine eindeutigen Hinweise auf ein Schmelzen von Cellulose durch Laserbestrahlung gefunden. Der beobachtete flüssige Zwischenzustand ist Folge der thermischen Zersetzung der Cellulosemoleküle und ist nicht dauerhaft vorhanden. Hinsichtlich der Eignung für einen Fügeprozess ist dies nach wie vor von Interesse. Das Verbinden zweier Substrate durch eine schmelzförmige Substanz bestehend aus kurzkettigen Molekülen ähnelt jedoch aus verfahrenstechnischer Sicht eher dem Kleben als dem Schweißen.

5.2 Kombination von Druck und Laserstrahlung

Reproduktion bekannter Versuche

In einem ersten Schritt wurden die Versuchsparameter von Schroeter und Felix [Schroete 2005] nachgebildet, um die Ergebnisse der bekannten Schmelzbeobachtungen von Cellulose zu reproduzieren. Um ausreichend niedrige Fluenzen zu gewährleisten, wurde die Bestrahlung in einem Abstand von 100 mm zum Laserstrahlfokus durchgeführt. Durch die Defokussierung vergrößerte sich jedoch der Strahldurchmesser auf ca. 6,7 mm und traf nicht mehr nur auf den Spalt oder das gepresste Papier. Dies macht es schwierig zu unterscheiden, ob die beobachteten Effekte eine Folge der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Papier sind oder durch die Erwärmung der Kontaktbolzen verursacht werden. Um dies zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Bestrahlungsstrategien verwendet. Zum einen wurde eine Linie direkt auf dem Spalt gescannt und somit das Papier direkt bestrahlt. Zum anderen wurden zwei Linien in einem Abstand von 2 mm zum Spalt auf den Bolzen gescannt und das Papier indirekt erwärmt. Da die Fluenz hier eine untergeordnete Rolle spielt, wurde der Abstand zum Fokus auf etwa 50 mm reduziert. Der Strahl mit einem resultierenden Radius von 1,7 mm kommt nicht mit dem Papier in Kontakt. Die direkt bestrahlte Probe (Abb. 17 links) ist im oberen Bereich gebräunt, wobei die Verfärbung zum Zentrum hin abnimmt. Dies ist auf den direkten Kontakt mit der Laserstrahlung zurückzuführen, die auch den Großteil des Papiers außerhalb der Bolzen verbrennt. Dies ist auch bei indirekter Erwärmung leicht erkennbar und sollte durch eine andere Prozessgestaltung (weniger Defokussierung, induktive Erwärmung, etc.) vermieden werden. Die durch direkte Bestrahlung erzeugte Probe hat ein ähnliches optisches Erscheinungsbild mit erhöhter Transparenz.

Die Verarbeitung von Papierprodukten unter Druck und Wärme ähnelt einem in der Papierindustrie etablierten Verfahren, das als Siegeln oder Heißpressen bezeichnet wird [Bleischmidt 2010, Bleisch et al. 2014]. Die Verbindung beim Versiegeln von Papiersubstraten wird durch eine zusätzliche thermoplastische Schicht hergestellt, da es keinen geeigneten Temperaturbereich zum Schmelzen gibt. Da die verarbeiteten Proben einige Eigenschaften einer Schmelze aufweisen und es an Informationen über die chemischen und physikalischen Vorgänge beim Heißsiegeln ohne Thermoplastschicht mangelt, werden Untersuchungen mit indirekter Erwärmung durch Bestrahlung der Bolzen durchgeführt. Vorteilhaft im Vergleich zur direkten Bestrahlung ist die homogenere Umwandlung des Papiers sowie weniger verbrannte oder zersetzte Materialbereiche.



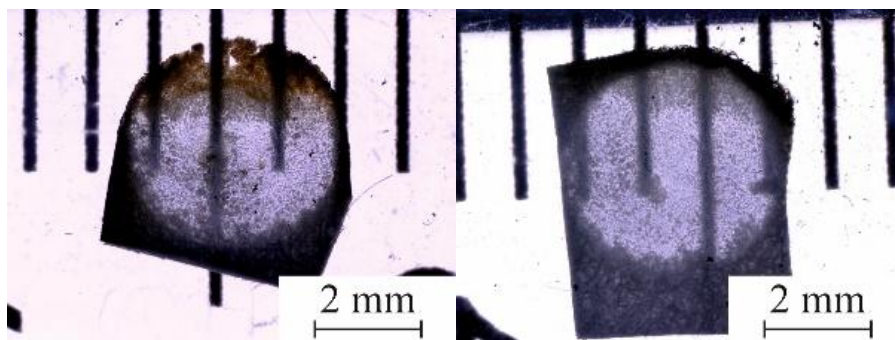
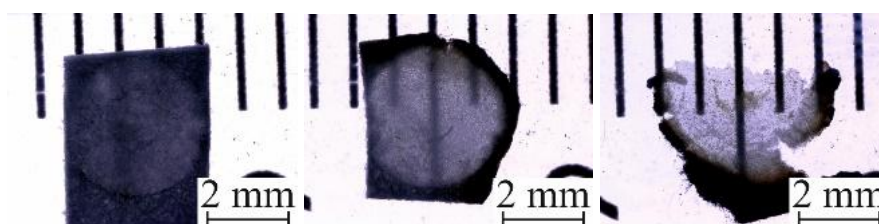


Abb. 17 Sulfatsubstrat nach Umwandlung durch direkte Bestrahlung (links) und Bestrahlung der Stahlbolzen (rechts).

Einfluss der Prozessparameter

Bei der Bearbeitung der Papierproben nimmt die Transparenz im Kontaktbereich in der Regel zu, da die Kompression die Dicke und damit die Lichtstreuung reduziert. Bei mittleren Bolzentemperaturen nimmt die Transparenz mit zunehmendem Druck zu, was nicht nur auf die reduzierte Dicke, sondern auch auf eine Veränderung der Faserstruktur zurückzuführen ist. Sind die Fasern bei geringen Kräften noch deutlich sichtbar, verschwinden sie bei höheren Kräften und die Schleifspuren der Kontaktbolzen prägen sich in die Oberfläche ein. Bei erhöhtem Druck und Raumtemperatur bleiben die Fasern intakt. Mit steigender Temperatur nimmt die Transparenz weiter zu, bis bei einer Temperatur von 321 °C eine nahezu transparente Probe entsteht. Die dunkleren Bereiche in den Bildern der Dunkelfeldmikroskopie zeigen Bereiche der Probe an, in denen entweder gerichtete Reflexion oder gerichtete Transmission auftritt. Ein unkomprimierter Faserverbund in Kombination mit den relativ transparenten Zellulosefasern hat aufgrund der vielen Grenzflächen zwischen den Fasern ein stark streuendes Erscheinungsbild. Verstärkt wird dies durch die polykristalline Struktur innerhalb der Zellulosefaser. Bereiche mit erhöhter Transparenz sind also das Ergebnis einer Verdichtung des Faserverbundes. Die Anzahl der Grenzflächen wird reduziert und die Oberflächen- und Volumenstreuung nimmt ab. Außerdem wird ein Teil der kristallinen Bereiche durch die mechanische Einwirkung zerstört. Amorphe Bereiche wirken aufgrund der geringeren Brechungsindexschwankungen transparenter als polykristalline Bereiche. Ab 1299 bar reichen die Drücke in Kombination mit der Bolzentemperatur aus, um ein gewisses Fließverhalten zu induzieren und Material aus dem Bolzenzwischenraum zu verdrängen. Nach dem Austritt folgt die partielle Zersetzung durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung. (Abb. 18)



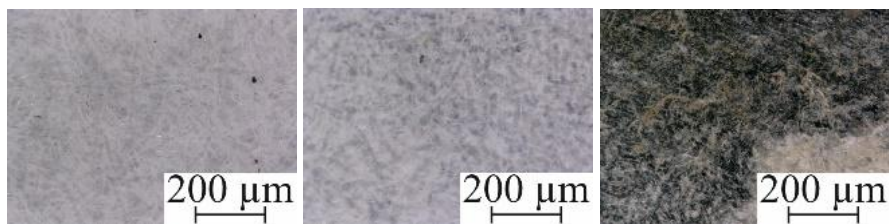


Abb. 18 Prozessiertes Linters-Substrat bei einem Druck von 1455 bar als Funktion der Bolzentemperatur (von links nach rechts: Raumtemperatur, 219 °C, 321 °C). Oben: Gegenlicht 50x, unten: Dunkelfeldbeleuchtung 400x.

Infrarotspektroskopie

Der für die Interpretation der Umwandlung von Cellulose I in II bedeutsame Bereich des IR-Spektrums zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} zeigt keine charakteristischen Veränderungen der Peakpositionen oder -intensitäten (Abb. 19). Lediglich die Intensität der Bande bei 1107 cm^{-1} nimmt leicht ab. Dies deutet darauf hin, dass die Cellulose-I-Konfiguration weiterhin vorherrscht. Ein Aufschmelzen ist daher unwahrscheinlich.

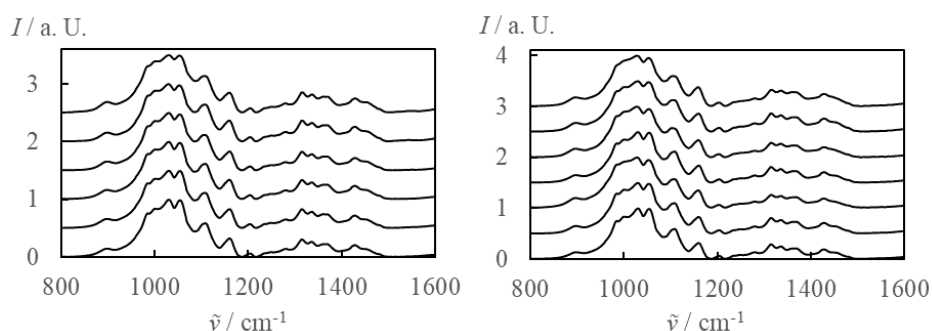


Abb. 19 IR-Spektren des Linters-Substrats. Links: bei einer Bolzentemperatur von 240 °C und in Abhängigkeit des Drucks (von unten nach oben: 260 bar, 520 bar, 780 bar, 1039 bar, 1299 bar, 1455 bar), rechts: bei einem Druck von 1455 bar und in Abhängigkeit der Bolzentemperatur (von unten nach oben: Raumtemperatur, 142 °C, 198 °C, 219 °C, 240 °C, 253 °C, 321 °C).

Kristallinität

Beim Kristallinitätsindex (Abb. 20) ist eine Abnahme mit steigender Presskraft bzw. steigender Temperatur zu beobachten. Diese Abhängigkeit kann auf die fortschreitende mechanische Zerstörung der kristallinen Teilbereiche bei höheren Drücken zurückgeführt werden, die durch höhere Temperaturen aufgrund einer Viskositätssenkung verstärkt wird. Dies führt zu einer Zunahme der amorphen Teilbereiche und einer Abnahme der kristallinen Teilbereiche. Dies ist auch ein Grund für die zunehmende Transparenz, da amorphe Bereiche weniger streuen als polykristalline Bereiche.

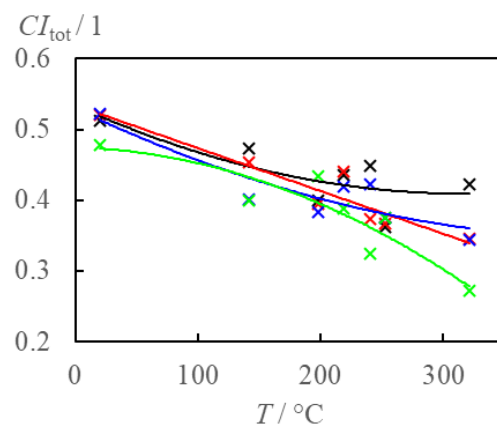


Abb. 20 Kristallinitätsindex von Linters (schwarz), Sulfat (rot), Sulfit (blau) und CTMP-Substrat (grün) bei einem Druck von 1455 bar in Abhängigkeit der Bolzentemperatur.

Resümee

Die Grunderkenntnis bei den Untersuchungen zur Kombination von Druck und Laserstrahlung ist, dass eine Umwandlung des Papiers nicht durch die Wechselwirkung mit der Strahlung, sondern durch die Wärme der Kontaktbolzen bedingt wird. Das Pressen unter erhöhter Temperatur ähnelt dem etablierten Verfahren Siegeln. Da wenig Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Vorgänge beim Siegeln unter dem Gesichtspunkt einer Schmelzbildung existieren wurden weiterführende Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter durchgeführt. Bei einer maximalen Bolzentemperatur von rund 240 °C steigt die Transparenz der Probe mit zunehmender Presskraft. Dies ist auf die Verringerung der Dicke und somit der Lichtstreuung sowie auf die mechanische Zerstörung kristalliner Bereiche zurückzuführen. Letzteres wird durch die Abnahme des totalen Kristallinitätsindex belegt. Amorphe Bereiche erscheinen aufgrund des gleichmäßigeren Brechungsindex transparenter als polykristalline Gebiete. Visuelle Hinweise auf eine verringerte Viskosität sind das Einprägen von Schleifspuren, eine Abnahme der Faserstruktur sowie die Verdrängung und das Austreten des Papiers zwischen den Bolzen. Da in den IR-Spektren nur geringfügige Veränderungen festzustellen sind, kann ein ganzheitliches Schmelzen und somit eine Umwandlung in Cellulose II ausgeschlossen werden. Sämtliche beschriebenen Veränderungen können auch bei konstanter Presskraft und steigender Bolzentemperatur beobachtet werden. Dies spricht für eine weitere Verringerung der Viskosität mit steigender Temperatur, wodurch die kristallinen Bereiche einfacher mechanisch zerstört werden können. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass zwar einige visuelle Hinweise auf ein Schmelzen vorliegen, die spektroskopischen Untersuchungen jedoch gegen einen Schmelzzustand sprechen. Als Verbindungsmechanismus wird eine leichte Verringerung

der Viskosität und ein Aufeinanderpressen der Fasern sowie eine lokale Verbindung durch adhäsive Kräfte gesehen. Mit den vorliegenden Erkenntnissen ist hingegen ein Fügen von Papier möglich, wobei Festigkeiten über der des einfachen Papiers erreicht werden können.

5.3 Additivierte Papiere

Konzeptionierung Mit den Erkenntnissen der vorherigen Untersuchungen lagen nun grundlegende Informationen vor, die es erlauben, additivfreie Modellpapiere aufzuschmelzen. Die Anwendungsbreite hinsichtlich industriell relevanter Papiere ist jedoch damit nicht berücksichtigt. Auf den bereits ermittelten Wechselwirkungen aufbauend wurden daher nun solche Papieradditive ausgewählt, von denen eine Beeinflussung der Materialreaktion auf Bestrahlung und besonders auf die Ausbildung der Fügestelle zu erwarten ist, und in weitere im Labormaßstab erzeugte Modellpapiere eingebunden. Betrachtet wurden Füllstoffe, festigkeitssteigernde Additive und Leimungsmittel. Aber auch der Einfluss zweier für Faltschachtelkartone üblichen Deckstriche und eines ungebleichten Kraft-Zellstoffes wurde in die Untersuchungen einbezogen. Als Stoffsystem wurde in allen anderen Fällen eine Mischung aus Eukalyptus- und Langfaserzellstoff (gemahlen auf 21 SR) eingesetzt (M3). Die Muster wurden im Anschluss bestrahlt und mikroskopisch untersucht.

Charakterisierung Die formierten Papiere wurden materialprüftechnisch untersucht. (Abb. 21) Die folgende Gegenüberstellung der Zugfestigkeiten zeigt einen positiven Einfluss durch Trocken- und Nassfestmittel. Das steht in guter Übereinstimmung zur Erwartung. Füllstoffe und Leimungsmittel verringern die Festigkeit durch Verschlechterung der Faser-Faser-Bindung bzw. Reduktion der Faser-Faser-Bindungsfläche. Ein vergleichbares Bild zeigt der Z-Zugversuch. Die Trends sind hier ähnlich.

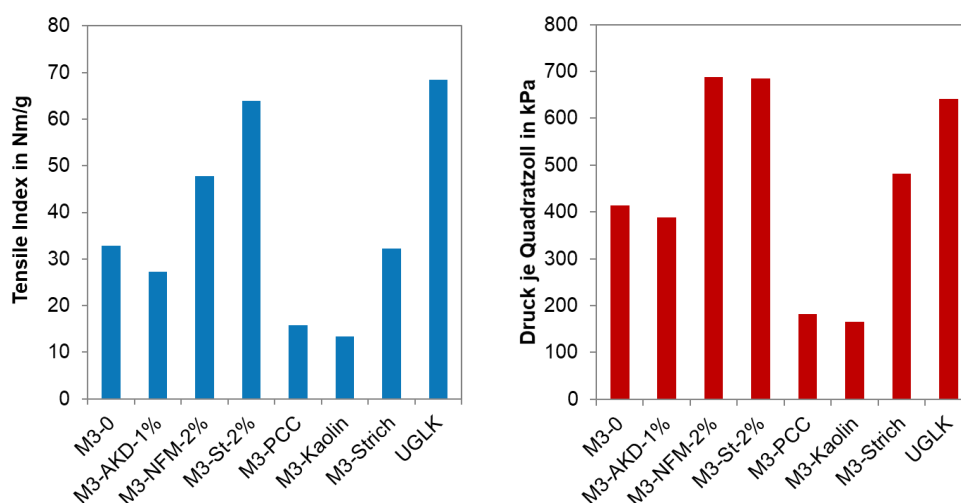


Abb. 21 Zugfestigkeiten (links) und Z-Spaltfestigkeiten (rechts) der additivierten Papiermuster

Mikroskopie

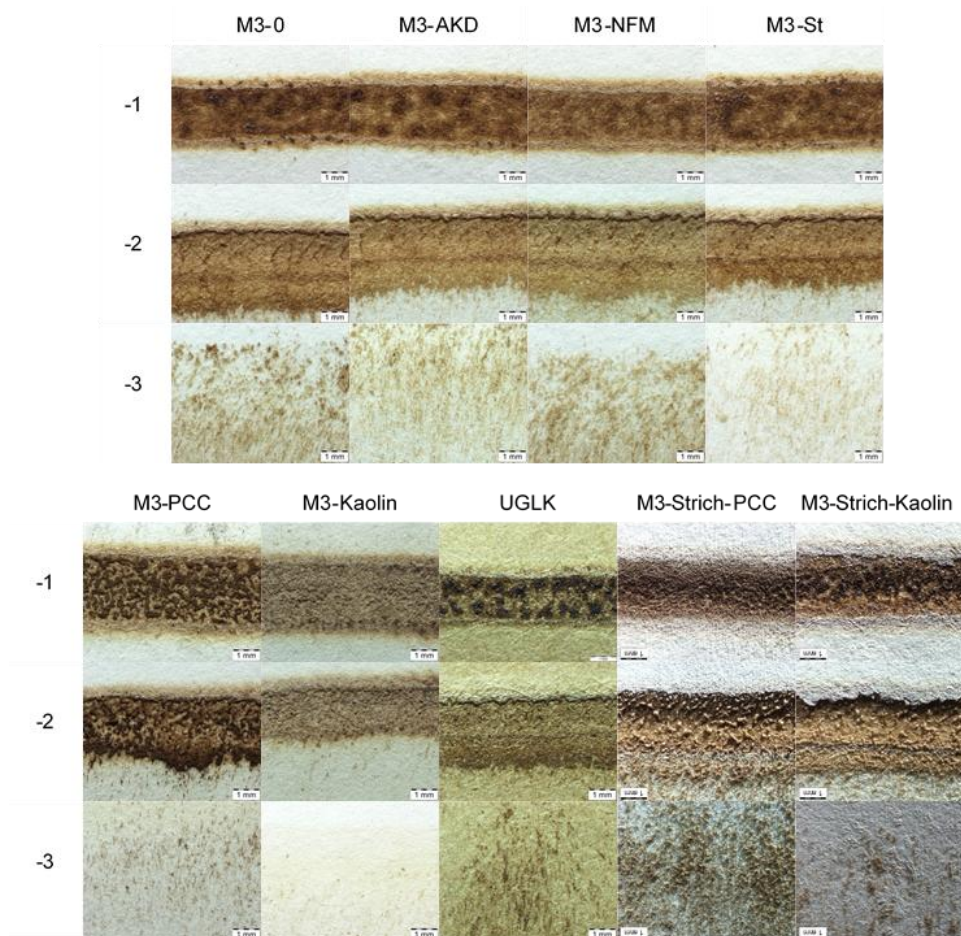


Abb. 22 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Bestrahlungszonen der Phase 2-Substrate

Bei den additivierten Proben konnte beobachtet werden, dass der Abtrag durch den Laser (Abb. 22) bei dem reinen M3-Faserstoff und bei den Varianten mit Nassfestmittel, Stärke und Leimungsmittel gegenüber nicht-additivierten Zellstoffpapieren (Sulfat und Sulfit) jeweils sehr ähnlich war. Vom visuellen Eindruck her ist demnach keine signifikante Beeinflussung durch diese Additive wahrzunehmen. Auch unter Stickstoffquerstrom (Versuchsreihe 2 und 3) wurden bei diesen Versuchsproben große Mengen an Abbauprodukten aus der Bestrahlungszone herausgetragen.

Die Varianten unter Füllstoffeinsatz jedoch zeigen ein deutlich verändertes Bild. So lassen sich erstarrte Rückstände der Schmelze nicht mehr deutlich wahrnehmen. Stattdessen konnte beobachtet werden, dass sich das abgebaute Material an die anorganischen Partikel des Füllstoffes angelagert hat und in stark verfärbten Partikeln resultierte. Interessanterweise kann dieser Effekt nicht auf die Zersetzung eines Bindemittels zurückgeführt werden, da er bei gefüllten wie gestrichenen Papieren gleichermaßen auftritt. Unter Stickstoffquerstrom zeigte sich, dass der Anteil an Schmelze, der aus der Bestrahlungszone herausgetragen wurde vergleichsweise gering ausfiel. Dies lässt sich ebenso auf den beschriebenen Anlagerungseffekt zurückführen. Bei der passiven Bestrahlung über ein Opferpapier bei Versuchsreihe 3 ließ sich ebenso nur sehr wenig Material durch den verwendeten Stickstoffstrom auf das zweite Papier übertra-

gen.

Im Falle der zusätzlich in die Versuche eingebundenen Probe aus UGLK kam es bei der Versuchsreihe 1 zu Ansammlungen von dunklen Bläschen, verstärkt zu den Rändern der Bestrahlungszone hin. Dieses Verhalten gleicht der Bestrahlung des untersuchten CTMP und lässt sich durch den höheren Lignin-Anteil begründen. Die Bildung hochkohlenstoffhaltiger Pyrolyseprodukte begründet dabei die starke Verfärbung. Bei der Bestrahlungsreihe 2 konnte dieser Effekt interessanterweise durch den Stickstoffstrom, und damit die Entfernung der Bestrahlungsprodukte aus der Bestrahlungszone heraus, unterdrückt werden.

Fazit

Eine Beeinflussung des Bestrahlungsergebnisses durch konventionelle Papieradditive wie Trockenfestmittel, Nassfestmittel oder Leimungsmittel ist durch visuelle Begutachtung nicht festzustellen. Füllstoffhaltige Papiere werden durch Laserbestrahlung stark verändert. Die visuelle Bildung von freiliegender Schmelze scheint verringert. Es bleibt abzuwarten, inwieweit sich ein Effekt auf die mechanischen Eigenschaften einer korrespondierenden Fugestelle ergibt

6 Entwicklung eines Fügeverfahrens

Fügung von Papiermustern unter Druck und Wärme

Die Umwandlung von Papier unter Druck- und Wärmeeinwirkung wurde zur Erzeugung einiger Fügeverbindungen im Überlappstoß angewandt. Es muss jedoch an dieser Stelle festgehalten werden, dass die beobachteten Effekte nicht der Bestrahlung mit Laser sondern vielmehr einer Erhöhung der Bolzentemperatur zuzuschreiben sind. Wird ausschließlich Druck und keine Wärme aufgebracht so findet keine Verbindung der Substrate statt. Mit steigender Laserleistung d.h. Bolzentemperatur steigt die Haftfestigkeit der Fügepartner und eine dauerhafte Verbindung tritt ein. Die Bolzentemperatur musste niedriger als bei einzelnen Substraten gewählt werden, da die Verdrängung von Material bei Verringerung der Viskosität zu einem Abknicken von überstehendem Material führt. Dieses wird durch reflektierte Laserstrahlung verbrannt. Um Verbrennungsreaktionen im Bereich der Kontaktbolzen zu unterdrücken wurde Stickstoff als Schutzgas eingesetzt. Dies kann vollständig durch eine alternative Heizart vermieden werden.

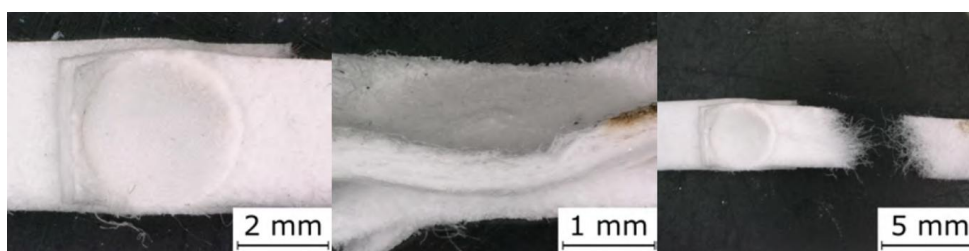


Abb. 23 Bei einer Bolzentemperatur von rund 250 °C gefügte Linters-Substrate.

Bei der Verbindung von Linters-Substraten können Festigkeit erreicht werden, welche die des reinen Papiers übersteigen (Abb. 23) Ein Versagen im händischen Zugtest findet dann neben der Fügezone statt. Das Sulfat- und das Sulfite-Substrat knicken bei ähnlichen Temperaturen infolge Materialverdrängung ab und verbrennen. Die daher gewählten geringeren Bolzentemperaturen resultieren in geringeren Festigkeiten und führen zum Versagen der Verbindung (Abb. 24).

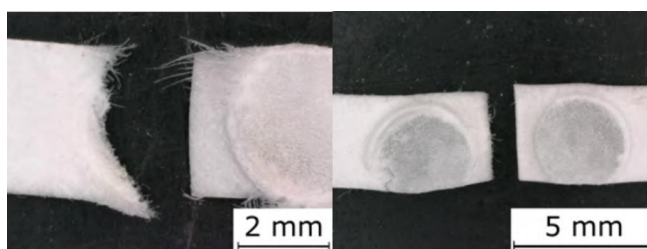


Abb. 24 Im händischen Zugversuch durch Materialversagen im Randbereich (links) oder flächiges Lösen (rechts) getrennte Fügepartner.

Dies kann im Randbereich der Fügezone, flächig oder als Kombination beider Varianten auftreten. Beim CTMP-Substrat konnte bereits bei sehr geringen

Temperaturen von rund 170 °C eine Verbindung erzielt werden (Abb. 25). Als Ursache wird der hohe Ligninanteil und dessen geringe Glasübergangstemperatur gesehen. Die Wärme der Bolzen sorgt für eine Verringerung der Viskosität und die hohen Drücke für ein Eindringen in den Faserverbund des Fügepartners.

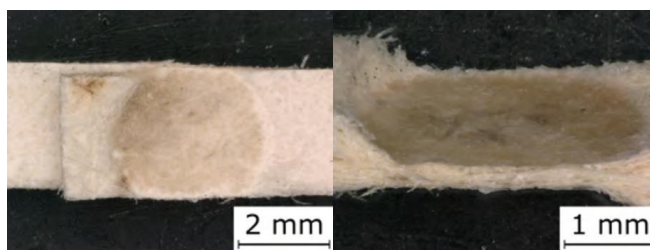


Abb. 25 Bei einer Bolzentemperatur von rund 170 °C gefügte CTMP-Substrate.

Abgeleitete Erkenntnisse aus den durchgeführten Arbeiten

Die synergetische Betrachtung der durchgeführten Experimente führt zu dem Schluss, dass eine Bestrahlung von Papieren mit CO- oder CO₂-Laser zu einer Stoffwandlung führt. Die ursprünglich erwarteten Effekte einer tatsächlichen Aufschmelzung von Cellulose konnten sicher widerlegt werden.

Auch ohne Auftrennung und qualitative Analyse der stattdessen gebildeten Abbauprodukte lässt sich festhalten, dass diese infolge der vorhandenen Wasserlöslichkeit sich nicht den bekannten Cellulosearten zuordnen lassen. Eine Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Abbauprodukten [Nordin 1974, Azumav 1993, Suzuki 1983, Kwon 2006] liegt näher.

6.1 Konzeptionierung eines zweistufigen Fügeprozesses

Hypothese

Die Konzeption eines geeigneten Fügeverfahrens muss folglich dieser Realität Rechnung tragen. Es wurde so im Folgenden untersucht, ob die beschriebenen Abbauprodukte einen Schmelzpunkt in einem verarbeitungsprozessrelevanten Bereich (zwischen 100 und 200 °C) aufweisen und daher als Fügemitte genutzt werden können. Hieraus wurde ein Fügekonzept entwickelt, welches sich der bestrahlungsinduzierten Stoffumwandlung und der thermisch induzierten Fügbarkeit bediente.

Verfahrenstechnische Umsetzung

Zunächst wurden beide Prozesse im Rahmen dieses Projektes konzeptionell entkoppelt, d.h. nach einer Bestrahlung und Abkühlung wurde im Anschluss eine Heißsiegelung unter Temperatur- und Druckeinfluss untersucht (Abb. 26). Aus den eingehenden Bestrahlungsexperimenten (Kapitel 6) wurde jedoch erkennbar, dass der lasergebildete Schmelzzustand eine vergleichsweise lange Lebensdauer von etwa 50 ms hat. Hieraus kann abgeleitet werden, dass in der späteren industriellen Praxis durchaus eine parallele Gestaltung beider Prozessschritte umgesetzt werden kann. (50 ms entspräche der notwendigen Aufenthaltszeit einer Papierbahn in einem Walzennip von angenommenen 0,5 mm Breite bei einer Bahngeschwindigkeit von lediglich 0,6 m/min). Bis dahin ist das hier genutzte Konzept für die folgenden Untersuchungen vorteilhaft, da Komplexität reduziert und die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse damit erhöht werden kann.

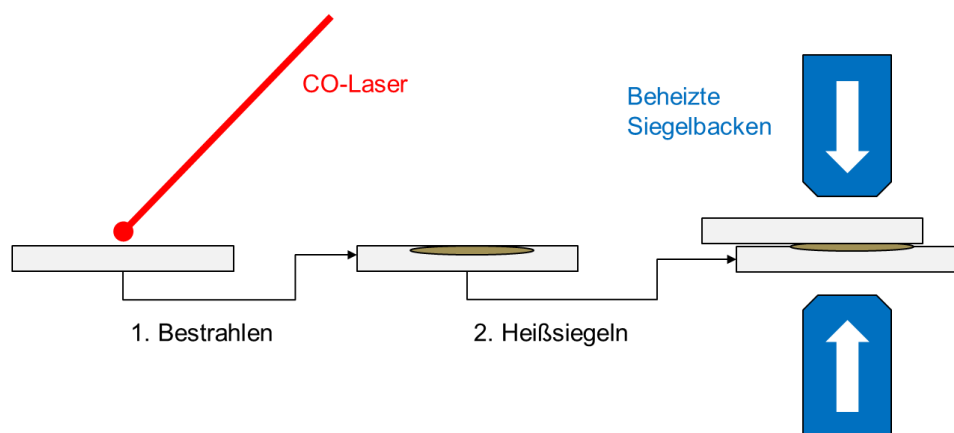


Abb. 26 Zweistufige Fgestrategie

6.2 Untersuchungen zur Fügung

Vorgehen

In Übereinstimmung mit dem o.g. zweistufigen Fügeverfahren wurden zunächst repräsentative Papiermuster bestrahlt und im Anschluss gefügt. Die Fügestellen wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Performance mittels T-Peel-Test geprüft.

Bestrahlungsstrategie

Zuerst wurde die Versuchsreihe 1 aufgenommen, wobei ein Streifen auf dem Papier ohne weiteres bestrahlt wurde (Abb. 27). Bei der Versuchsreihe 2 wurde ein stetiger Strickstoffstrom auf die Bestrahlungsstelle gerichtet, welcher dazu dienen sollte, während der Bestrahlung entstandenes noch flüssiges Material aus der Bestrahlungszone herauszublasen und vor weiterer Bestrahlung zu schützen. Zudem wurde das teilweise bei Versuchsreihe 1 auftretende leichte Entflammen des Papiers unterdrückt. Es wurde wieder ein Streifen gezogen. Bei der Versuchsreihe 3 wurde sich ein zweites Papierstück hergenommen welches als Opferpapier diente. Dieses wurde manuell mit Einzelpulsen aller zwei Millimeter bestrahlt und das dabei entstandene flüssige Material mit Hilfe eines Strickstoffstromes auf das eigentliche Papier, welches später weiterverwendet wurde, geblasen. Dadurch wurde eine direkte Schädigung des Papiers umgangen um seine physikalischen Eigenschaften für weitere Materialprüfungen nicht zu beeinträchtigen.

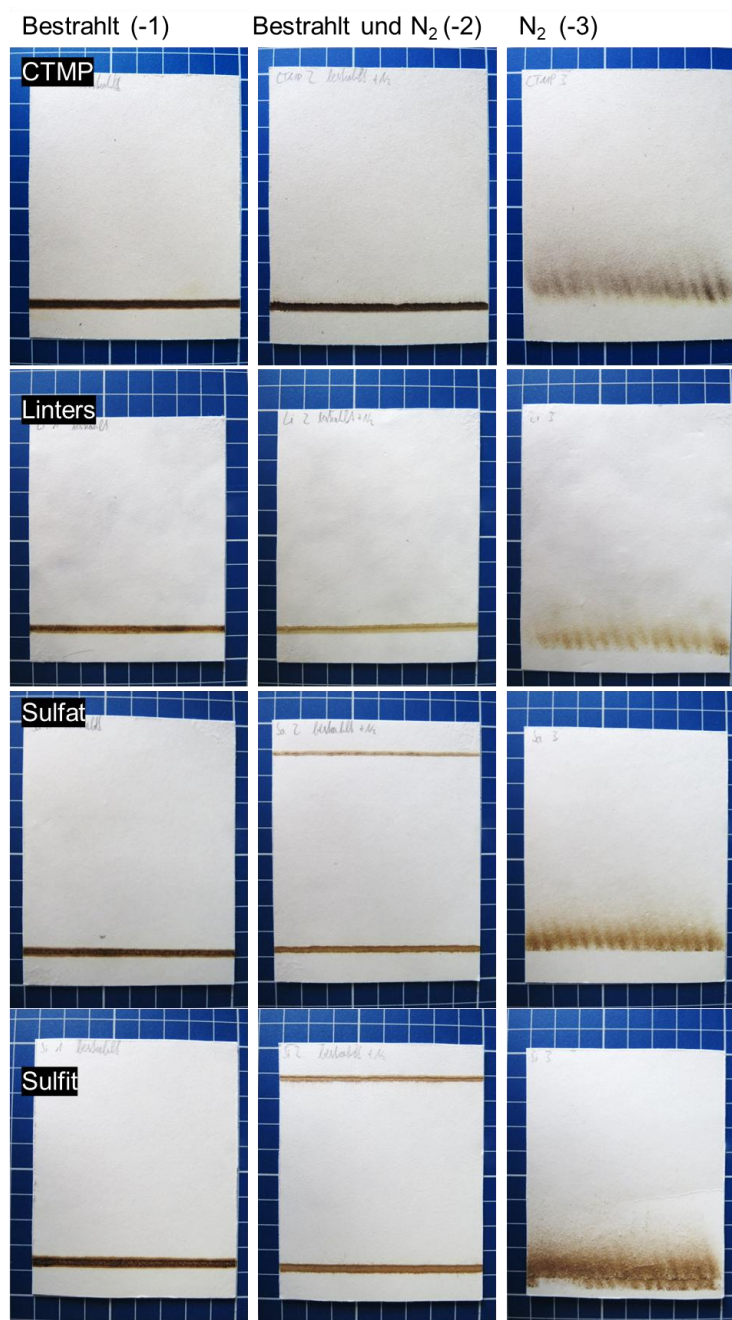
Bestrahlbarkeit

Abb. 27 Bestrahlte Proben zur Vorbereitung der Fügeexperimente innerhalb der Versuchsreihen 1-3

DSC-Analysen

Zur Definition des Verarbeitungsfensters wurden DSC-Analysen der bestrahlten Bereiche angefertigt. Hierzu wurden die wässrige Extrakte nach Trocknung eingesetzt um das Tiegelvolumen mit der notwendigen Stoffmenge füllen zu können. Es konnten jedoch keine relevanten Phasenumwandlungen im Temperaturbereich zwischen 25 und 200 °C detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die nach der Bestrahlung erkalteten Schmelzen keinen physikalisch messbaren Schmelz- oder Glasübergangspunkt aufweisen.

**Rasterelektronen
mikroskopie nach
Heißpressung**

Als Zusatzversuch wurden die Papiere in der Folge heiß gegen eine nicht-haftende PTFE-Folie verpresst und anschließend über Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich Veränderungen in der Oberfläche untersucht.

Bei allen Faserstoffen ließ sich ein Trend bei zunehmender Temperatur von 140 °C auf 200 °C dahingehend feststellen, dass sich die bei der Laserbestrahlung entstandenen Pyrolyseprodukte verstärkt aufschmelzen ließen und dadurch flächiger verteilt haben. Dies ist in Abb. 28 exemplarisch für CTMP dargestellt, welche die REM-Aufnahmen zum einen bei 140 °C als auch bei 200 °C zeigt, jeweils mit 50-facher Vergrößerung und einer angelegten Spannung von 5 kV. Von rechts sieht man bei den Aufnahmen jeweils laserbestrahlten Bereich bis zur Mitte hin und anschließend nach links unbestrahlten Faserstoff. Es wurde bei der Laserbestrahlung mit einem Stickstoffstrom von rechts versucht sich bildende Abbauprodukte aus der Bestrahlungszone herauszutragen. Auf Grund dieses Vorversuches wurde die Siegeltemperatur für alle weiteren Versuche auf 200 °C gesetzt.

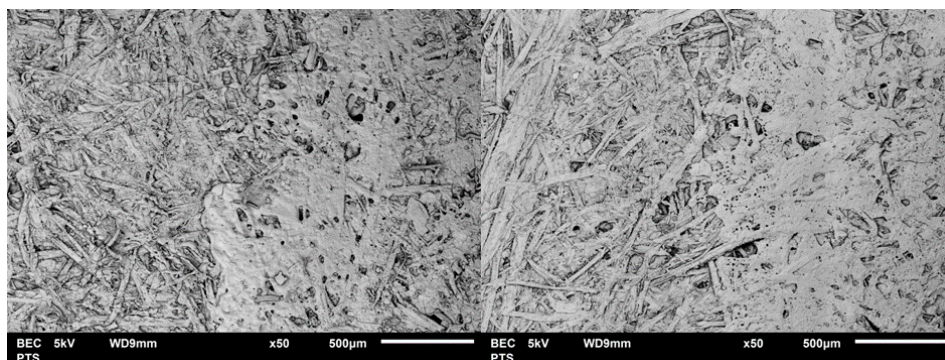


Abb. 28 REM-Aufnahmen bei 50-facher Vergrößerung und einer Spannung von 5 kV; rechts CTMP bei 140 °C und links CTMP bei 200 °C

Ergebnisse der Fügeexperimente Phase 1

Das nachfolgende Diagramm in Abb. 29 zeigt jeweils die Mittelwerte aller mittleren (rot) und maximalen (grün) Kräfte F in Newton bezogen auf 15 mm Streifenbreite mit deren Standardabweichungen als Fehlerbalken. Aufgeführt sind jeweils eine unbestrahlte gesiegelte Probe x-0 und die Bestrahlungsreihen x-1 – x-3. Die unbestrahlten Proben haben in allen Fällen nicht zusammengehalten und sind nach dem Siegeln spätestens bei leichter Berührung wieder zerfallen. Die erzielten Kräfte sind gering, aber sicher messbar, sodass zweifelsohne von einer durch die Bestrahlung induzierten Fügbarkeit ausgegangen werden kann.

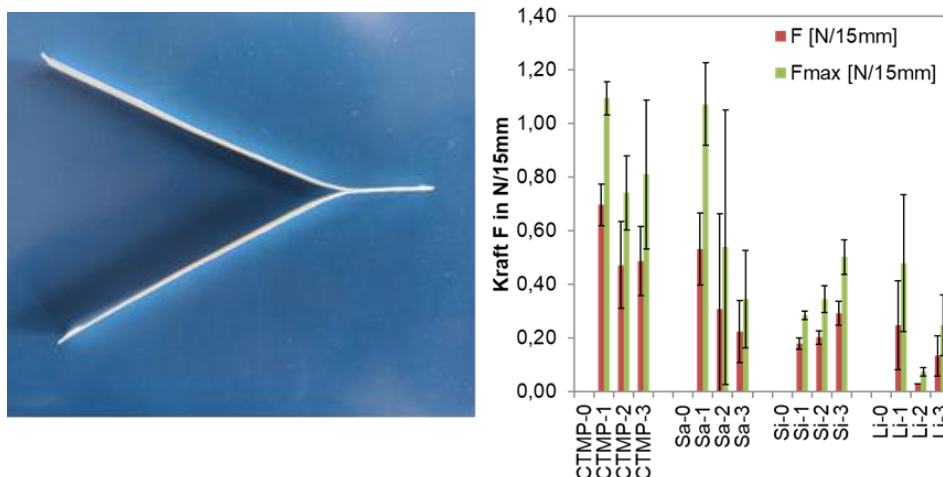


Abb. 29 Gesiegelte Probe (links) und Ergebnisse des T-Peel-Tests der Phase 1 (rechts)

Die höchsten Werte der Phase 1 hat der CTMP-Faserstoff der Reihe x-1 gebracht mit einer mittleren Kraftaufnahme von $F = 0,70$ N/15 mm und maximal bis $F_{max} = 1,10$ N/15 mm. Gefolgt wird er von dem Sulfat-Faserstoff der Bestrahlungsreihe x-1 mit einer vergleichbaren maximale Kraft von $F_{max} = 1,07$ N/15 mm aber einer geringeren mittleren Kraft. Der Sulfit- und der Linters-Faserstoff wiesen im Vergleich zu den anderen jeweils geringere Werte auf.

Versagensmechanismus

Um Aussagen zum Mechanismus des Versagens ableiten zu können, wurden die Experimente mit einem optischen Kamerasystem verfolgt. Hierbei konnten zwei verschiedene Versagensszenarien beobachtet werden. Zum einen (Abb. 30 links) wurde das Versagen der Fügestelle selbst beobachtet, zum anderen (rechts) konnte jedoch auch gefunden werden, dass das Papier selbst während des Tests gespalten wurde, während die Fügung intakt blieb. Das Auftreten beider Effekte folgte keinem erkennbaren Trend teilt sich allerdings zu 45 % auf Versagen der Fügestelle und 55 % Versagen des Papiers auf. Für die folgenden Arbeiten der Phase 2 wurde entsprechend darauf hingearbeitet, letzteren Effekt zu vermeiden, indem im Stoffsystem selbst auf gemahlene Faserstoffe zurückgegriffen wurde, um die Spaltfestigkeit entsprechend zu erhöhen.

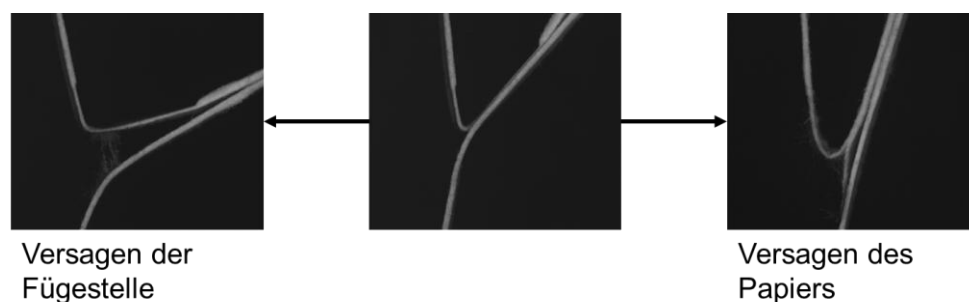


Abb. 30 Unterschiedliche Versagensmechanismen nach T-Peel-Beanspruchung

Ergebnisse der Fügeexperimente Phase 2

Im Anschluss wurden die additivierten und gestrichenen Varianten gefügt. Hierbei konnten die folgenden Effekte erzielt werden (Abb. 31):

Der reine M3-Faserstoff M3-0 lag mit seinen Werten bereits über allen beobachteten Kräften der Phase 1, wobei besonders die gemessene Maximalkraft deutlich höher war. Dies wird der durch Mahlung und Faserstoffauswahl höheren Gefügefestigkeit im Papier zugeschrieben.

Dahingegen wies der UGLK-Faserstoff nur sehr geringe Werte um $F = 0,10 \text{ N/15 mm}$ auf und lag damit unter denen der Phase 1. Dies ist auf das visuell wenige bei der Laserbestrahlung entstandene Material zurückzuführen. Den stärksten Einfluss durch Additiv-Zugabe zeigten die Stärke- (M3-St-2%) und die Nassfestmittel-Proben (M3-NFM-2%), wobei M3-NFM-2%-1 mit $F = 1,49 \text{ N/15 mm}$ die höchste mittlere benötigte Trennkraft aufwies. Die höchste maximale Kraft wurde von M3-St-2%-1 aufgebracht mit $F_{\max} = 2,83 \text{ N/15 mm}$. Die Zugabe von Stärke und von Nassfestmittel hat nicht nur die Stabilität des Papiers selbst positiv beeinflusst, sondern auch stark die Siegelfähigkeit des laserbestrahlten Materials. Vermutlich ist die Erhöhung der Siegelnahftfestigkeit auf die verstärkte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch das Nassfestmittel und der Stärke zwischen den pyrolytisch gebildeten Mono- und Oligosacchariden und den restlichen Fasern des Papiers zurückzuführen. Die Zugabe von Leimungsmittel (M3-AKD-1%) hat leicht geringere Werte hervorgerufen als der reine Faserstoff. Festgehalten werden kann demnach, dass zunächst keine signifikant negative Beeinflussung durch ein breit in der Papierindustrie angewandtes Additiv zu erwarten ist.

Demgegenüber hat allerdings die Zugabe der Füllstoffe die Siegelnahftfestigkeit drastisch verschlechtert, sowohl die Variante mit Calciumcarbonat als auch die mit Kaolin. Die durch die Laserbestrahlung entstandenen siegelaktiven Produkte werden an der Füllstoffoberfläche adsorbiert und stehen nicht mehr für eine notwendige Fügung zur Verfügung. Das gleiche Bild zeigt sich auch bei den gestrichenen Papieren, die die gleichen Füllstoffe als Oberflächenauftrag enthalten.

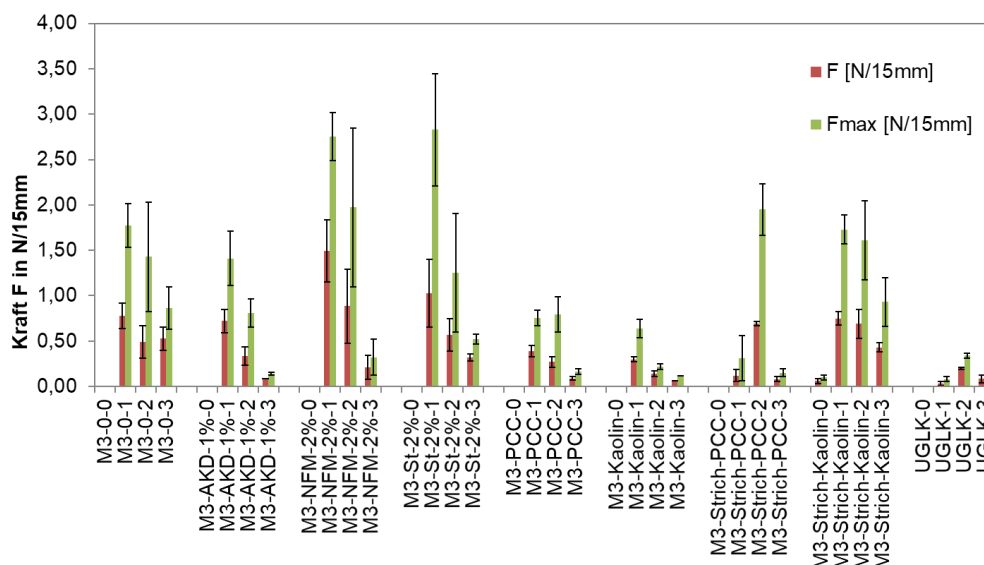


Abb. 31 Ergebnisse des T-Peel-Tests der Phase 2

Abgrenzung Prägeverfahren

Zur Sicherstellung des laserinduzierten Fügemechanismus wurde zusätzlich untersucht, ob die beobachteten Effekte auch an unbestrahlten Papieren durch eine Anfeuchtung vor der Siegelung erzielt werden können. In diesem Falle würde der beobachtete Fügeeffekt nicht als stoffschlüssig und vor allem nicht als laserbegründet betrachtet werden können. Dazu wurde mit einer Pipette ein Tropfen Wasser zwischen die zwei zu siegelnden Papierstreifen der Phase 2 gegeben. Es wurde ein Druck von 5 bar, eine Temperatur von 200 °C und eine Siegelzeit von 5 Sekunden verwendet.

Die Proben haben nach dem Siegeln zunächst zusammengehalten. Gleichwohl ließen die sehr geringen Fügefestigkeiten keinen nachgelagerten T-Peel-Test zu. Es zeigt sich also ein deutlicher Unterschied zu den bestrahlten Varianten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die beobachteten Effekte auf die Laserbestrahlung zurückgeführt werden können.

Resümee

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, Papiere nur unter Verwendung von Laserstrahlung, Druck und Wärme stoffschlüssig zu fügen. Die erzielbaren Ergebnisse variieren stark in Abhängigkeit der eingesetzten Faserstoffe und zugesetzten Additive. Erwartete Trends in der Additivierung konnten weitgehend bestätigt werden.

7 Verfahrensoptimierung und Demonstration

Vorgehen

Zur Optimierung der Parameter wurde das stärkehaltige Papier M3-St-2% der Bestrahlungsreihe x-1 ausgewählt. Es sollte getestet werden wie sich die durch die Siegelung entstandene Naht durch Steuerung der Prozessparameter beeinflussen lässt. Der Versuchsraum wurde wie folgt festgelegt:

Siegeltemperatur: 160...200 °C

Siegelzeit: 1...5 s

Siegeldruck: 36...150 bar auf die Probe (1,2...5 bar Maschinendruck)

Die eigentlichen 27 Parameterkombinationen wurden durch statistische Versuchsplanung (D-Optimal) auf 15 Kombinationen reduziert, wobei für jede 3 Proben angefertigt und entsprechend gesiegelt wurden. Die Proben wurden anschließend einem T-Peel-Test unterzogen und die jeweiligen Kraft-Mittelwerte (F) als auch Maximalkräfte ($F_{\max}$) als Ergebnisparameter betrachtet.

Die multiple lineare Regressionsanalyse zeigt nach logarithmischer Variablentransformation das folgende Bild für die Signifikanz der einzelnen Einflussparameter.

Term	Log F M3-St-2%	Log Fmax M3-St-2%	Log F Liner	Log Fmax Liner
Constant	5,750953e-05	0,00445049083	0,00014089847	0,00022714964
Siegelzeit	0,70587292115	0,53144581294	0,68982060353	0,93026093956
Siegeldruck	3,0581e-06	0,00093062985	3,102998e-05	1,730932e-05
Siegeltemperatur	0,034398418	0,09470506272	0,03917227792	0,02137240116
Fluenz	4,219691e-05	0,00025338509	0,23505789301	0,04060924668
R-Square	0,7598	0,6273	0,6051	0,6493
Adj R-Square	0,716179	0,559524	0,533247	0,585483
RMS Error	0,499349179	0,661086906	0,625934153	0,669489774
Residual df	22	22	22	22

Term	Log F Karton gestr	Log Fmax Karton gestr	Log F Karton ungestr	Log Fmax Karton ungestr
Constant	0,08403912272	0,14418604492	0,37567786408	0,10807114767
Siegelzeit	0,0322104351	0,05484722887	0,08210446057	0,04383556376
Siegeldruck	0,01603504687	0,00591794278	0,04908306525	0,00286513602
Siegeltemperatur	0,23383987099	0,22325561631	0,99046203839	0,64562624712
Fluenz	0,03891637345	0,03434133178	0,30055664425	0,99730472553
R-Square	0,4548	0,4769	0,2866	0,4373
Adj R-Square	0,355719	0,381764	0,150713	0,330079
RMS Error	0,460948547	0,503509424	0,517533931	0,482322994
Residual df	22	22	21	21

Abb. 32 Signifikanzmatrix der Regressionsanalyse für 4 verschiedene industriennahe Muster

Für die Papiere M3-St-2% sowie Liner konnten moderate bis gute Modelle gefunden werden. Die beiden Kartone zeigen nur schwache Korrelationen aus den aufgenommenen Daten. Dabei kann trotzdem für alle Papiere der Siegeldruck als wichtigster Einflussparameter identifiziert werden. Die anderen Parameter zeigen papierabhängig sehr niedrige bis hohe Einflüsse. Die erhaltenen Koeffizientensätze zeigt Abb. 33

Term	Log F M3-St-2%	Log Fmax M3-St-2%	Log F Liner	Log Fmax Liner	Log F Karton gestrichen
Constant	-6,86008	-5,79716	-7,96099	-8,15258	-2,30861
Siegelzeit	0,0275576	-0,0606708	0,0365362	0,00855432	0,152129
Siegeldruck	0,470434	0,383863	0,496357	0,555671	0,182694
Siegeltemperatur	0,0162551	0,0166634	0,0198127	0,0239446	0,00814461
Fluenz	0,0463917	0,0525328	0,0139434	0,0265759	-0,0184707

Term	Log Fmax Karton gestrichen	Log F Karton ungestrichen	Log Fmax Karton ungestrichen
Constant	-2,11022	-1,2976	-2,24265
Siegelzeit	0,147381	0,136401	0,149305
Siegeldruck	0,233067	0,172692	0,259996
Siegeltemperatur	0,00910835	-9,03677e-05	0,00324799
Fluenz	-0,0207269	-0,0105764	0,0000317456

Abb. 33 Koeffizientenmatrix der Regressionsanalyse für 4 verschiedene industrienähe Muster

Optimierung

Aus den erhaltenen Modellen wurden optimierte Parametersätze hinsichtlich maximaler Siegelkräfte berechnet. Die optimierten Eingangsgrößen und erzielbaren Kräfte sind in Abb. 34 angegeben. Demnach sind mittlere Kräfte bis hin zu 3,72 N/15mm grundsätzlich erzielbar. Hierfür müssen Siegelzeit, Siegeldruck und Siegeltemperatur sowie die Fluenz möglichst hoch gewählt werden.

Siegelzeit	5,00
Siegeldruck	5,00
Siegeltemperatur	200,00
Fluenz	52,46
F M3-St-2%	3,72
Fmax M3-St-2%	6,74
F Liner	0,55
Fmax Liner	2,34
F Karton gestrichen	1,03
Fmax Karton gestrichen	1,69
F Karton ungestrichen	0,72
Fmax Karton ungestrichen	1,58
Desirability	4,49

Abb. 34 Parametermatrix für ein optimiertes System.

Demonstrationsobjekte - Wellpappe

Zur Demonstration der neuen Technologie wurden zwei Demonstratorfertigungen untersucht.

Zum einen wurde eine Wellpappe angefertigt. Mit Hilfe des Testwellenbildners *Concora Medium Fluter* der Fa. FRANK-PTI GmbH wurden B-Wellen aus Wellenstoff bei 175 °C und einem Druck von 100 N hergestellt. Den Abständen der Wellenberge der B-Welle entsprechend wurde Testliner mit dem CO-Laser liniengelasert. Die Siegelung erfolgte mit einer extra dafür gefertigten wellenförmigen Siegelbacke für das Heißsiegelgerät bei einem eingestellten Druck von 5 bar und einer Temperatur von 200 °C. Die bestrahlten Stellen wurden dabei über den Wellenbergen der B-Welle platziert.

Die Wellpappeproben aus Wellenstoff und Testliner konnten nicht erfolgreich gefügt werden. Das geringe Vermögen der Ausbildung einer stabilen Siegelnaht für Testliner, welches sich bereits in der zuvor durchgeführten Parameteroptimierung gezeigt hatte, wurde damit bestätigt. Daher wurde der Testliner durch M3-0 bei ansonsten identischem Vorgehen substituiert. Dieses nun war erfolgreich und es konnte eine stabile einseitige Wellpappe ohne Verwendung von zusätzlichen Bindemitteln hergestellt werden. (Abb. 35)

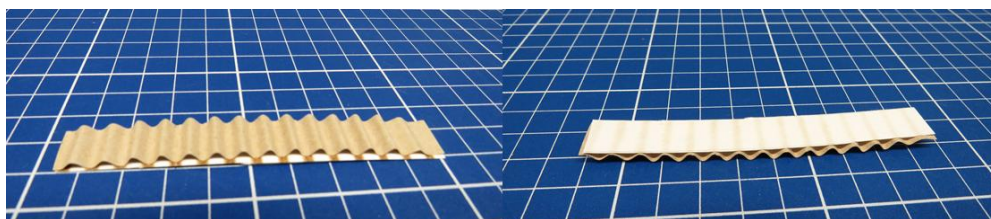


Abb. 35 Einseitige Wellpappe aus M3 (Decklage) und Wellenstoff (Welle)

Demonstrationsobjekt – Glassin-Beutel

Als ein weiteres Anwendungsbeispiel wurde versucht Glassin mit einer Flächenmasse von 50 g/m² zu bestrahlen und zu siegeln. Diese Papiersorte wird zur Verpackung von Lebensmitteln und als Sichtfenster für Tüten und Briefumschläge verwendet und zeichnet sich durch eine hohe Transparenz und Fettdichtigkeit aus.

Die Proben wurden entsprechend einem Fenster einer handelsüblichen Papiertüte mit Sichtfenster für Backwaren, wie sie etwa in Supermärkten verwendet wird, zugeschnitten.

Für die Bestrahlung wurden Fluenzen von 17 J/cm², 22 J/cm² und 26 J/cm² verwendet. Die Bestrahlung rief bei der kleinen Fluenz eine leichte Bildung von weißen Blasen des Materials hervor (Abbildung links). Bei der mittleren Fluenz war die gesamte Bestrahlungszone als weißer undurchsichtiger Strich mit Blasen sichtbar und stellenweise war das Material braun geworden (Abbildung Mitte). Bei der hohen Fluenz hatte sich das Material in der Bestrahlungszone hell- bis dunkelbraun verfärbt, wobei es auch bei dieser Fluenz zu Blasenbildung kam (Abbildung rechts). Höhere Fluenzen konnten infolge der geringen Materialstärke nicht eingesetzt werden, da bei diesen das Papier entweder zu spröde wurde und an der Bestrahlungszone zerbrach oder es anfang zu entzünden.

Die bestrahlten Proben wurden anschließend versucht gegen unbestrahltes Glassine-Papier und Karton zu siegeln. Dabei wurde ein Druck von 5 bar und eine Temperatur von 200 °C am Siegelgerät eingestellt und für 5 Sekunden gesiegelt. Das bestrahlte Glassine-Papier ließ sich nicht siegeln, unabhängig von der Fluenz und dem Siegelpartner. Ursächlich hierfür erscheint die geringe

Menge an erzeugter Schmelze.

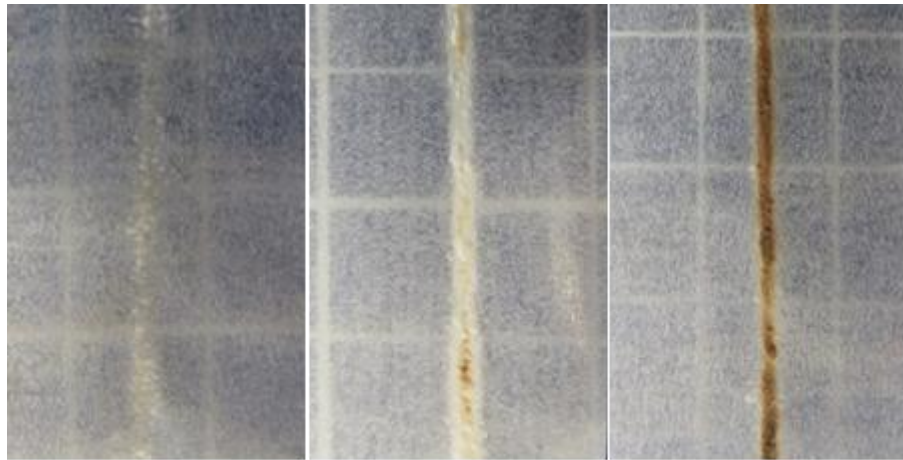


Abb. 36 Bestrahltes Glassine-Papier bei 17 J/cm² (links), 22 J/cm² (Mitte) und 26 J/cm² (rechts)

8 Schlussfolgerungen

Überblick wesentlicher Ergebnisse

Wechselwirkung von Papieren mit CO-Laserstrahlung

Im Rahmen des durchgeführten Forschungsprojektes konnte die Wechselwirkung von Papierwerkstoffen mit Laserstrahlung untersucht werden. Bei der Bestrahlung von Papierproben (Linters-, Sulfat-, Sulfit- und CTMP-Substrat) mit CO-Laserstrahlung der Wellenlänge $5,6\text{ }\mu\text{m}$ wurden zwei fluenzabhängige Wechselwirkungsregime nachgewiesen. Bei niedrigen Fluenzen wird ab einer materialspezifischen Schwellfluenz eine Bräunung des Papiers hervorgerufen. Mit weiterer Erhöhung der Energiedichte setzt Abtrag ein. Nach der Wechselwirkung sind homogene Ansammlungen schmelzartiger Rückstände in Form von Blasen mit einigen $10\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser vorzufinden. Diese deuten auf die Koexistenz von gasförmigen und flüssigen Substanzen hin. Mittels der IR-Spektroskopie wurde eine Abnahme von Peakintensitäten im Bereich zwischen 800 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} nachgewiesen. Für sich genommen spricht dieses Verhalten für eine Umwandlung zur Cellulose II-Konfiguration, welche nach einem Schmelzen und Erstarren der Cellulose vorliegen könnte. Die Rückkehr dieser Banden nach der Extraktion von wasserlöslichen Produkten deutet jedoch auf eine Zersetzung in kurzkettige Zuckermoleküle ohne geordnetes Bindungsnetzwerk hin. Mittels der Hochgeschwindigkeitsvideografie wurde die Existenz einer flüssigen Phase mit vier charakteristischen Zeitbereichen während der Blitzpyrolyse von Cellulose infolge Laserbestrahlung nachgewiesen. Ein hochdynamisches Sieden durch die Koexistenz flüssiger und gasförmiger Pyrolyseprodukte ist zu beobachten. Die resonante Anregung von Molekülschwingungen durch Bestrahlung mit Laserstrahlung der Wellenlängen $3\text{ }\mu\text{m}$ und $3,4\text{ }\mu\text{m}$ weist ebenfalls einige visuelle Indizien eines Schmelzens auf. Eine spektroskopische Untersuchung wurde durch die geringe Strukturgröße verhindert. Zusammenfassend wurden keine eindeutigen Hinweise auf ein Schmelzen von Cellulose durch Laserbestrahlung gefunden. Der beobachtete flüssige Zwischenzustand ist Folge der thermischen Zersetzung der Cellulosemoleküle und ist nicht dauerhaft vorhanden. Hinsichtlich der Eignung für einen Fügeprozess ist dies nach wie vor von Interesse. Das Verbinden zweier Substrate durch eine schmelzförmige Substanz bestehend aus kurzkettigen Molekülen ähnelt jedoch aus verfahrenstechnischer Sicht eher dem Kleben als dem Schweißen.

Fügen von bestrahlten Papieren

Im Rahmen des Projektes konnte erstmalig die stoffschlüssige Fügung von Papieren ohne den Zusatz von Bindemitteln realisiert werden. Dies war möglich durch den ausschließlichen Einsatz von Laserstrahlung, Druck und Wärme. Die erzielbaren Festigkeiten liegen im Bereich $1\text{--}3\text{ N/15mm}$ und damit im Range von soft-peel-Siegelnähten und variieren in Abhängigkeit der eingesetzten Faserstoffe und zugesetzten Additive. So konnte durch Trocken- und Nassfestmittel eine zusätzliche Steigerung der Siegelfestigkeiten beobachtet werden, wohingegen der Einsatz von Füllstoffen eine negative Auswirkung auf die Siegelnahtfestigkeit zeigt. Das untersuchte Versagensverhalten zeigt zwei Ausprägungen. So versagen die Fügestellen entweder im Papiergefüge selbst oder tatsächlich in der Fügestelle. Die Nutzung eines Substrates mit guter interner Gefügefestigkeit ist vorteilhaft.

Resümee

Das Projekt brachte einen deutlichen Erkenntnisgewinn zur Bestrahlung von Papieren mit CO-Lasern und zum bindemittelfreien Fügen von Papieren. Hierbei konnten relevante Material- und Prozessparameter identifiziert werden, welche direkt von KMU zur Optimierung eigener Problemstellungen genutzt werden können. Die Projektergebnisse ermöglichen so die Herstellung von bindemittelfrei gefügten Materialien zum Einsatz etwa in Packmitteln.

Die im Projekt erzielten Ergebnisse können als Basis für eine weiterführende Forschungsarbeit zur Laserbehandlung von Papieren genutzt werden.

9 Durchführende Forschungsstelle

Forschungsstelle 1:

Papiertechnische Stiftung
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Leiter: Clemens Zotlöterer
Projektleiter: Dr. Martin Zahel

Forschungsstelle 2:

Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden
Leiter: Prof. Dr. C. Leyens, Prof. Dr. E. Beyer
Projektleiter: Florian Lull

Laufzeit

01.01.2019-31.12.2020

Literaturverzeichnis

- Azuma 1993 J.-I. Azuma, M. Zhang, K. Okamura: „Carbohydrate Conversion by Irradiation with a Carbon Dioxide Laser“ *Current Jap. Mater. Res.* 1993, 185–205.
- Back 1973 E.L. Back: „Cellulose bei hohen Temperaturen: Selbstvernetzung, Glasumwandlung und Schmelzen unter Einwirkung von Laserstrahlen“, *Das Papier* 1973, 27, 475–483.
- Beutner 2012 K. Beutner, S. Klaus: „Die zehn wichtigsten Trends in der Verpackungsindustrie“, Hüthig GmbH, Heidelberg, 2012. [Online]. Available: <http://www.neue-verpackung.de/12205/die-zehn-wichtigsten-trends-in-der-verpackungsindustrie/>. [Zugriff am 14.03.2018].
- Birkinshaw 1993 C. Birkinshaw: „Mechanisms of plasticity in wood and wood based products“, *Proceedings, Workshop on wood: plasticity and damage, COST 508 - Wood mechanics* 1993, 3–26.
- Blehschmidt 2010 Jürgen Blehschmidt. *Taschenbuch der Papiertechnik*. Carl Hanser Fachbuchverlag, Leipzig, 1. aufl. edition, 2010
- Blehschmidt 2013 Jürgen Blehschmidt (Hrsg.): *Papierverarbeitungstechnik*, Fachbuchverlag Leipzig, Leipzig, 2013, 171ff.
- Bleisch 2014 Günter Bleisch, Horst-Christian Langowski, and Jens-Peter Majschak. *Lexikon Verpackungstechnik*. Behr, Hamburg, 2. aufl. [stark überarb., erg. und erw.] edition, 2014
- Bochmann 2014 S. Bochmann, F. Graser: „Sieben Vorteile des Laserlötens auf einen Streich“, *Elektronikpraxis* 2014 [online] <https://www.elektronikpraxis.vogel.de/sieben-vorteile-des-laserloetens-auf-einen-streich-a-457729/> [Zugriff am 23.02.2018].
- Brandt 2012 Brandt: „Tamper-Evidence-Lösungen“, *hhs technology and quality assurance* 2012, 09/2012, 1–8.
- Brückner 2017 F. Brückner, C. Leyens: „Hybrid laser manufacturing“, *Laser Additive Manufact.* 2017, 79–97.
- Delagoutte 2015 T. Delagoutte: „Contaminants Impact and Management in Recycled Pulps“, 12th ATC Deinking, Grenoble, 2015.
- De Gennes 1971 P.-G. de Gennes: „Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles“, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 572–576.
- Dittrich 2017 D. Dittrich, A. Jahn, J. Standfuß, E. Beyer, C. Leyens: „Laser beam welding of atmosphere aluminium die cast material using high frequency beam oscillation and brilliant beam sources“, *J. Laser Appl.* 2017, 29, 022425.
- Domansky 1962 R. Domanský, F. Rendoš: „Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten“, *Holz als Roh- und Werkstoff* 1962, 20, 473–476.
- Friedrich 2017 N. Friedrich-Schilling et al.: „Development of a reproducible laser structuring process of stacked thin films on ultra-barrier films for organic solar devices“, 33rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, 2017.
- Fürst 2017 A. Fürst, A. Mahrle, D. Hipp, A. Klotzbach, J. Hauptmann, A. Wetzig, E. Beyer: „Dual wavelength laser beam cutting of high-performance composite materials“, *Adv. eng. Mater.* 2017, 19, 1600356.

- Grewell 2007 D. Grewell, A. Benatar: „Welding of Plastics: Fundamentals and New Developments“, Int. Polym. Process. 2007, XXII, 43–60.
- Gutjahr 2011 G. Gutjahr: „Markenpsychologie: Wie Marken wirken – Was Marken stark macht.“, Springer Gabler, Wiesbaden, 2011.
- Hamann 2015 L. Hamann: “Stickies: Definition, Origin and Characterization”, 12th ATC Deinking, Grenoble, 2015.
- Hauptmann 2013 J. Hauptmann: “ Laser-Remote-Schneiden von textilen Airbagmaterialien“, Fraunhofer Webpages 2013 [online]
https://www.iws.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/abtragen_trennen/high-speed-laserbearbeitung/projekte_systementwicklungen/airbag-gewebe.html
 [Zugriff am 23.03.2018].
- Hielscher 2006 H. Hielscher, N. Lehmann, V. Tissat: „Ultraschall-VerbindungsVorrichtung und Verfahren zum Verbinden von Materialbahnen“ Patentanmeldung, DE102006005734A1, 2006.
- Hon 1991 D.N.-S Hon, N. Shiraishi, Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991, 861ff.
- IK 2020 Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e.V. Jahresbericht 2019/20. 2020.
- ILT 2014 “International Laser Technology Congress AKL’14: Digital Photonic Production auf dem Vormarsch“, Presseinformation, Fraunhofer ILT, Aachen, 2014.
- Ivleva 2017 N. P. Ivleva, A. C. Wiesheu, R. Niessner: “Mikroplastik in aquatischen Ökosystemen / Microplastic in Aquatic Ecosystems“, Angew. Chem. 2017, 129, 1744–1764; Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56 1720–1739.
- Janardhnan 2006 S. Janardhnan and M. M. Sain. Isolation of cellulose microfibrils - an enzymatic approach. Bioresources, 1:176–188, 2006
- Jung 2010 H. Jung, J. Kappen: “Odor Control in Papermaking“, PaperAge 2010, 18-21.
- Kampker 2017 A. Kampker, G. Bergweiler, J. O. Hansen, W. J. Borbola: „Vorrichtungloses Laser-schweißen im Karosseriebau“, Automobiltechn. Zeitschr. 2017, 119, 74–77.
- Kersten 2018 A. Kersten, H.-J. Putz, S. Schabel: „Mineralöle in Lebensmitteln“, Wochenbl. Papier-fabr. 2018, (2), 72–97.
- Klein 2012 R. Klein: Laser Welding of Plastics: Materials, Processes and Industrial Application“, Wiley VCH, Weinheim, 2012, 3-17ff.
- Klemm 2005 Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Angew. Chem. 2005, 117, 3422–3458; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 3358–3393.
- Kolar 2000 KOLAR, J. ; STRLIC, M. ; PENTZIEN, S. ; KAUTEK, W.: Near-UV, visible and IR pulsed laser light interaction with cellulose. In: Applied Physics A 71 (2000), S. 87–90
- Kostag 2018 M. Kostag, K. Jedvert, C. Achtel, T. Heinze, O.A. El Seoud: „Recent Advances in Solvents for the Dissolution, Shaping and Derivatization of Cellulose: Quaternary Ammonium Electrolytes and their Solutions in Water and Molecular Solvents“, Molecules 2018, 23, 511.
- Kwon 2006 G.-J. Kwon, S. Kuga, K. Hori, M. Yatagai, K. Ando, N. Hattori: „Saccharification of cellulose by dry pyrolysis“, J. Wood Sci. 2006, 52, 461–465.

- Nordin 1974 S.B. Nordin, J.O. Nyrén, E.L. Back: „An Indication of Molten Cellulose Produced in a Laser Beam”, Text. Res. J. 1974, 44, 152–154.
- Oulundsen 2018 G. Oulundsen: „CO laser technology and commercial applications“, Internationales Laser- und Fügesymposium, Dresden, 2018.
- Östlund 2017 S. Östlund: “Three-Dimensional Deformation and Damage Mechanisms in Forming of Advanced Structures in Paper”, Adv. Pulp Paper Res 2017, (2), 489–594.
- Pap 2017 J.-S. Pap, J. Wiemer, A. Klotzbach, J. Standfuß: „Großflächige Laservorbehandlung von Aluminiumfolien für die Herstellung von Faser-Metall-Laminaten“ WerkstoffWoche, Dresden, 2017.
- Piili 2015 H. Piili: “A theory of interaction mechanism between laser beam and paper material”, Phys. Procedia 2015, 78, 163–173.
- Pointlogic 2012 Pointlogic: „Verpackung: ein Medium mit hoher Durchschlagskraft, 23 Kommunikationskanäle im Vergleich“, Pro Carton, FFI, 2012.
- Rauscher 2014 P. Rauscher, J. Hauptmann, A. Wetzig, E. Beyer: „Domain refinement of grain oriented electrical steel with high power laser beam sources”, Int. J. Modern Phys. B 2014, 28.
- Römer 2012 D. Römer, A. Well: „Entwicklung von Maßnahmen zur Energieeffizienzsteigerung für ein Branchenenergiekonzept Wellpappe“, Sachbericht, BAY 1103-0004: „Branchenenergiekonzept Wellpappe“, 2012.
- Sandermann 1963 W. Sandermann, H. Augustin: „Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz: Zweite Mitteilung – Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermo-Analyse“, Holz als Roh- und Werkstoff 1963, 8, 305–315.
- Schechtel 2016 F. Schechtel et al.: “Pulsed laser processing of paper materials”, Phys. Procedia 2016, 83, 46–52.
- Schroeter 2005 J. Schröter and F. Felix. Melting cellulose. Cellulose, 12(2):159–165, 2005
- Seibersdorf 2009 ARC Seibersdorf: “Verarbeiten von Cellulose durch Schmelzen“, Unveröffentlichter Projektbericht, 2009.
- Shimazu 1966 SHIMAZU, F. ; STERLING, C.: Effect of Wet and Dry Heat on Structure of Cellulose. In: Journal of Food Science 31 (1966), S. 548–551.
- Stark 2012 K. Stark: Siegeln – (K)Ein Buch mit sieben Siegeln, Innoform-Workshop Juni 2012.
- Stehling 1994 F.C. Stehling, P. Meka: “Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins”, J. Appl. Polym. Sci. 1994, 51, 105–119.
- Statistisches BA 2020 Statistisches Bundesamt: „Produzierendes Gewerbe - Betriebe, Tätige Personen und Umsatz des Verarbeitenden Gewerbes sowie des Bergbaus und der Gewinnung von Steinen und Erden nach Beschäftigtengrößenklassen“, Fachserie 4, Reihe 4.1.2, Wiesbaden, 2020.
- Stepanov 2010 A. Stepanov: “Color change in laser cutting of paper materials”, Master Thesis, Lap-teenrante University of Technology, 2010.

- Stepanov 2015 A. Stepanov, E. Saukkonen, H. Piili: "Possibilities of laser processing of paper materials", Phys. Procedia 2015, 78, 138–146.
- Stocker 2017 T. Stocker, F. Schechtel: "Entwicklung eines Verfahrens zur wirtschaftlichen Anwendung der gepulsten Lasertechnologie für die Verarbeitung von Papier und Karton", Sachbericht, IGF 18421N: „Alaska“, 2017.
- Suzuki 1983 J. Suzuki, J. Azuma, t. Koshijama, K. Okamura, H. Okamoto: "Characterization of mono- and oligosaccharides produced by CO2 laser irradiation on cellulose", Chem. Lett. 1983, 12, 481–484.
- TKVP 2017 "Niedermolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen in Papier- und Verpackungs-klebstoffen (Mineralölkohlenwasserstoffe)", Technische Kommission Papier-/Verpackungsklebstoffe (TKVP) im Industrieverband Klebstoffe e.V., Düsseldorf, 2017.
- Touchpoint 2015 Touchpoint: „Der Beitrag der Verpackung zum Marketingerfolg“, Pro Carton, FFI, 2015.
- VDW 2017 Jahresbericht 16/17“, Verband der Wellpappen-Industrie e.V., Darmstadt, 2017.
- Vishtal 2015 A. Vishtal, E. Retulainen: "Formability of paper and its improvement", Dissertation, VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, Jyväskylä, 2015.
- Wagner 2018 M. Wagner, S. Lambert (Editoren): Freshwater Microplastics, Springer, Cham 2018.
- Wolf 2002 E. Wolf: "Kunststoffschweißen mit Hochleistungsdiodenlaser", Productronic 2002, 12, 2–3,
- Yang 2007 YANG, H. ; YAN, R. ; CHEN, H. ; LEE, D. H. ; ZHENG, C.: Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. In: Fuel 86 (2007), 12-13, S. 1781–1788].
- Yeo 2019 YEO, J. Y. ; CHIN, B. L. F. ; TAN, J. K. ; LOH, Y. S.: Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. In: Journal of the Energy Institute 92 (2019), Nr. 1, S. 27–37