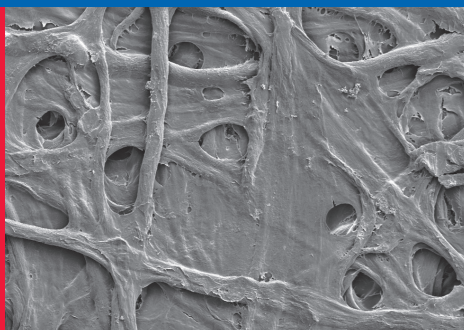


TERO PEKKA TERVAHARTIALA
EDITOR SAMUEL SCHABEL

APPLICATION OF ALL-CELLULOSIC COMPOSITES IN CORRUGATED BOARD PRODUCTS

PROGRESS IN PAPER
TECHNOLOGY

16



Application of All-Cellulosic Composites in Corrugated Board Products

Vom Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

M.Sc. Tero Pekka Tervahartiala

aus Helsinki, Finnland

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Tag der Einreichung: 18.01.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 09.05.2018

Darmstadt 2018

D17

TERO PEKKA TERVAHARTIALA
EDITOR SAMUEL SCHABEL

APPLICATION OF ALL-CELLULOSIC COMPOSITES IN CORRUGATED BOARD PRODUCTS

PROGRESS IN PAPER
TECHNOLOGY

16

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Darmstadt, Techn. Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2019

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6431-5

ISSN 1865-7419

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Karlsruhe, den 18. Januar 2018

Preface

This work has been carried out as cooperation between the Chair of Paper Technology and Mechanical Process Engineering at the Department of Mechanical Engineering at the Technical University of Darmstadt and Department of Paper Technology at Cooperative State University of Baden-Württemberg, Karlsruhe (Duale Hochschule Baden-Württemberg, Karlsruhe; DHBW Karlsruhe). This thesis has been done under supervision of Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel from TU Darmstadt. I would like to thank him for his trust, support and encouragement during this work. My direct employer during making this thesis has been Prof. Dr.-Ing. Jukka Valkama from DHBW Karlsruhe. Thank you Jukka, for your guidance and giving the initial impulse to find my way to the exciting world of paper technology.

Department of Paper Technology of DHBW Karlsruhe is located at the facilities of Förderverein Papierzentrum Gernsbach – FÖP e.V. (PZ). All the former and present colleagues of DHBW and PZ in Karlsruhe and Gernsbach deserve my thanks for making such a pleasant and creative working environment. The cheerful and effective laborant Ms. Nadya Siwik, I thank for the significant support in ploughing through the samples. I wish to thank the important collaboration partners of the EU Funded Wood-Wisdom Project COMPAC (Plasticised cellulose composites for packaging) through which my funding was possible. Especially Heikki Sojakka from Fiber-X AB, thank you for playing such a key role in industrial scale piloting of our composite production process.

I thank my family and friends for continuing support and giving me the sturdy foundations for my life. I would like to thank Dr. Jere Koskinen for not letting me forget the importance of delivering tangible results and staying on target. Finally, and most importantly, I thank my wife Sandra for bearing and sharing the rough times along the way and making the good times so much better.

Karlsruhe, 18.01.2018

Tero Tervahartiala

Kurzfassung

Nachhaltige Verpackungsmaterialien werden als Beitrag zum Wachstum der globalen Wirtschaft dringend benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung eines ausschließlich auf Cellulose basierenden Materials, eines sogenannten „all-cellulose composite“ (ACC) als Verpackungsmaterial in der Form von Wellpappe untersucht. Zusätzlich zielte diese Arbeit darauf ab, die Festigkeitseigenschaften der untersuchten ACCs durch einen auf einer Mischungsregel basierten Ansatz („Rule of Mixtures“ - RoM) zu modellieren. Die Ergebnisse zeigen, dass ACCs einen entscheidenden Beitrag dazu leisten können, die Lücke zwischen den mechanischen Eigenschaften von Papier bzw. Karton und Kunststoff zu schließen.

Die untersuchten ACCs wurden mit Hilfe von verschiedenen kommerziell verfügbaren chemischen Faserstoffen hergestellt. Angewendet wurde eine Methode zur teilweisen Auflösung mittels einer 70 %-igen Zinkchloridlösung (ZnCl_2). Um die Eignung des Materials für die Herstellung von Wellpappeprodukten zu bestimmen, kamen folgende Charakterisierungsmethoden zum Einsatz: Rasterelektronenmikroskopie, Messung von Zugfestigkeit, Zweipunkt-Biegeversuch, Concora-Medium-Test und Streifenstauchversuch.

Faserstoffe aus Laubholz (gebleichter Eukalyptuszellstoff), Nadelholz (gebleichter Fichtenzellstoff, gebleichter und ungebleichter Kiefernzellstoff) wurden untersucht, sowie spezielle Nadelholzfaserstoffe (Auflösung mit Sulfit mit einer intrinsischen Viskosität von 530 ml/g und 398 ml/g) und Faserstoffe von Einjahrespflanzen (gebleichter Manilahanf), um einen Überblick über die Eignung der verschiedenen Faserstoffe für ACCs zu erhalten. In weiteren Versuchen wurde diese Faserstoffauswahl zur Optimierung der Festigkeitseigenschaften weiter eingegrenzt und der Behandlungsprozess für eine industrielle Anwendung vereinfacht.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch einen einfachen dreistufigen Prozess, bestehend aus Imprägnierung, Waschen und Trocknen, erfolgreich ACCs aus den ausgewählten Faserstoffen hergestellt werden können. Es kann außerdem gezeigt werden, dass die Zugfestigkeitseigenschaften sich annähernd linear zur Behandlungstemperatur verhalten, während die Behandlungsdauer eine untergeordnete Rolle spielt. Die

Zugfestigkeit der ACCs mit einer Behandlungsdauer von einer Sekunde erreichte Werte zwischen $36.2 \text{ MPa} \pm 0.8 \text{ MPa}$ für Sulfitviskosezellstoffe und $62.9 \text{ MPa} \pm 2.5 \text{ MPa}$ für ACCs aus Manilahanf. Die Zugfestigkeit von Polypropylen, ein in der Verpackungstechnik häufig eingesetztes Material, liegt im Bereich von 9 MPa bis 80 MPa. Der Zugfestigkeitsindex bewegt sich in einem Bereich von $44.0 \text{ Nm/g} \pm 1.1 \text{ Nm/g}$ für Sulfitviskosezellstoffe und $85.1 \text{ Nm/g} \pm 3.7 \text{ Nm/g}$ für ACCs aus ungebleichtem Kiefernzellstoff. Der Wert des Fasereffizienzfaktors wurde berechnet und belief sich auf 0.2 bis 0.7. Die Rechnungen basierten dabei auf dem Faservolumenanteil der ACCs, unter Zuhilfenahme des RoM-Modells für Komposite, verstärkt durch unterbrochenen und nicht-orientierten Fasern.

Die Motivation für diese Studie war, neue Materialien zu finden, die in Wellpappeprodukten eingesetzt werden können. Daher wurden die Daten aus dem Stauchwiderstandstest verwendet, um die Leistungsfähigkeit und die Vorzüge der Nutzung von ACCs im Vergleich zu konventionellen Wellenstoffen und Deckenpapieren zu bestimmen. Für die Druckbelastung spielen Behandlungszeit und -temperatur eine entscheidende Rolle. Die Indices des Streifenstauchversuches für ACC-Blätter ohne Faserorientierung reichen von $32 \text{ Nm/g} \pm 3 \text{ Nm/g}$ für Sulfitviskosezellstoffe zu $41 \text{ Nm/g} \pm 4 \text{ Nm/g}$ für Manilahanf ohne zweite Behandlungszeit. Die ACCs zeigen gute Eigenschaften unter Druckbelastung und sind basierend auf diesen Ergebnissen für die Wellpappenherstellung hervorragend geeignet.

Abstract

There is a need for sustainable packaging materials to support global economic growth. This thesis studies the applicability of a fully cellulosic composite material, all-cellulose composites (ACCs) as corrugated board packaging material. In addition, this thesis was set to prove that the ACCs manufactured can be modelled through the Rule of Mixture (RoM) -model. ACCs have significant potential to bridge the mechanical performance gap between paper & board and plastic packaging.

ACCs were produced using various commercially available chemical pulps by partial dissolution method using a 70 w% aqueous zinc chloride ($ZnCl_2$) solvent. Characterisation methods used for defining material performance, keeping especially corrugated board products in mind, were: scanning electron microscopy, tensile strength, two-point bending stiffness, concore medium test and short-span crush test.

Pulps from hardwood (bleached eucalyptus), softwood (bleached spruce, bleached- & unbleached pine), speciality softwood pulps (sulphite dissolving with 530 ml/g & 398 ml/g intrinsic viscosities) and annual plant pulp (bleached abaca) were investigated to give a broad overview of the pulps' suitability for making ACCs. In further experiments the pulp selection was narrowed down for optimised strength properties and the treatment process simplified for industrial application.

Results show that by a simple three step process consisting of impregnation, washing and drying ACCs could successfully be manufactured from the selected pulp types. It was proven that the tensile properties develop almost linearly with treatment temperature, treatment time having smaller effect. Tensile strengths of the ACCs with a one second treatment time reach between $36.2 \text{ MPa} \pm 0.8 \text{ MPa}$ for sulphite dissolving pulp and $62.9 \text{ MPa} \pm 2.5 \text{ MPa}$ for abaca pulp ACCs. The tensile strength of polypropylen, a very common plastic used in rigid packaging, is commonly between 9 MPa – 80 MPa. Tensile indexes vary from $44.0 \text{ Nm/g} \pm 1.1 \text{ Nm/g}$ for sulphite dissolving pulp and $85.1 \text{ Nm/g} \pm 3.7 \text{ Nm/g}$ for unbleached pine ACCs. By estimating the fibre volume fraction of the ACCs and applying modified RoM for uncontinuous and unoriented fibre reinforced composites the fibre efficiency factor was calculated. The

calculated fibre efficiency factors, depending on the treatment intensity, lay between 0.2 and 0.7, which was well within fibre efficiency value indicated in literature.

Motivation for this study is to find new materials to be used in corrugated board products. Thus the data from compression strength tests was used to estimate the performance and benefits of using ACCs in comparison to conventional flutings and liners. For compressive loading, treatment time together with treatment temperature plays a significant role. Short span crush indexes for ACC sheets without fibre orientation ranged from $32 \text{ Nm/g} \pm 3 \text{ Nm/g}$ for sulphite dissolving to $41 \text{ Nm/g} \pm 4 \text{ Nm/g}$ for abaca ACCs with one second treatment time. ACCs perform well under compressive loading and based on results they are very applicable for corrugated board applications.

Content

1	Introduction.....	1
1.1	Background.....	1
1.2	Research environment.....	4
2	Current state of research.....	5
2.1	Vulcanised fibre and all-cellulosic composites (ACCs).....	5
2.1.1	Cellulose solvent systems.....	7
2.1.2	Processing of ACCs.....	8
2.1.3	Raw material for ACCs	11
2.2	ACCs' composite characteristics	15
2.2.1	Fibre orientation in ACCs.....	20
2.2.2	Fibre length and -efficiency in ACCs.....	20
2.2.3	Fibre volume fraction of ACCs	21
2.3	Corrugated board and ACCs.....	23
2.3.1	Corrugated board structure.....	24
2.3.2	Modelling properties of corrugated board box.....	25
3	Problem for investigation and approach	28
4	Experimental work: Materials and methods.....	29
4.1	Raw pulp	29
4.2	Chemicals and solvents used	30

4.3	Fibre sheet preparation	31
4.4	Manufacturing of the ACCs	32
4.4.1	Fibre source research	33
4.4.2	Treatment parameter research	36
4.4.3	Effect of pulp refining	38
4.5	Characterisation methods	39
4.5.1	Scanning electron microscopy	39
4.5.2	Mechanical testing	39
4.6	ACCs' composite characteristics and corrugated board structure	41
4.6.1	Application of Rule of Mixtures to ACCs	41
4.6.2	ACC in corrugated board	44
5	Results	45
5.1	Fibre source research	45
5.1.1	Scanning electron microscopy (SEM)	45
5.1.2	Tensile properties of ACC samples	49
5.1.3	Bending stiffness test	51
5.1.4	Concora medium test (CMT)	52
5.1.5	Short-span crush test	53
5.1.6	<i>General remarks</i>	55
5.2	Treatment parameter research	56
5.2.1	Scanning electron microscopy (SEM)	56
5.2.2	Tensile properties	60

Content	XI
5.2.3 Short-span crush test.....	69
5.2.4 General remarks	74
5.3 Effect of pulp refining to ACC properties	81
5.3.1 Pulp refining and tensile strength.....	82
5.3.2 Pulp refining and compressive strength	85
5.4 Applicability of Rule of Mixtures to ACCs and ACCs in corrugated board structures.....	87
5.4.1 Applicability of Rule of Mixtures to ACCs.....	87
5.4.2 ACCs in corrugated board applications.....	90
6 Practical fields of application	93
6.1 Plafco –process.....	93
6.1.1 Plafco –process description	94
6.1.2 Piloting tests and conclusions	95
6.2 Corrugation tests.....	97
6.2.1 Sample preparation and test method	98
6.2.2 Results and conclusions	100
7 Summary.....	103
List of figures	107
List of tables	113
Abbreviations.....	115
References	117

Appendixes	129
------------------	-----

I. Appendix	129
-------------------	-----

II. Appendix	139
--------------------	-----