

**Möglichkeiten der Verwendung  
von flüssigem Ammoniak  
bei der Herstellung und Aktivierung von  
Chemiezellstoffen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Dipl.-Chem. Susanne Müller**  
aus Fellbach

Hauptberichter:

Prof. Dr. K. Brederick

Mitberichter:

Prof. Dr. W. Oppermann

Tag der mündlichen Prüfung:

19. Dezember 2003

Institut für Textil-und Faserchemie

Universität Stuttgart

2004



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Textil- und Faserchemie der Universität Stuttgart in der Zeit von Juli 1999 bis Juni 2002 angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. K. Brederick für die Überlassung des Themas und die vielen fruchtbaren Diskussionen und hilfreichen Ratschläge während der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Oppermann für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Herrn Dr. T. Karstens und Herrn Dr. A. Sein von der Rhodia Acetow GmbH in Freiburg für die wertvollen Diskussionen und Anregungen und für die Zurverfügungstellung der Cellulosematerialien sowie die finanzielle Unterstützung.

Allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die freundschaftliche Zusammenarbeit und hilfreiche Unterstützung.

Herrn Dr. F. Hermanutz vom ICF in Denkendorf für die Anfertigung und Auswertung der Röntgenweitwinkelmessungen.

Meinen Eltern und Michael.



---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>12</b>
2.1	Der Rohstoff Holz zur Gewinnung von Chemiezellstoffen.....	12
2.2	Die Morphologie des Holzes und die Verteilung der Holzbestandteile .....	16
2.3	Klassische Holzaufschlussverfahren .....	17
2.3.1	Das Sulfit-Verfahren .....	18
2.3.2	Das Vorhydrolyse-Sulfat-Verfahren .....	19
2.3.3	Neuere alternative Aufschluss-Verfahren .....	21
2.3.3.1	ASAM-Verfahren .....	22
2.3.3.2	Alcell-Verfahren.....	22
2.3.3.3	Acetosolv-Verfahren .....	22
2.3.3.4	Acetocell-Verfahren .....	23
2.3.3.5	Formacell-Verfahren .....	23
2.3.3.6	Milox- und Natural Pulping-Verfahren .....	23
2.3.3.7	Alkanolamin-Verfahren.....	24
2.3.3.8	Quantam- Prozess.....	25
2.4	Die Holzbestandteile .....	26
2.4.1	Hemicellulosen .....	26
2.4.1.1	Hemicellulosen in Nadelhölzern .....	28
2.4.1.2	Hemicellulosen in Laubhölzern.....	30
2.4.1.3	Die Verteilung der Hemicellulosen im Holz .....	32
2.4.2	Lignin.....	33
2.4.2.1	Zur chemischen Struktur von Lignin.....	34
2.4.2.2	Die Verteilung von Lignin im Holz.....	36
2.4.2.3	Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen .....	37
2.4.3	Cellulose .....	39
2.4.3.1	Chemische Struktur .....	39
2.4.3.2	Cellulosesynthese in Pflanzen .....	40
2.4.3.3	Morphologische Struktur.....	43
2.4.3.4	Übermolekulare Struktur.....	44
2.5	Die Aktivierung von Chemiezellstoff .....	47
2.5.1	Allgemeiner Überblick.....	47
2.5.2	Die Aktivierung mit flüssigem Ammoniak.....	52
2.5.3	Die Aktivierung mit Natronlauge.....	53

---

2.5.4	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung .....	56
<b>3</b>	<b>SPEZIELLER TEIL .....</b>	<b>58</b>
<b>3.1</b>	<b>Der Einsatz von flüssigem Ammoniak beim Holzaufschluss .....</b>	<b>58</b>
<b>3.2</b>	<b>Der Einfluss einer Quellbehandlung von Holzcellulosen in flüssigem Ammoniak auf die Entfernung von Hemicellulosen.....</b>	<b>61</b>
3.2.1	Die Verteilung von Hemicellulosen in Zellstofffasern .....	61
3.2.2	Der Einfluss von Hemicellulosen auf das Reaktionsverhalten von Zellstoffen .....	66
3.2.3	Untersuchungsprogramm .....	70
3.2.4	Ergebnisse und Diskussion zur Entfernung von Hemicellulosen aus Zellstoffen .....	74
3.2.4.1	Fichten-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff .....	74
3.2.4.2	Buchensulfit-Zellstoff (Papierzellstoff).....	75
3.2.4.3	Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff .....	77
<b>3.3</b>	<b>Die Acetylierung von Chemiezellstoff.....</b>	<b>82</b>
3.3.1	Die Chemie der Zellstoffacetylierung .....	83
3.3.2	Die kommerzielle Herstellung von Celluloseacetat .....	84
3.3.3	Einfluss der Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Acetylierung .....	86
3.3.4	Einfluss der Hemicellulosen auf die Reaktivität bei der Acetylierung .....	90
<b>3.4</b>	<b>Die Xanthogenierung von Chemiezellstoff .....</b>	<b>96</b>
3.4.1	Der Xanthogenat-Prozess zur Herstellung von Viskosefasern.....	96
3.4.1.1	Allgemeines.....	96
3.4.1.2	Die Chemie der Xanthogenierung von Cellulose und der Celluloseregenerierung im Spinnprozess .....	97
3.4.1.3	Der kommerzielle Viskoseprozess .....	100
3.4.2	Untersuchungen zum Einfluss von Aktivierungs- und Alkalisierungsbehandlungen auf die Xanthogenierung von Zellstoff.....	102
3.4.2.1	Ziele und Untersuchungsprogramm .....	102
3.4.2.2	Konventionelle Zellstoffaktivierung mit anschließender NaOH-Extraktion durch Methanol	103
3.4.2.3	Einfluss der Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Alkalisierung und Xanthogenierung.....	110
3.4.3	Analytische Untersuchungen zur Alkalisierung NH <sub>3</sub> -vorbehandelter Cellulose.....	121
3.4.3.1	Abbau des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) der Cellulose .....	122
3.4.3.2	Untersuchungen zur übermolekularen Struktur .....	123
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>128</b>

---

<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>135</b>
5.1	Verwendete Zellstoffe.....	135
5.2	Charakterisierung von Zellstoffen .....	135
5.2.1	Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades .....	135
5.2.2	Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens .....	136
5.2.3	Bestimmung des Iodsorptionsvermögens.....	137
5.2.4	Röntgenweitwinkelmessungen.....	137
5.2.5	Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades .....	138
5.3	Zellstoffaktivierung .....	139
5.3.1	Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak .....	139
5.3.2	Alkalisierung von Zellstoff.....	139
5.4	Extraktionsverfahren .....	140
5.5	Reaktivität von Zellstoffen.....	142
5.5.1	Acetylierung.....	142
5.5.2	Xanthogenierung von Zellstoff.....	144
6	SUMMARY.....	145
7	LITERATURVERZEICHNIS .....	150

# 1 Einleitung und Problemstellung

Cellulose, ein natürlich nachwachsender polymerer Rohstoff, steht in fast unbegrenztem Maße zur Verfügung. Aufgrund der Tatsache, dass die heute üblichen polymeren Rohstoffe auf Erdölbasis zukünftig verstärkt durch natürlich nachwachsende Rohstoffe zu ergänzen sind, besteht ein großes Interesse an einer verstärkten Nutzung dieses makromolekularen Naturstoffes. Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung und des zunehmenden Bedarfs an der Nutzung von landwirtschaftlichen Flächen für die Nahrungsmittelerzeugung, lässt sich die Baumwollproduktion kaum mehr weiter steigern. Daher liegt ein verstärktes Augenmerk auf der Gewinnung von Chemiezellstoffen aus Laub- und Nadelhölzern und Einjahrespflanzen, wie Zuckerrohr-Bagasse, Reis- und Weizenstroh.

Chemiezellstoffe, die in erster Linie das Ausgangsmaterial für die Celluloseverformung und Derivatisierung darstellen, werden durch verschiedene Aufschluss- und Reinigungsverfahren aus Holz gewonnen. Hierbei besteht heute seitens der Chemiezellstoffverarbeiter ein verstärktes Interesse an neuartigen und auf die speziellen Einsatzbereiche zugeschnittenen Zellstoffherstellungsmethoden sowie an optimalen Aktivierungsverfahren. Bei den Einsatzbereichen handelt es sich einerseits um die Verformung der Cellulose über intermediäre Lösungsprozesse und die Herstellung von Cellulosederivaten, wobei es hier in erster Linie um Celluloseester und -ether geht. Der andere wichtige Einsatzbereich von Chemiezellstoffen ist die Herstellung von Celluloseregeneratfasern, wovon Viskose immer noch die Wichtigste ist. 1998 wurden ca. zwei Drittel des weltweit erzeugten Holzchemiezellstoffes in der Viskoseproduktion umgesetzt [1]. Viskose findet sowohl im technischen Bereich, z.B. als Reifencord, als auch als Textilfaser Anwendung. Die Produktion von Viskose verläuft über die Derivatisierung von Cellulose und deren anschließender Regenerierung in einem Spinnbad. Dies ist ein Prozess mit hoher Umweltbelastung und Kosten. Seit Beginn der 90er Jahre erobert eine andere Celluloseregeneratfasern (Lyocell) den Markt. Lyocell wird in einem Direktlöseverfahren hergestellt. Durch dieses Herstellungsverfahren besteht die Möglichkeit, eine Regeneratfaser zu produzieren, die der Viskosefaser in Bezug auf die Ökologie bei der Herstellung weitaus überlegen ist.

Unter den Cellulosederivaten nehmen die Celluloseester, und hier insbesondere das Celluloseacetat, eine herausragende Stellung ein. Die größte kommerzielle Bedeutung kommt dabei dem partiell acetylierten Cellulose-2.5-acetat zu, welches seine Hauptanwendung als



---

Zigarettenfilter hat. Daneben findet es sowohl im Folien- Lack-, und Kunststoffbereich als auch im Fasersektor als Textilfaser, z.B. als Futterstoff, Anwendung. Auch der medizinische Sektor, z.B. als Sprühpflaster oder Medikamententräger, bietet Einsatzbereiche für Cellulose-2.5-acetat.

Zur Gewinnung von Chemiezellstoffen aus Holz sind aufwendige Aufschluss- und Reinigungsverfahren notwendig, um die Holzbestandteile voneinander zu trennen und Cellulose zu gewinnen. In Deutschland werden auf Grund der hohen Umweltbelastungen des Sulfat-Prozesses Zellstoffe ausschließlich nach dem Sulfit-Verfahren gewonnen. Nachteile dieses Verfahrens sind neben der Abwasserbelastung und Geruchsbelästigung durch schwefelhaltige Zusätze auch die eingeschränkte Rohstoffauswahl (harzreiche Hölzer sind nicht verarbeitbar) und die geringere Festigkeit des gewonnenen Zellstoffes.

Durch wachsende Kritik an den konventionellen Verfahren seitens der Umweltschützer und verstärkten Druck durch Umweltauflagen seitens des Gesetzgebers, wurden die Anstrengungen bezüglich umweltfreundlicher Holzaufschlussmethoden intensiviert. Da Chemiezellstoffe mit rund 4 % der Zellstoffgesamtproduktion nur eine untergeordnete Rolle spielen, konzentrierte man sich hauptsächlich auf die Gewinnung von Papierzellstoff.

Eines dieser neuen umweltfreundlichen Verfahren ist das von der Rhodia Acetow GmbH entwickelte Alkanolamin-Verfahren zum Aufschluss von Holz. Die Umweltfreundlichkeit liegt in der nahezu vollständigen Rückgewinnung des Aufschluss-Reagenzes Monoethanolamin. Die Delignifizierung mit Monoethanolamin ist ein schonender Prozess, was bedeutet, dass die herausgelösten Holzbestandteile einer anderweitigen Verwendung zukommen können. Bei dem nach diesem Aufschluss-Verfahren gewonnenen Buchenholz-Zellstoff liegt der Hemicellulosenanteil, bedingt durch die Ausgangszusammensetzung des Holzes, recht hoch. In vorliegender Arbeit wurde nach Möglichkeiten zur möglichst weitgehenden Entfernung von Hemicellulosen gesucht. Der Einsatz als Chemiezellstoff erfordert eine hohe Reinheit. Zusätzlich wurde die Reaktivität der gereinigten Zellstoffe hinsichtlich ihres Acetylierungsverhaltens untersucht.

Etwa 20 % des Chemiezellstoffes werden für die Herstellung von Celluloseacetat verwendet. Die technische Acetat-Herstellung erfolgt im Wesentlichen durch Umsetzung von Zellstoff mit Essigsäureanhydrid in Essigsäure unter Schwefelsäure-Katalyse. Dabei werden die drei Teilschritte, Voraktivierung des Zellstoffes, vollständige Acetylierung zum Cellulose-triacetat

und partielle Hydrolyse zum gewünschten Cellulose-2.5-acetat, durchlaufen. Dieses übliche Herstellungsverfahren beinhaltet einige Probleme und Nachteile, wie z.B. eine oft nicht ausreichende Voraktivierung. Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Acetonlöslichkeit des partiell hydrolysierten Cellulose-2.5-acetats zur Ausbildung von Gelpartikel führen. Ein weiterer Nachteil liegt in der Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator. Im Falle einer zu langsam ablaufenden Reaktion als Folge von nicht ausreichender Aktivierung oder Verwendung von zu niedermolekularem Zellstoff kann der Cellulosekettenabbau kritisch werden. Zusätzlich verursachen auch Schwefelsäureester-Gruppierungen in der Cellulose Gelpartikel bei der Lösung von Cellulose-2.5-acetat sowie die thermische Unbeständigkeit des Endproduktes. Bei der Celluloseacetylierung besteht demnach ein Interesse an Maßnahmen zur Verfahrensoptimierung, die z.B. eine quasi-homogene Reaktion durch verbesserte Zugänglichkeit und geringe bzw. fehlende Kristallinität der Cellulose ermöglichen sowie der Ersatz der Schwefelsäure durch andere Katalysatorsysteme und natürlich auch die Möglichkeit zur Direktacetylierung zum acetonlöslichen Cellulose-2.5-acetat.

In vorangegangener Diplomarbeit [81] ist es gelungen, unter Titansalz-Katalyse acetonlösliches Cellulose-2.5-acetat in einer Direktacetylierung zu erhalten. In vorliegender Arbeit soll dieses Verfahren an Zellstoffen getestet werden, die nach einer Flüssigammoniak-Behandlung und anschließender Alkalisierung partiell acetyliert wurden. Die partielle Acetylierung mit geringem Substitutionsgrad dient hierbei dem Reaktivitätserhalt, der nach der Flüssigammoniak-Behandlung mit anschließender Wasserspülung und Lösemitteltausch gegen Essigsäure erreicht werden kann.

Das wichtigste Cellulosederivat ist das Cellulosexanthogenat, aus dem Viskose hergestellt wird, wozu etwa 66 % des Chemiezellstoffes verwendet werden. Zur Aktivierung von Zellstoff im Viskose-Prozess wird je nach eingesetztem Zellstoff 18 – 20 %ige Natronlauge verwendet, wovon ein großer Teil in der dabei erhaltenen Alkalicellulose verbleibt. Aus dem nach dem Pressvorgang zurückgewonnenen Teil der konzentrierten Lauge müssen die herausgelösten Hemicellulosen durch aufwendige Reinigungsverfahren abgetrennt werden, um die Alkalisierlauge weiter zu verwenden. Der im Zellstoff verbleibende Anteil an Natriumhydroxid liegt deutlich höher als für die nachfolgende Derivatisierung mit Schwefelkohlenstoff benötigt wird. Dadurch werden Nebenreaktionen begünstigt, die die Produktqualität negativ beeinflussen und den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff erhöhen. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist eine Einsparung an Natriumhydroxid wünschenswert, um dadurch eine effizientere Auslastung des Schwefelkohlenstoffs zu

erreichen und auch die Nebenreaktionen zu verringern. Der Viskoseprozess mit Cellulosederivatisierung und –regenerierung steht in Konkurrenz zum Direktlöseverfahren des Lyocell-Prozesses. Lyocell-Fasern werden durch Auflösen in N-Methyl-morpholin-N-oxid und anschließendem Spinnprozess gewonnen und weisen vergleichbare textilmechanische Eigenschaften wie Viskosefasern auf.

In dieser Arbeit sollen Möglichkeiten zur Reduktion der Natriumhydroxidmenge vor der Xanthogenierung untersucht werden. Außerdem soll die Anwendbarkeit einer Flüssigammoniak-Behandlung zur Verbesserung der Reaktivität hinsichtlich der Xanthogenierung untersucht werden.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Der Rohstoff Holz zur Gewinnung von Chemiezellstoffen

Der Hauptteil des weltweit jährlich produzierten Zellstoffes wird in der Papierproduktion verwendet. Nur ein sehr geringer Teil, so genannter Chemiezellstoff, dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cellulosefasern und Cellulosederivaten.

In Deutschland lag der Verbrauch an Chemiezellstoff im Jahre 1994 bei ca. 200.000 t und betrug damit etwa 5 % des Zellstoffverbrauches für die Papierproduktion. Dabei konnten 10 - 15 % des Gesamtbedarfs an Chemiezellstoff durch heimische Produktion gedeckt werden. Der heimische Anteil bei der Papierproduktion lag mit ca. 17 % etwas höher. Die Zahl der in Deutschland produzierenden Zellstoff-Fabriken ist von 22 in den achtziger Jahren auf sechs mit einer Produktionskapazität von ca. 730.000 t/a im Jahre 1994 gesunken. Dies lag vor allem an den gesteigerten Umweltauflagen, aber auch an der mangelnden Wirtschaftlichkeit und Überalterung der Anlagen. In Deutschland wird Zellstoff ausschließlich nach dem Sulfit-Verfahren gewonnen [2].

Die Herstellung von Chemiezellstoff ist aufwendiger als die von Papierzellstoff, da hier höhere Ansprüche an die Reinheit gestellt werden. Für Chemiezellstoffe wird beispielsweise ein hoher  $\alpha$ -Cellulosegehalt (90-99 %) sowie niedrige Gehalte an Hemicellulosen (0.5-10 %), Extraktstoffen ( $< 0.2$  %) und Asche ( $< 0.1$  %) gefordert. Die Anforderungen an den DP-Wert sowie die DP-Verteilung variieren stark in Abhängigkeit vom jeweiligen Verwendungszweck.

Rohstoffe für die Herstellung von Chemiezellstoffen sind einerseits Laub- und Nadelhölzer und auf der anderen Seite so genannte Nonwood-Rohstoffe, wie Baumwoll-Linters und Einjahrespflanzen, wie Stroh oder Zuckerrohr-Bagasse. Die Einjahrespflanzen spielen allerdings nur eine untergeordnete Rolle in der industriellen Erzeugung von Chemiezellstoffen. Dies beruht hauptsächlich auf Problemen bei der Rohstoffbeschaffung und beim Produktionsprozess (Asche- und Silikatgehalt) sowie auch auf mangelnder Produktqualität und Wirtschaftlichkeit.

Baumwoll-Linters, der traditionelle Rohstoff für die Chemiezellstoffproduktion, werden nur noch zur Herstellung besonders anspruchsvoller Produkte mit sehr hoher Viskosität und enger Molmassenverteilung bzw. sehr hoher Reinheit eingesetzt. Wie es z.B. zur Herstellung von extrem hochviskoser Carboxymethylcellulose (CMC), Kupferseide für Dialyseschläuche, klaren Acetatfolien und Acetatformteilen gefordert wird.

---

In kleinen Mengen werden auch durch Bakterienstämme auf Basis glucosehaltiger Substrate synthetisierte Cellulosen verwendet, z.B. zur Herstellung von mikrokristalliner Cellulose oder von Membranen. Seetang und spezielle Algen werden als Celluloselieferanten der Zukunft eingestuft.

Die industrielle Chemiezellstoffproduktion basiert heute zu über 90 % auf dem Einsatz von Laub- und Nadelhölzern. Bei den Holzzellstoffen ist ebenfalls ein Verdrängungsprozess bemerkbar. Nadelholzzellstoffe werden immer mehr durch Laubholzzellstoffe ersetzt. Im Jahre 1985 lag der Anteil des aus Laubhölzern hergestellten Holzzellstoffes noch deutlich unter 20 %, heute wird bereits mehr als die Hälfte des produzierten Zellstoffes aus Laubhölzern gewonnen. Der Hauptgrund hierfür liegt in der höheren Rohdichte von Laubhölzern und der daraus folgenden höheren Ausbeute, da Holz nicht nach Gewicht sondern nach Volumen gehandelt wird.

Bezüglich der Eignung verschiedener Holzarten zur Erzeugung von Chemiezellstoffen sind sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Morphologie entscheidend.

Die Wahl des Aufschlussverfahrens sowie das angewandte Bleichverfahren, einschließlich eventuell durchgeführter Reinigungsschritte, sind von wesentlicher Bedeutung für die Qualität der Chemiezellstoffe und deren Eignung für die unterschiedlichen Anwendungszwecke, wie insbesondere die Herstellung von Viskosefasern (Stapelfasern, Filamente, Reifencord) und Celluloseestern, hier in erster Linie Celluloseacetat.

Die verschiedenen Nadelhölzer, die für die Chemiezellstoffherzeugung von Interesse sind, lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. Unter den "Southern Softwoods" versteht man schnellwachsende Kiefernarten, die in Plantagen in den Subtropen oder Tropen angebaut werden. Ein typischer Vertreter sind die Southern Pines, diese werden in den Südstaaten der USA im großen Umfang zur Erzeugung von Chemiezellstoff, insbesondere für Reifencord, genutzt. Die Fichte repräsentiert die langsam wachsenden "Northern Softwoods" und stellt den klassischen Holzrohstoff für Chemiezellstoffe dar.

Dementsprechend lassen sich auch die für die Zellstoffherzeugung bedeutenden Laubhölzer in die Kategorien "Northern Hardwoods" mit Buche und "Southern Hardwoods" mit Eukalyptus einteilen.

Da die üblichen chemischen Derivatisierungsreaktionen von Chemiezellstoffen in heterogener Phase, zumindest im Anfangsstadium, durchgeführt werden, wird das Reaktionsverhalten in hohem Maße auch schon durch die morphologische Struktur des Holzes mitbestimmt. Hinsichtlich der Strukturelemente des Holzes bestehen gravierende Unterschiede zwischen Laub- und Nadelhölzern. Nadelhölzer sind wesentlich homogener zusammengesetzt, mit

einem Faseranteil von ca. 95 % und einem nur geringen Parenchymanteil von 5 %. Laubhölzer hingegen zeigen eine stärkere Zelldifferenzierung und weisen zusätzlich weitleumige Gefäße für den Stofftransport auf. Auch ist der Faseranteil deutlich geringer und die Schwankungsbreite unter den verschiedenen Holzarten erheblich. So besitzt z.B. Eukalyptus mit etwa 65 % einen für Laubhölzer ungewöhnlich hohen Faseranteil, während Buche mit ca. 37 % am unteren Ende der Skala angesiedelt ist. Bei Buche liegt sowohl der Anteil an weitleumigen, dünnwandigen Gefäßen wie auch an kleinen, kurzen Parenchymzellen bei über 30 %. Diese inhomogene Zellartenzusammensetzung wirkt sich negativ bei der Nutzung von Buchenholz als Rohstoff für die Chemiezellstoffproduktion aus. Die Gefäße sind wenig formstabil und werden leicht zusammengedrückt. Dieses ist beispielsweise nachteilig in der Viskoseproduktion. In der Alkalisierungsstufe kommt es in den Tauchpressen zu einer starken Verdichtung der Celluloseplatten und dadurch zu einer verminderten Zugänglichkeit und erschwerten Entwässerung. Außerdem zeigen die dünnwandigen Gefäße von Laubhölzern eine wesentlich bessere Akzessibilität als die dickwandigen Fasern, was einen stärkeren Abbau der Cellulose bei Umsetzungsreaktionen zur Folge hat. Weiterhin bedeutet dies einen höheren Chemikalienverbrauch, höhere Materialverluste und eine verstärkte Bildung an niedermolekularen Cellulosebestandteilen. Nadelhölzer weisen zwar eine homogenere Zellartenverteilung auf, aber dafür sind die Unterschiede in den Früh- und Spätholzfäsern stärker ausgeprägt als bei Laubhölzern. Die Frühholzfäsern, die überwiegend für den Wassertransport im Holz zuständig sind, sind weitleumig, dünnwandiger und etwas kürzer als Spätholzfäsern, die im wesentlichen für die Festigkeit des Holzes verantwortlich sind.

Die deutlich kürzeren Fasern der Laubhölzer können sich durch Bildung eines dichten, weniger durchlässigen Faservlieses und wegen der schlechten Entwässerungseigenschaften ungünstig auf die Weiterverarbeitung von Chemiezellstoffen auswirken, haben aber keinerlei negative Auswirkungen auf die Endproduktqualität.

Beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung zeigt sich, dass der Celluloseanteil bei Laub- und Nadelhölzern ungefähr gleich ist. Im Allgemeinen weisen Laubhölzer einen niedrigeren Ligningehalt auf, dafür ist aber ihr Hemicellulosegehalt höher.

Eukalyptus nimmt eine Sonderstellung unter den Laubhölzern ein. Obwohl die chemische Zusammensetzung bei den verschiedenen Eukalyptusarten stark variieren kann, liegt der Cellulosegehalt mit über 50 % aber ungewöhnlich hoch und der Hemicellulosegehalt ist niedrig im Vergleich zur Buche, was einen weiteren Vorteil darstellt.

In Tabelle 2-1 sind die wichtigsten Holzarten in Bezug auf die Zellstoffproduktion hinsichtlich ihrer chemischen Bestandteile aufgeführt.

**Tabelle 2-1: Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern [1]**

	Extraktstoffe [%]	Asche [%]	Lignin [%]	Cellulose [%]	Hemicellulosen [%]
Nadelhölzer:					
- Fichte <i>Picea abies</i>	2.0	0.3	27	43	27
- Southern Pine <i>Pinus spp.</i>	3.5	0.2	28	43	26
Laubhölzer:					
- Buche <i>Fagus sylvatica</i>	1.5	0.3	23	43	32
- Eukalyptus <i>Eucalyptus globulus</i>	2.0	0.2	23	52	22

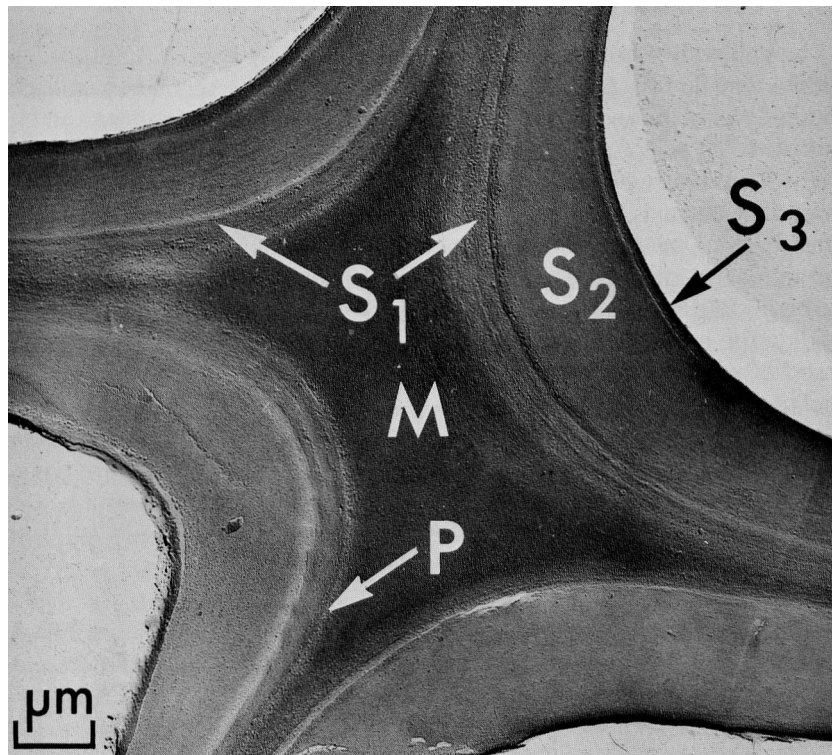
Der niedrigere Ligningehalt und die geringeren Vernetzungsgrade des Lignins in Laubhölzern sind dafür verantwortlich, dass sich diese Hölzer leichter auf niedrige Kappa-Zahlen aufschließen lassen. Die Zellstoffe weisen zusätzlich eine leichtere Bleichbarkeit auf, was somit auch die Anwendung umweltfreundlicher, chlorfreier Bleichverfahren begünstigt.

Der hohe Xylangehalt der Laubhölzer, insbesondere der Buche, ist dafür verantwortlich, dass mit alkalischen Aufschlussprozessen allein keine für die Industrie tauglichen Chemiezellstoffe mit  $\alpha$ -Cellulosegehalten von ca. 90 % erzielt werden können. Die Xylane werden im alkalischen Aufschluss stabilisiert und lassen sich nur ungenügend in den nachfolgenden Reinigungsschritten entfernen. Um dennoch industrietaugliche Zellstoffe herstellen zu können, muss eine saure Hydrolysestufe vorangestellt werden, wie es z.B. bei dem Vorhydrolyse-Sulfatverfahren der Fall ist.

Der Gehalt an Begleitstoffen, insbesondere der Extraktstoffe, die einen störenden Einfluss auf die Gewinnung sowie auch Weiterverarbeitung haben können, sollte bei den Rohstoffen für die Chemiezellstoffproduktion möglichst gering sein. Kiefernholz weist z.B. einen hohen Harz- und Fettsäuregehalt auf, welcher einen sauren Sulfat-Aufschluss unmöglich macht.

## 2.2 Die Morphologie des Holzes und die Verteilung der Holzbestandteile

Neben Cellulose bilden Hemicellulosen und Lignin die Hauptbestandteile der Zellwände im Holz. Hierbei kommt den Hemicellulosen eine vermittelnde Funktion zwischen der hydrophilen Cellulose und dem hydrophoben Lignin zu, da diese nur in geringem Maße kompatibel sind. Die Hemicellulosen können über Wasserstoffbrückenbindungen mit der Cellulose und über chemische sowie physikalische Bindungen mit dem Lignin verknüpft sein. Die Zellwand ist aus verschiedenen Schichten aufgebaut, die sich sowohl in ihrer Struktur als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. In Abbildung 2-1 ist ein Querschnitt durch Nadelholzzellen dargestellt, der den Schichtenaufbau zeigt.

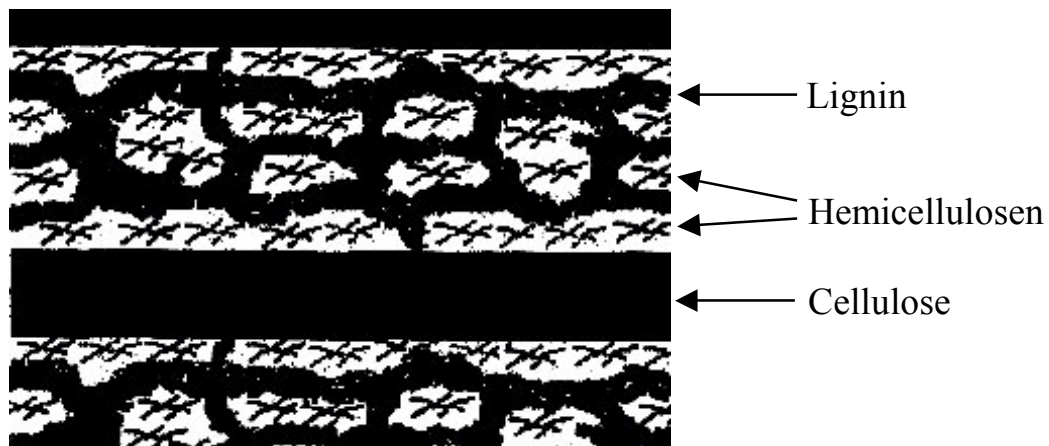


**Abbildung 2-1: Querschnitt durch Nadelholzzellen (Lärche), der den Aufbau der Zellwand mit Primärwand (P) und Sekundärwand (S1, S2, S3) und die dazwischen befindliche Mittellamelle (M) zeigt [3].**

Die Mittellamelle (M) mit einer Dicke von 0.2 - 1.0  $\mu\text{m}$  enthält Lignin und Pektine. Sie befindet sich zwischen den Zellen und hält den Zellverbund zusammen. In der frühen Wachstumsphase besteht sie hauptsächlich aus Pektinen, der Ligningehalt nimmt während des Wachstums deutlich zu. In der dünnen Primärwand (0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$ ) sind Cellulose, Hemicellulosen, Pektine, Proteine und Lignin enthalten. Die Sekundärwand besteht aus drei



Schichten, einer dünnen inneren (ca. 0.1  $\mu\text{m}$ ) und dünnen äußeren (0.2 - 0.3  $\mu\text{m}$ ) Schicht und einer dicken mittleren Schicht. Die Schichtdicke kann in Nadelhölzern zwischen 1  $\mu\text{m}$  bei Frühholz und 5  $\mu\text{m}$  bei Spätholz variieren. In dieser Sekundärwand sind die Mikrofibrillen, die die Celluloseketten enthalten, weitgehend parallel in einer Matrix aus Hemicellulosen und Lignin eingebettet (Abbildung 2-2).



**Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Sekundärwand von Holzfasern [4].**

### 2.3 Klassische Holzaufschlussverfahren

Die Gewinnung von Cellulose aus Holz sowie auch aus Stroh oder Schilf ist, verglichen mit der aus nativen cellulosischen Fasern, wie Baumwolle, Ramie, Flachs oder Hanf, weitaus aufwendiger. So ist z.B. der Anteil, der im Holz vorkommenden Cellulose mit ca. 43 % wesentlich geringer als der in nativen cellulosischen Fasern, wobei der Celluloseanteil in Baumwoll-Linters nahezu quantitativ ist.

Zur Zellstoffgewinnung aus Holz sind daher bestimmte Aufschlussverfahren notwendig, die sich grob in zwei Gruppen unterteilen lassen:

- Umsetzung des hydrophoben Lignins mit anorganischen Reagenzien unter Spaltung der makromolekularen Strukturen des Lignins und Einführung hydrophiler Reste (Sulfat- und Sulfitverfahren).

- Abbau und Herauslösen des Lignins durch organische Reagenzien (Organosolv-Verfahren).

Für die Chemiezellstoffherzeugung aus Holz sind bis heute nur das saure Sulfitverfahren und das Vorhydrolyse-Sulfatverfahren von größerer praktischer Bedeutung.

### **2.3.1 Das Sulfit-Verfahren**

Das Sulfit-Verfahren ist im Allgemeinen ein saures Aufschlussverfahren, bei dem unter Druck (6-8 bar), einer Temperatur von ca. 140°C und einem pH-Wert kleiner 3 gearbeitet wird. Die Hauptkomponente der Kochsäure bildet Schwefeldioxid, welches als Calcium- oder Magnesiumsulfit bzw. lösliches Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfit eingesetzt wird.

Das Herauslösen des Lignins stellt einen zweistufigen Prozess dar, wobei das Lignin zuerst zu unlöslichen Ligninsulfonsäuren mit niedrigem Sulfonierungsgrad sulfoniert wird und diese in einem zweiten Schritt durch protonenkatalysierte hydrolytische Spaltung des Ligningerüsts gelöst werden. Während des sauren Sulfit-Aufschlusses werden die  $\alpha$ -Hydroxyl- und  $\alpha$ -Ethergruppierungen unter gleichzeitiger Bildung von Benzylum-Kationen gespalten. Die entstehenden Benzylum-Ionen werden durch hydratisiertes Schwefeldioxid bzw. Sulfiten sulfoniert. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Entstehung eines helleren, besser bleich- und mahlbaren sowie auch reaktiveren Zellstoffes. Durch eine alkalische Nachreinigung lässt sich der  $\alpha$ -Cellulosegehalt auf bis zu 98 % erhöhen. Somit wird ein Edzellstoff erhalten, der wie Baumwoll-Linters verwendet werden kann.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass nur harzarme Hölzer verwendet werden können, die schlechte Festigkeit der Zellstoffe und das Entstehen stark sauerstoffzehrender und fischgefährdender Abwässer [5].

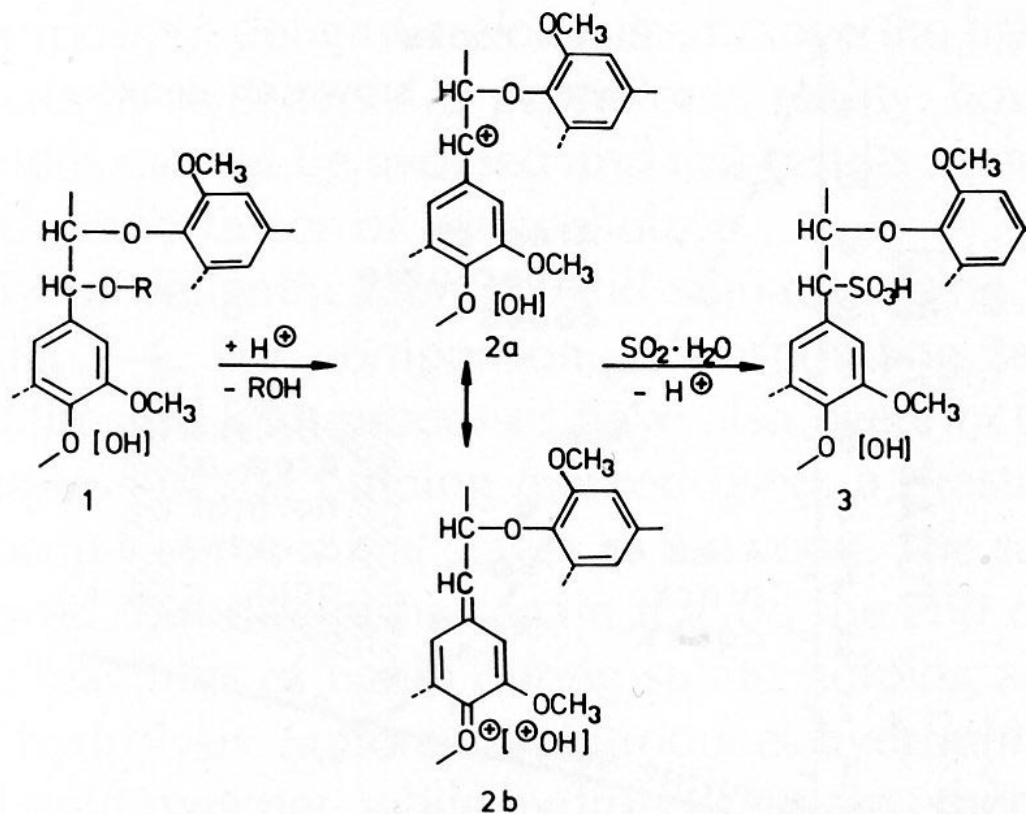
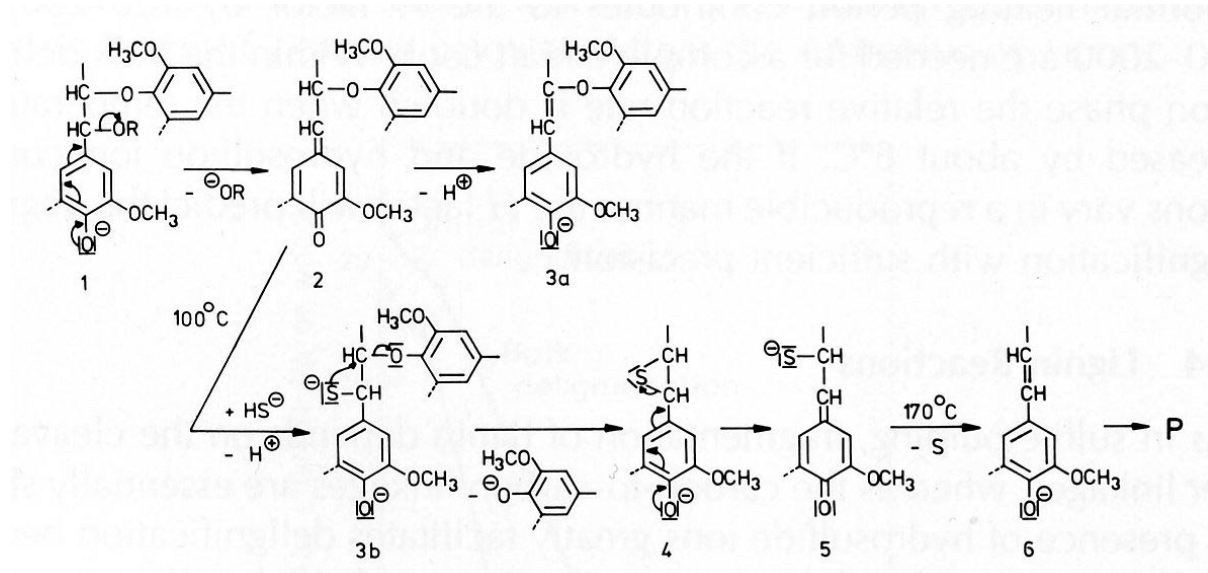


Abbildung 2-3: Verhalten von  $\beta$ -Arylether- und offener  $\alpha$ -Ether-Struktur beim Sulfit-Aufschluss (R = H, Alkyl, Aryl). Zuerst wird die  $\alpha$ -Ether-Bindung (1) unter Bildung eines resonanzstabilisierten Carbokations (2a, 2b) gelöst, welches anschließend sulfoniert wird (3) [6].

### 2.3.2 Das Vorhydrolyse-Sulfat-Verfahren

Das Sulfat-Verfahren stellt das wichtigste alkalische Aufschlussverfahren für Holz dar. Die Reaktion findet bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  und einem Druck von ca. 9 bar während 6 h statt. Natronlauge bildet den wichtigsten Bestandteil der Kochlauge, weiter enthalten sind Natriumsulfid und Natriumcarbonat. Durch den Zusatz von Natriumsulfid zu Soda können Zellstoffe mit höherer Festigkeit gewonnen werden und gleichzeitig die Reaktionsdauer verkürzt werden. Das in wässriger Lösung gebildete Hydrogensulfid-Ion reagiert mit dem Lignin unter Bildung von schwefelhaltigen Ligninverbindungen, wovon die meisten während des weiteren Aufschlusses unter Freisetzung von elementarem Schwefel zerstört werden (Abbildung 2-4). Dieser verbindet sich mit Hydrogensulfid-Ionen zu Polysulfiden. Die Fragmentierung des Lignins beruht auf der Spaltung von Etherbindungen durch den

nucleophilen Angriff des Hydrogensulfid-Ions. Durch die Spaltung der Etherbindung im Lignin wird dessen Hydrophilie erhöht, hervorgerufen durch die Freisetzung der phenolischen Hydroxylgruppe. Das abgebaute Lignin ist als Natriumphenolat in der Kochlauge löslich.



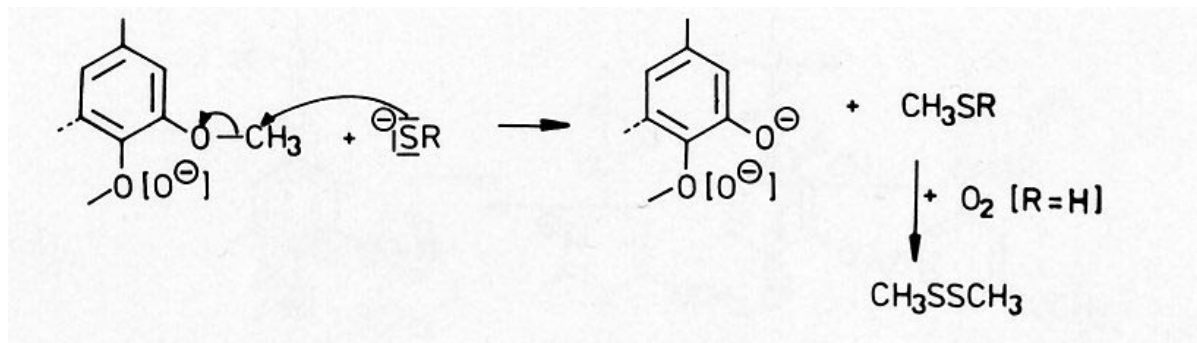
**Abbildung 2-4: Verhalten der phenolischen  $\beta$ -Arylether-Struktur (1) während des Sulfat-Aufschlusses (R = H, Alkyl, Aryl). Im ersten Zwischenschritt wird ein Methinchinon (2) gebildet, welches unter Protonenabspaltung in einen Styrylarylether (3a) oder unter einem nucleophilen Angriff des Hydrogensulfids in ein instabiles Thiiran (4) umgewandelt wird. Zwischenprodukt (5) reagiert weiter unter Schwefeleliminierung zu Styrolverbindungen (6) und komplizierten polymeren Produkten [7].**

Ferner entstehen Natriumsulfat, Natriumsulfit, Natriumchlorid und Natriumsilikat während des Aufschlusses als Nebenprodukte und sind durch Regenerieren der Kochlauge im Umlauf. Der Restligningehalt liegt bei ca. 4 - 5 %, welches einer Kappazahl von 27 - 34 entspricht. Dadurch ist der erhaltene Zellstoff relativ dunkel und muss in einem aufwendigen, mehrstufigen Prozess gebleicht werden.

Bedingt durch den hohen Restgehalt an Hemicellulosen ist ein Einsatz als Chemiezellstoff unmöglich. Um diesen zu senken, wird dem Sulfat-Aufschluss eine so genannte Vorhydrolyse vorangeschaltet, bei der die Hemicellulosen durch Mineralsäuren verschiedener Konzentrationen bei 70 - 140°C hydrolysiert werden. Damit wird der weitere Abbau der Hemicellulosen und ihre Lösung in der anschließenden Sulfatkochung erleichtert.

Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die breite Einsatzmöglichkeit der Rohstoffe. Es können praktisch alle Holzarten, auch harzreiche, minderwertige, sogar Holzabfälle

verwendet werden. Der Nachteil besteht in der schlechten Bleichbarkeit der erhaltenen Zellstoffe sowie in der Bildung von reduzierten Schwefelverbindungen wie Mercaptanen, Dimethylsulfid und Schwefelwasserstoff, was zu ökologischen und toxikologischen Problemen führt. Diese extrem geruchsbelästigenden Mercaptane und Sulfide entstehen bei der Spaltung von Methylaryletherbindungen (Abbildung 2-5) durch Sulfid [7].



**Abbildung 2-5: Spaltung der Methylaryletherbindung unter Bildung von Methylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH), Dimethylsulfid (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>) und Dimethyldisulfid (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>). R = H, CH<sub>3</sub> [7].**

### 2.3.3 Neuere alternative Aufschluss-Verfahren

Bei den Organosolv-Verfahren handelt es sich um Aufschlüsse mit organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, die ein schonendes Herauslösen von Lignin und Hemicellulosen ermöglichen und diese somit einer Weiterverwendung zugeführt werden können.

Bei der Weiterverwertung der Hemicellulosen ist neben der Xylit- und Furfuralgewinnung auch die Einsatzmöglichkeit als Verdickungsmittel, z.B. im Textildruck aber auch in der Nahrungsmittelindustrie [8] zu nennen.

Weitere Anwendungen lassen sich durch chemische Modifizierung erreichen. So kommen z.B. Xylansulfate in der Medizin als Heparinsubstitute [9] und auch als antivirale Wirkstoffe zum Einsatz. Durch Kondensation mit Organozinnhaliden [10] und Triphenylantimon-dichlorid [11] werden Antimikrobika erhalten, die zum Schutz vor Fäule und Schimmel eingesetzt werden.

Zu den Organosolv-Verfahren zählen u. a. das ASAM-, Acetosolv-, Acetocell- und Formacell- und das Milox- und Natural-Pulping-Verfahren.

### **2.3.3.1 ASAM-Verfahren**

Der ASAM-Prozess ist ein alkalischer Sulfit-Aufschluss unter Verwendung von Anthrachinon und Methanol. Das Verfahren ist sowohl für Nadel- als für Laubhölzer anwendbar. Die erhaltenen Zellstoffe weisen aufgrund einer selektiveren Delignifizierung niedrigere Kappazahlen und höhere Viskositäten auf und sind leicht chlorfrei zu bleichen. Endgebleichte Zellstoffe weisen infolge geringeren Celluloseabbaus höhere DP-Werte auf als vergleichbare Sulfit- und Sulfatzellstoffe. Die Umweltbelastungen sind dadurch, dass keine gasförmigen Schwefelverbindungen entstehen, relativ niedrig. Das Methanol kann fast vollständig zurückgewonnen werden. Ein Nachteil ist der hohe Restgehalt an Hemicellulosen, der den Einsatz als Chemiezellstoff nur mit vorangeschalteter Hydrolyse mit Mineralsäuren ermöglicht [12].

### **2.3.3.2 Alcell-Verfahren**

Beim Alcell-Verfahren erfolgt die Ligninextraktion mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch ohne Katalysator bei einer Temperatur von  $T = 200^\circ$  und einem Druck von ca. 35 bar.

Dieses Verfahren ist nur bei Laubhölzern anwendbar und die Bleiche der erhaltenen Zellstoffe erfolgt konventionell [13].

### **2.3.3.3 Acetosolv-Verfahren**

Das Acetosolv-Verfahren arbeitet bei relativ niedrigen Temperaturen ( $T = 110^\circ\text{C}$ ). Hier wird zur Extraktion Essigsäure mit katalytischen Mengen an Mineralsäure, die zur Spaltung der Kohlenhydrat-Lignin-Bindungen und  $\beta$ -O-4-Bindungen im Lignin dient, gearbeitet.

Nach dieser ersten Extraktionstufe folgen eine Ozonbleiche und anschließend eine zweite Extraktion, in der die Essigsäure mittels Butylacetat vom Zellstoff gelöst wird. Die zweite bzw. dritte Bleichstufe wird mit Peressigsäure durchgeführt [14].

#### **2.3.3.4 Acetocell-Verfahren**

Als Weiterentwicklung des Acetosolv-Verfahrens ist das Acetocell-Verfahren anzusehen. Hier wird auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet und die Prozesstemperatur auf  $T = 190^{\circ}\text{C}$  erhöht. Nach der Ozonbleiche im essigsauren Medium erfolgt eine alkalische Extraktion.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber Acetosolv liegt darin, dass die Essigsäure gleichzeitig Aufschlusschemikalie und Lösungsmittel für die Ligninfragmente darstellt. Des Weiteren wird durch den Verzicht auf saure Katalysatoren die starke Korrosion der Produktionsanlagen unterdrückt.

Dieses Verfahren ist sowohl für Laub- als auch Nadelhölzer geeignet [15].

#### **2.3.3.5 Formacell-Verfahren**

Das Formacell-Verfahren stellt wiederum eine Weiterentwicklung des Acetocell-Verfahrens dar. Zu dem Essigsäure/Wasser-Gemisch wird Ameisensäure zur verbesserten Delignifizierung zugesetzt. Die Mischungsverhältnisse, wie auch die Prozesstemperatur ( $T = 150 - 180^{\circ}\text{C}$ ) und Reaktionsdauer, schwanken je nach Rohstoff (Nadel- oder Laubholz) und nach erzeugter Zellstoffart (Chemie- oder Papierzellstoff).

Zur Erzeugung von Papierzellstoffen wird bei niedrigen Temperaturen und hohen Essigsäureanteilen gearbeitet, um die Hemicellulosen möglichst weitgehend im Zellstoff zu erhalten. Da bei Chemiezellstoffen ein hoher Restgehalt an Hemicellulosen störend ist, kann dieser bei entsprechender Prozessänderung, Temperaturerhöhung und Erhöhung des Wassergehaltes, auf Werte unter 3 % gesenkt werden.

Des Weiteren bietet das Formacell-Verfahren die Möglichkeit der Gewinnung von Furfural aus abgebauten Hemicellulosen und zur Ausfällung des abgebauten Lignins [16].

#### **2.3.3.6 Milox- und Natural Pulping-Verfahren**

Das Milox-Verfahren ist eine schwefelfreie Aufschluss-Methode, die mit Perameisensäure arbeitet und die es als erstes Verfahren ermöglichte, gebleichte Chemiezellstoffe aus Laub- und Nadelhölzern ohne schwefel- und chlorhaltige Chemikalien zu produzieren. Hierbei

handelt es sich um einen dreistufigen Aufschluss-Prozess mit 80 %iger Ameisensäure. Nach Imprägnierung der Hackschnitzel mit Ameisensäure, der geringe Mengen Wasserstoffperoxid zugesetzt werden bei 60 – 80°C, folgt eine Kochstufe in Ameisensäure bei 100°C. Im Anschluss daran wird frische wasserstoffperoxidhaltige Ameisensäure zugegeben und weitere 2 h bei 60°C behandelt. Die nach diesen Aufschluss-Verfahren hergestellten Zellstoffe weisen eine hohe Viskosität, was auf geringen Abbau der Cellulose beim Aufschluss hindeutet, und niedrige Kappa-Zahlen auf. Birkenholz kann bis zu einer Kappa-Zahl von 3.5 und Kiefernholz bis 9.0 aufgeschlossen werden. Bei beiden Zellstoffen kann durch Bleichen mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung ein Weißgrad von über 90 erreicht werden. Die nach dem Milox-Verfahren erhaltenen Zellstoffe weisen ähnliche Eigenschaften wie nach dem Sulfat-Verfahren gewonnene Zellstoffe auf [17].

Das Natural Pulping-Verfahren ist ein Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus Einjahrespflanzen, wie z.B. Weizenstroh. Es handelt sich hierbei ebenfalls um ein mehrstufiges Aufschlussverfahren mit ca. 75 %iger Ameisensäure und Wasserstoffperoxid bei ca. 100°C.

Der gewonnene Zellstoff zeichnet sich durch hohe Weißgrade und niedrige Kappa-Zahlen aus. In der Verwendung als Papierzellstoff weist er vergleichbare Eigenschaften wie die nach dem Sulfatverfahren hergestellten Holzzellstoffe auf [18].

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit der Isolierung von Lignin und Kohlenhydraten, die so für weitere Verwendungszwecke zur Verfügung stehen.

### **2.3.3.7 Alkanolamin-Verfahren**

Bei diesem kürzlich von der Rhodia Acetow GmbH entwickelten Verfahren, das zurzeit zur Praxisreife gebracht wird, wird Monoethanolamin (MEA) zur Delignifizierung eingesetzt. Die Holzhackschnitzel werden zuerst in einer Wasser- oder schwach sauren Dampfhydrolyse aufgeschlossen und aufgefasernt. Das aufgefasernte Holz wird mit MEA imprägniert und während ca. 20 min bei 160°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung dient dem Ligninabbau. Das ligninhaltige MEA wird anschließend durch Abpressen von den Holzfasern getrennt. Die Zellstofffasern werden durch Spülung mit heißem Wasser von den Resten der Lignin-Abbauprodukte und dem in den Holzkapillaren enthaltenem MEA befreit. Das abgebaute Lignin kann mittels Durchleiten von CO<sub>2</sub> aus der MEA-Phase ausgefällt werden und steht somit zur weiteren Verwendung zur Verfügung. Das Monoethanolamin kann nahezu



---

vollständig destillativ zurückgewonnen werden. Die erhaltenen Zellstoffe zeichnen sich durch einen niedrigen Restligningehalt aus (Kappa-Zahlen von ca. 40 bis 10) und lassen sich chlorfrei bleichen. Dieses Verfahren ist anwendbar für Laub- und Nadelhölzer, insbesondere Buchen- und Fichtenholz, aber auch auf Hafer-, Reis- und Weizenstroh, Bagasse und Maisstängel. Wird auf die Vorhydrolyse verzichtet und entwässertes Holz der MEA-Delignifizierung unterzogen, bleiben die Hemicellulosen nahezu vollständig in ihrer polymeren Form erhalten und können bei geeigneter Extraktion in ihrer polymeren Form gewonnen und zur weiteren Verwendung genutzt werden [19].

Im Rahmen dieser Arbeit werden einige Zellstoffe, die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, auf ihr Reaktionsverhalten bei der Acetylierung untersucht.

### **2.3.3.8 Quantam- Prozess**

Hierbei werden quarternäre Ammoniumhydroxide als Delignifizierungsreagenzien eingesetzt. Das Holz wird zuerst einer Wasservorhydrolyse bei 100 °C unterzogen, anschließend wird eine Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zugegeben. Die Prozessführung verläuft diskontinuierlich bei einer Temperatur von 170°C und einer Reaktionszeit von 1 h.

Dieses Verfahren kann sowohl bei Laub- als auch Nadelhölzern angewandt werden. Die Vorteile liegen in kurzen Reaktionszeiten, niedrigen Kappazahlen der erhaltenen Zellstoffe sowie in der leichten Bleichbarkeit.

Ein großer Nachteil sind die hohen Kosten für das quarternäre Ammoniumhydroxid, allerdings kann je nach Rohstoff ein Teil des Ammoniumhydroxides zur Kostensenkung durch Natriumhydroxid ersetzt werden, ohne dass die guten Eigenschaften der erhaltenen Zellstoffe verloren gehen. Für Nadelhölzer liegt die kritische Grenze bei 60 mol% und für Laubhölzer bei 40 mol% an Tetramethylammoniumhydroxid [20].

## 2.4 Die Holzbestandteile

### 2.4.1 Hemicellulosen

Im Gegensatz zur Cellulose, welche ein Homopolysaccharid ist, sind Hemicellulosen aus verschiedenen Monosaccharid-Bausteinen zusammengesetzt. Sie lassen sich relativ einfach durch saure Hydrolyse in ihre monomeren Bausteine, bestehend aus D-Glucose, D-Mannose, D-Galactose, D-Xylose, L-Arabinose, ferner L-Rhamnose und zusätzlich D-Glucuronsäure sowie 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure spalten.

Hemicellulosen sind fast vollständig amorph und besitzen einen relativ niederen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von maximal 200. Ihr Gehalt bzgl. des Trockengewichts von Holz kann je nach Holzart zwischen 20 und 30 % variieren, wobei sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Struktur der Hemicellulosen in Laub- und Nadelhölzern charakteristisch voneinander unterscheiden.

**Tabelle 2-2** auf der nächsten Seite gibt eine Übersicht über die verschiedenen Hemicellulose-Typen und ihr Vorkommen in den verschiedenen Holzarten.

**Tabelle 2-2: Die Hauptkomponenten der Hemicellulosen [21]**

Hemicelluloseotyp	Vorkommen	Gehalt [%]	Zusammensetzung			Löslichkeit	DP
			Einheit	Molares Verhältnis	Verknüpfung		
Galactoglucomannan	Nadelholz	5-8	$\beta$ -D-Manp	3	1→4	Alkali, Wasser <sup>*)</sup>	100
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4		
			$\alpha$ -D-Galp	1	1→6		
			Acetyl	1			
Galactoglucomannan	Nadelholz	10-15	$\beta$ -D-Manp	4	1→4	Alkaliborat	100
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4		
			$\alpha$ -D-Galp	0.1	1→6		
			Acetyl	1			
Arabinoglucuronoxylan	Nadelholz	7-10	$\beta$ -D-Xylp	10	1→4	Alkali, DMSO <sup>*)</sup> , Wasser <sup>*)</sup>	100
			4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA	2	1→2		
			$\alpha$ -L-Araf	1.3	1→3		
Glucuronoxylan	Laubholz	15-30	$\beta$ -D-Xylp	10	1→4	Alkali, DMSO <sup>*)</sup>	200
			4-O-Me- $\alpha$ -D-GlcpA	1	1→2		
			Acetyl	7			
Glucomannan	Laubholz	2-5	$\beta$ -D-Manp	1-2	1→4	Alkaliborat	200
			$\beta$ -D-Glcp	1	1→4		

<sup>\*)</sup> teilweise löslich

### 2.4.1.1 Hemicellulosen in Nadelhölzern

- *Galactoglucomannane* (Abbildung 2-6): Diese bilden mit 20 % die Hauptkomponente der Nadelholz-Hemicellulosen. Sie sind aus linearen  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften D-Glucopyranose und D-Mannopyranose Einheiten aufgebaut, die  $\alpha$ -D-Galactopyranose-Einheiten bilden über (1 $\rightarrow$ 6)-Verknüpfungen die Seitenketten. Galctoglucomannane lassen sich in zwei Fraktionen mit unterschiedlichen Galactosegehalten einteilen. Hierbei weist die Fraktion mit dem geringen Galactosegehalt ein Verhältnis Galactose : Glucose : Mannose = 0.1 : 1 : 4 auf und die galactosereiche Fraktion ein Verhältnis von 1 : 1 : 3. Ein wichtiger struktureller Bestandteil sind die partiell acetylierten Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 der Kettenglieder. Hierbei kommt durchschnittlich eine Acetyl-Gruppe auf 3 - 4 Hexose-Einheiten. Die Galactoglucomannane werden leicht durch Säuren gespalten, besonders leicht erfolgt die Abspaltung der Seitenketten. Die Acetylgruppen können leicht im Alkalischen verseift werden.

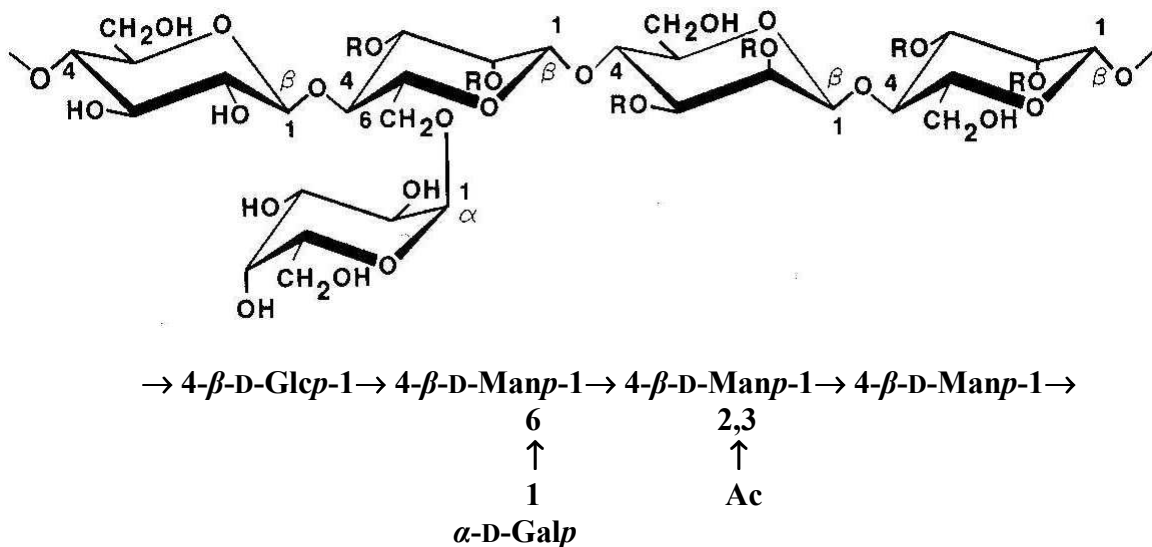
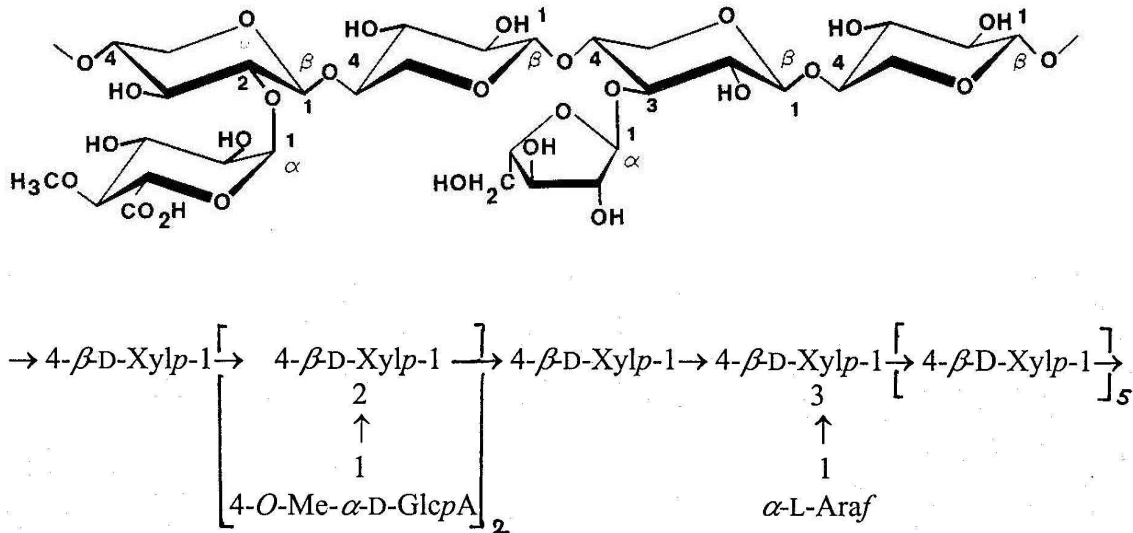


Abbildung 2-6: Struktur von Galactoglucomannan [21].

- *Arabinoglucuronoxylan* (Abbildung 2-7): Zusätzlich zu Galactoglucomannanen enthalten Nadelhölzer ca. 5 - 10 % Arabinoglucuronoxylan. Dieses besteht aus einem Netzwerk von  $\beta(1\rightarrow4)$ -verknüpften D-Xylopyranose-Einheiten, die mit 4-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucuronsäure partiell substituiert sind. Hierbei liegen ca. zwei Glucuronsäure-Gruppen je zehn Xylose-Einheiten vor. Zusätzlich enthält das Netzwerk durchschnittlich 1.3 L-Arabinofuranose-

Einheiten pro zehn Xylose-Einheiten. Die furanosidischen Seitenketten sind säurelabil, aber dafür stabilisieren sowohl die Arabinose- als auch die Uronsäure-Substituenten die Xylankette gegenüber Depolymerisation im Alkalischen.



**Abbildung 2-7: Struktur von Arabinoglucuronoxylan [21].**

- *Weitere Polysaccharide:* Ferner enthalten Nadelhölzer in geringen Mengen noch andere Polysaccharide, hierzu zählen Stärke, die aus Amylose und Amylopektin zusammengesetzt ist, und Pektine. Die Pektine bestehen zum größten Teil aus D-Galactosyluronsäure mit Resten von D-Galactose, L-Arabinose und L-Rhamnose. Obwohl die Pektine eigentlich nicht zu den Hemicellulosen zählen, ist ihre Einteilung schwierig, da ihre Funktion im Holz eher der von Hemicellulosen entspricht als jener von Pektinen. Sie sind hauptsächlich in der Primärwand und Mittellamelle anzutreffen. Einen Hauptvertreter stellt das Galactan, aufgebaut aus  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-verknüpften D-Galactopyranose-Einheiten, welche am C-6  $\alpha$ -D-Galacturonsäure-Reste tragen (Abbildung 2-8).

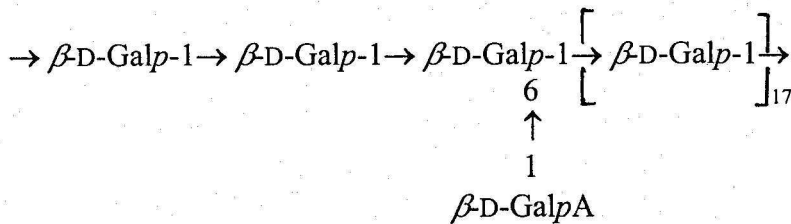
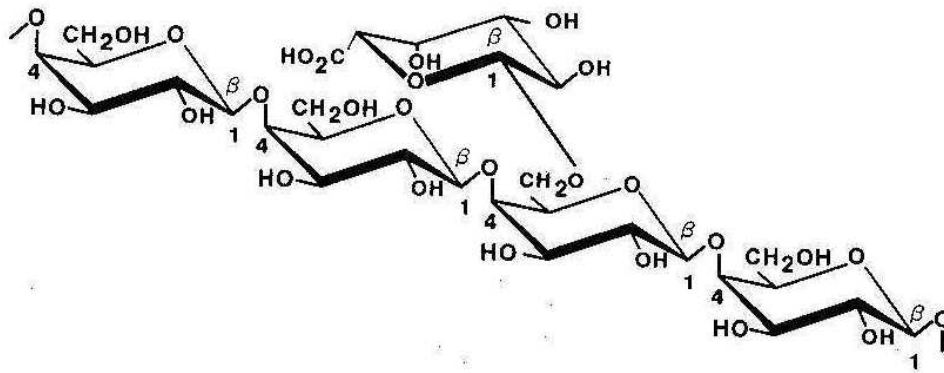


Abbildung 2-8: Struktur von Galactan [21].

#### 2.4.1.2 Hemicellulosen in Laubhölzern

- Glucuronoxylan* (Abbildung 2-9): Die Hemicellulosen unterscheiden sich in Art und Menge je nach Laubholzsorte, allerdings bildet das O-Acetyl-4-O-methyl-glucurono-D-xylan, vereinfacht als Xylan bezeichnet, die Hauptkomponente. Der Xylangehalt kann je nach Spezies zwischen 15 und 30 % bzgl. des Holztrockengewichtes schwanken. Das Gerüst besteht aus  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-verknüpften D-Xylopyranose-Einheiten, die mit durchschnittlich sieben Acetyl-Gruppen pro zehn Xylan-Einheiten an den C-2 und C-3 Atomen substituiert sind. Die Xylose-Bausteine der Xylankette besitzen zusätzlich noch (1 $\rightarrow$ 2)-Verknüpfungen zu 4-O-Methyl- $\alpha$ -D-glucuronsäure, wobei im Durchschnitt eine Uronsäure pro zehn Xylose-Einheiten vorliegt. Die xylosidischen Bindungen sind äußerst labil gegenüber Säuren, wohingegen die Bindungen zwischen den Xylose-Bausteinen und den Uronsäuren eine gute Säurestabilität aufweisen. Die Acetylgruppen lassen sich leicht mit Alkali verseifen.

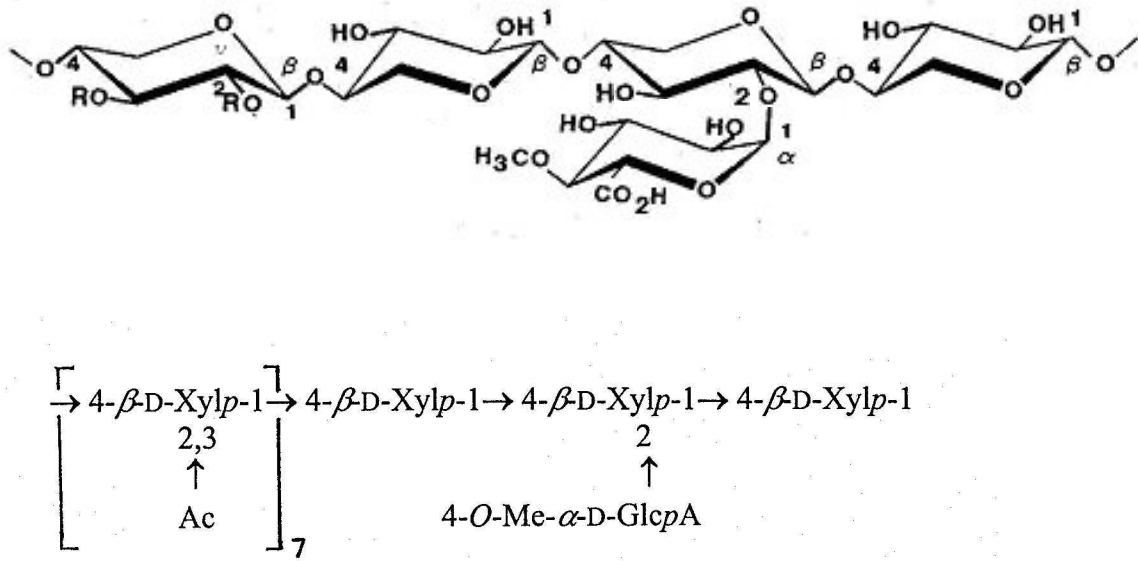


Abbildung 2-9: Struktur von Glucuronoxylan [21].

- Glucomannan* (Abbildung 2-10): Neben Xylan ist in Laubholz noch ca. 2–5 % Glucomannan enthalten. Dieses besteht aus linearen Ketten, die aus  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-verknüpfter D-Glucopyranose und D-Mannopyranose aufgebaut sind. Das Verhältnis Glucose : Mannose kann je nach Holzsorte zwischen 1 : 1 und 1 : 2 variieren. Das Glucomannan depolymerisiert leicht unter sauren Bedingungen, wobei die Spaltung der mannosidischen Bindungen schneller erfolgt als die der glucosidischen Bindungen.

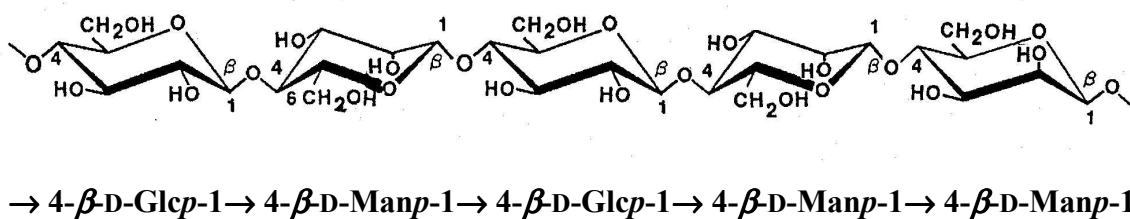


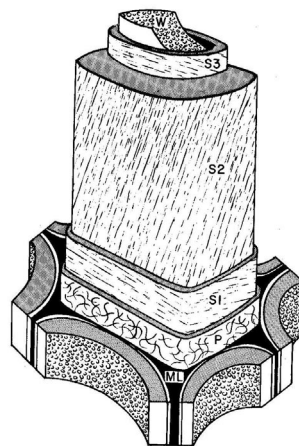
Abbildung 2-10: Struktur von Glucomannan [21].

- *Andere Polysaccharide:* Zusätzlich zu Xylan und Glucomannan enthalten Laubhölzer ebenfalls geringe Mengen verschiedenartiger Polysaccharide, die in ihrer Struktur mit denen der Nadelhölzer vergleichbar sind. Technisch betrachtet spielen sie aber eine eher unbedeutende Rolle.

### 2.4.1.3 Die Verteilung der Hemicellulosen im Holz

Hemicellulosen sind im Wesentlichen in allen Wandschichten zu finden, jedoch liegen sie in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Besonders zu beachten bei der Aussage über die vorliegenden Mengen ist, dass sich die Wandschichten beträchtlich in ihren Dicken unterscheiden. Das Verhältnis von (ML + P) : S1 : S2 : S3 beträgt ungefähr 2 : 10 : 78 : 10 nach der Delignifizierung.

In nachfolgender Abbildung 2-11 ist ein Modell einer Holzzellwand mit ihren unterschiedlichen Schichten dargestellt.



**Abbildung 2-11: Modell der Zellwandstruktur; ML = Mittellamelle, P = Primärwand, S1, S2, S3 = äußere (= Übergangslamelle), mittlere (=Sekundärwand), innere Schicht der Sekundärwand (Tertiärwand), W = Warzenschicht (= Lumen) [3].**

Sowohl in Laub- als auch in Nadelhölzern sind die Pektine mit Galacturonanen, Galactanen und Arabinanen in der Mittellamelle (ML) und Primärwand (P) angereichert. Galactan findet sich in allen Schichten, wobei der Anteil aber zum Lumen hin abnimmt. Die Arabinane dagegen kommen fast ausschließlich in Mittellamelle und Primärwand (ML + P) vor.

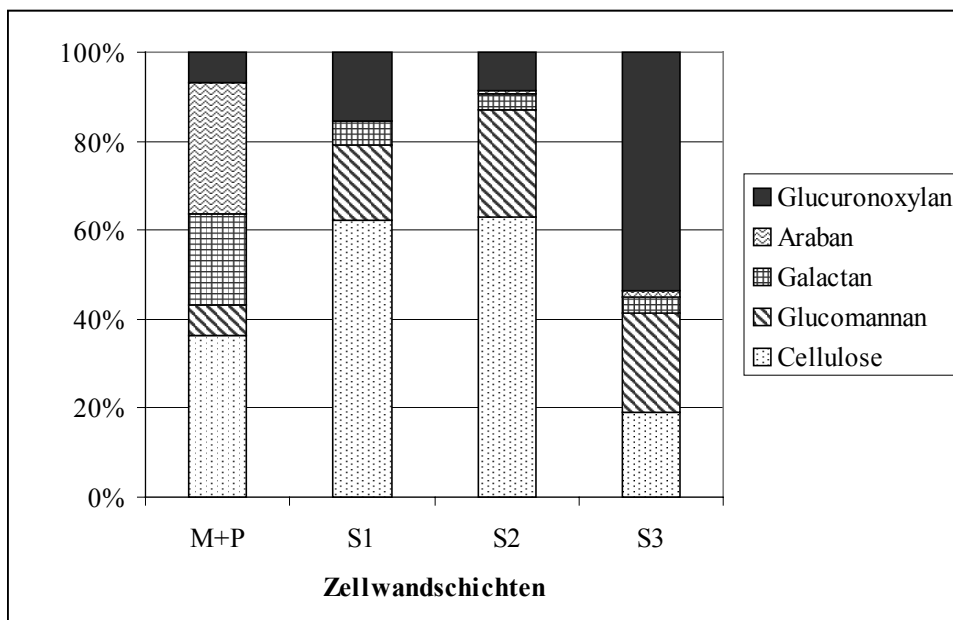
In den Zellwänden der Nadelhölzer sind die Übergangslamellen (S1) und die Sekundärwand (S2) am cellulosereichsten, in S1 sind neben Cellulose auch noch größere Mengen an



Glucomannan und Xylan enthalten. Die relativ dicke Sekundärwand (S2) enthält neben der Hauptmenge an Cellulose, die in den Holzfasern zu finden ist, größere Mengen an Glucomannan und wenig Xylan. Das Xylan ist insgesamt unregelmäßiger verteilt, aber der größte Anteil befindet sich in der Tertiärwand und kann ca. 50 % des Gesamtxylanes betragen [3]. Bei den Laubholzzellen ist die Verteilung etwas anders. Hier befindet sich der Hauptanteil an Cellulose in der Sekundär- (S2) und Tertiärwand (S3) und das Xylan ist vorwiegend in den Übergangslamellen (S1) und der Sekundärwand (S2) lokalisiert.

In Abbildung 2-12 ist die Verteilung von Hemicellulosen und Cellulose in den einzelnen Schichten der Zellwand graphisch dargestellt [22].

Die unterschiedlichen Hemicellulose Typen in verschiedenen Wandschichten können die Zellstoffeigenschaften je nach Aufschlussart maßgeblich beeinflussen [11].



**Abbildung 2-12: Verteilung von Hemicellulosen und Cellulose in den einzelnen Wandschichten einer Nadelholzzelle (Kiefer) [22].**

## 2.4.2 Lignin

Neben Cellulose und den Hemicellulosen bildet Lignin den dritten Hauptbestandteil im Holz. Der prozentuale Anteil liegt für Nadelhölzer mit 26 – 32 % etwas höher als bei Laubhölzern, wo er zwischen 20 % und 25 % schwankt.

Die mechanischen Eigenschaften von Holzfasern werden nicht nur durch ihre chemische Zusammensetzung bestimmt sondern auch durch das Zusammenwirken aller Bestandteile. So bewirkt z.B. das Lignin in der Zellwand, in das die Cellulosefibrillen eingebettet sind, die Festigkeit, die es großen Pflanzen ermöglicht, selbst in Höhen über 100 m noch aufrecht zu wachsen.

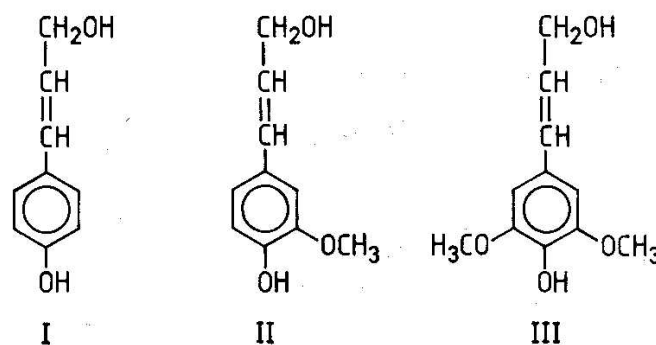
#### 2.4.2.1 Zur chemischen Struktur von Lignin

Das Lignin-Makromolekül kann nicht einfach durch die Kombination einer oder einzelner monomerer Einheiten beschrieben werden, die wie im Falle von Cellulose oder Hemicellulosen über eine geringe Anzahl verschiedener Bindungsarten miteinander verknüpft sind. Die Ligninstruktur wird tatsächlich immer noch über Modelle beschrieben.

Lignin kann gemäß seiner Struktureinheit grob in zwei Klassen eingeteilt werden. Dies sind zum einen das so genannte Guajacyl-Lignin, welches in nahezu allen Nadelhölzern vorkommt, und zum anderen Guajacyl-Syringyl-Lignin, welches typisch für Laubhölzer ist.

Zahlreiche Studien haben ergeben, dass p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol die Struktureinheiten aller Lignine darstellen.

In Abbildung 2-13 sind die Struktureinheiten des Lignins p-Cumarylalkohol (I), Coniferylalkohol (II) sowie Sinapylalkohol (III) dargestellt.



**Abbildung 2-13: Struktureinheiten von Lignin: p-Cumarylalkohol (I), Coniferylalkohol (II), Sinapylalkohol (III) [23].**

Auf den folgenden Seiten sind die Modelle von Adler und Nimz zur Beschreibung eines Fichten- bzw. Buchenlignins abgebildet.

Das Modell von Adler [24] beschreibt ein Fichtenlignin, dargestellt in Abbildung 2-14.

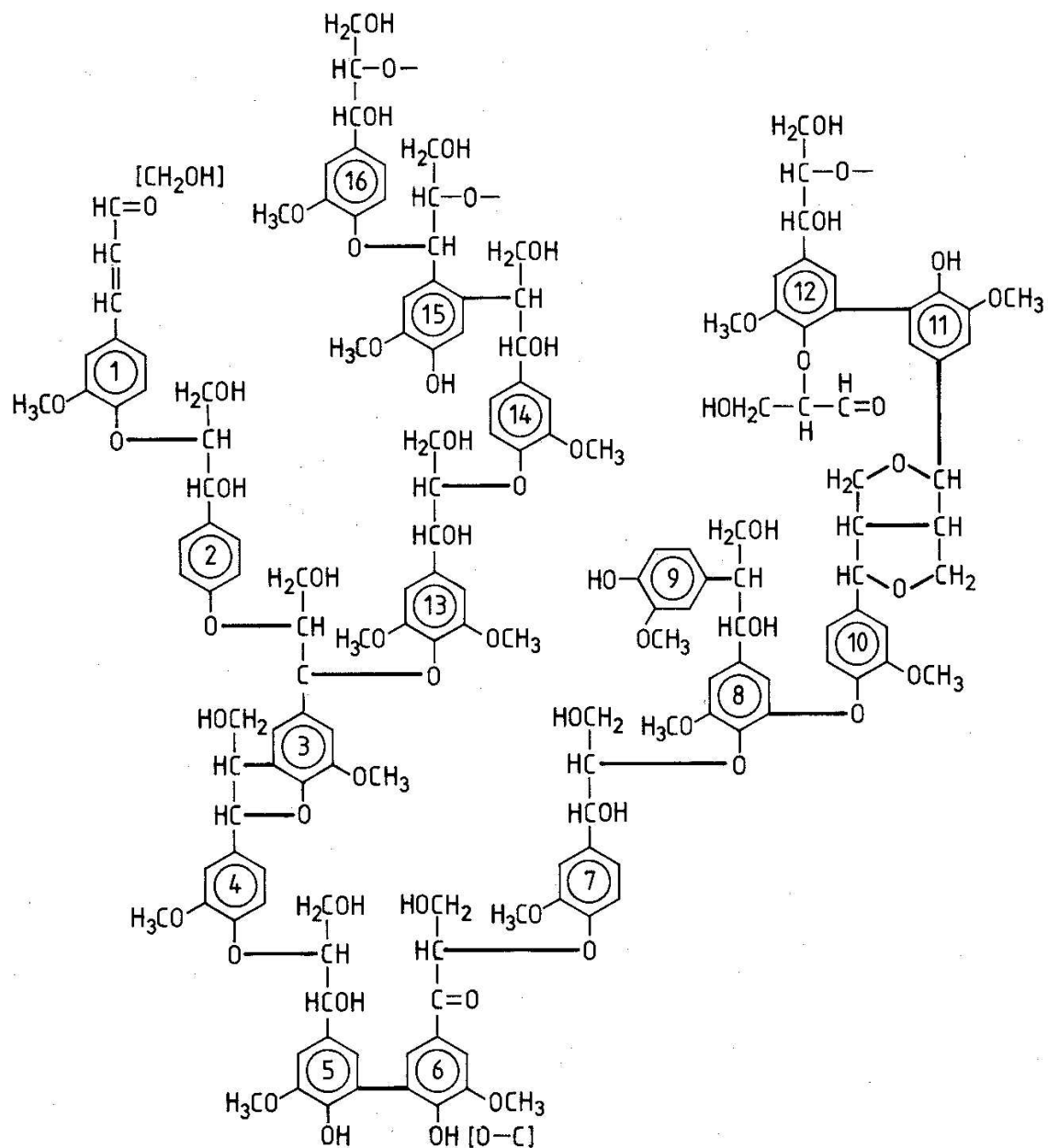


Abbildung 2-14: Strukturmodell eines Fichtenlignins nach Adler [24].

Untersuchungen von Nimz führten zu einem Modell für Buchenlignin [25], welches nachfolgend abgebildet ist (Abbildung 2-15).

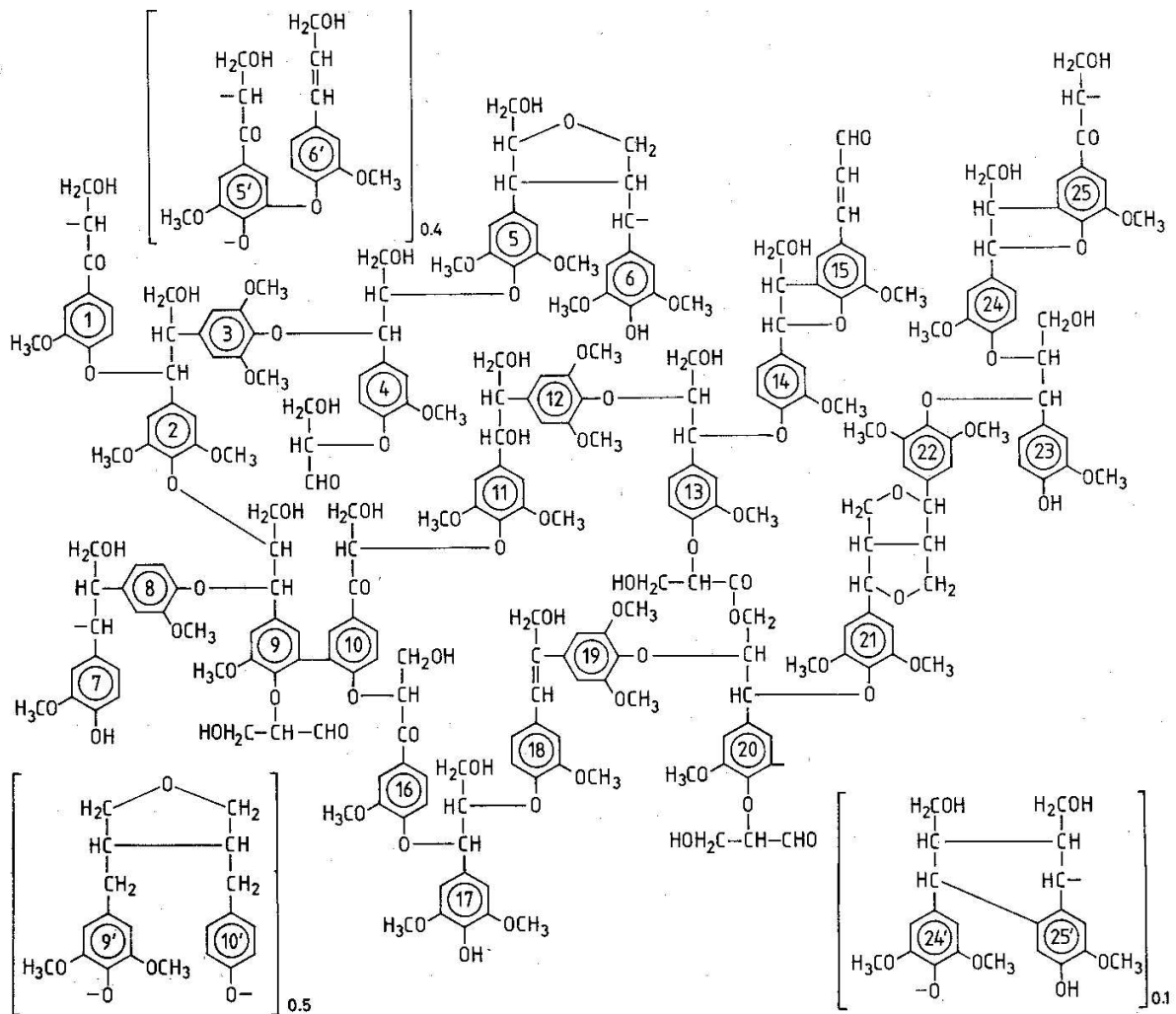


Abbildung 2-15: Strukturmodell eines Buchenlignins nach Nimz [25].

#### 2.4.2.2 Die Verteilung von Lignin im Holz

Die Ligninkonzentration in der Mittellamelle (ML) ist verglichen mit dem Vorliegen in der Sekundärwand (S2) sehr hoch. Aber auf Grund der Dicke der Sekundärwand gegenüber der Mittellamelle sind hier ca. 70 % des Gesamtlignins von Nadelhölzern zu finden. Die Verteilung in Laubhölzern ist ähnlich, allerdings besteht, bedingt durch die mehr heterogene Natur des Holzes und das Auftreten von Guajacyl- und Syringyl-Einheiten im Lignin, der

Hauptanteil des Lignins in der Sekundärwand aus Syringyl-Einheiten, wohingegen in der Mittellamelle höhere Konzentrationen an Guajacyl-Einheiten vorliegen.

Durch die Adsorption von Lignin bei 280 nm kann die UV-Mikroskopie dazu genutzt werden, die Verteilung von Lignin in den einzelnen Schichten einer Holzzelle zu detektieren.

Eine quantitative Auswertung der Aufnahmen führt zu der Lignin-Verteilung, wie sie in Tabelle 2-3 zusammengefasst ist.

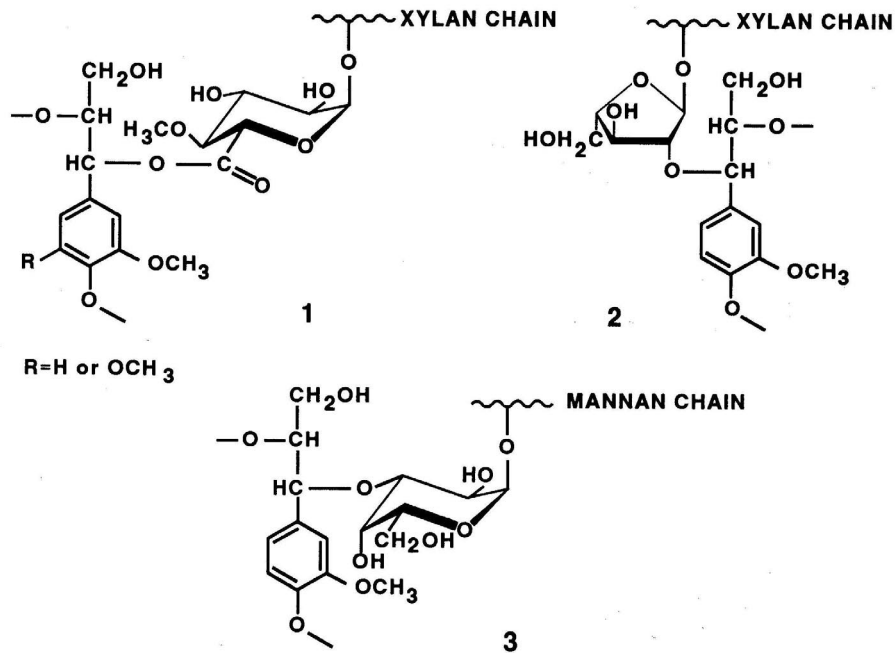
**Tabelle 2-3: Berechnete Verteilung von Lignin in den Zellwandschichten einer Fichtenholzzelle (Spätholz) [26]**

Zellwandschicht	Ligningehalt [%]	Anteil an Gesamtlignin [%]
ML + P	58.9	18.4
S1	30.8	7.9
S2 + S3	27.1	73.7

#### 2.4.2.3 Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen

Lignin und Hemicellulosen bilden eine Matrix, in die die Cellulosefibrillen eingebettet sind. Neben physikalischen Wechselwirkungen treten zwischen Lignin und Hemicellulosen auch chemische Bindungen auf. Es kommt zu Ester- und Etherbindungen zwischen der benzyliischen Alkoholgruppe im Lignin und funktionellen Gruppen aller Art der verschiedenen Hemicellulosen.

In folgender Abbildung 2-16 sind drei charakteristische Beispiele von Bindungen zwischen Lignin und Xylan sowie Glucomannan dargestellt.



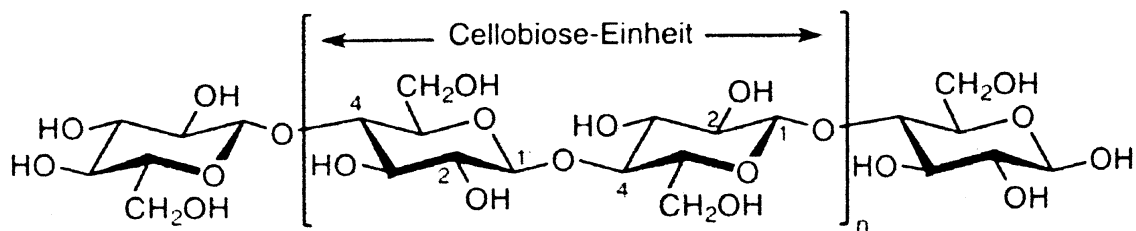
**Abbildung 2-16:** Mögliche Ether- und Esterbindungen zwischen Lignin und Hemicellulosen: Esterbindung über den 4-O-Methylglucuronsäure-Baustein im Xylan (1), Etherbindung an Xylan über eine Arabinofuranose-Einheit (2), Etherbindung an Galactoglucomannan über einen Galactopyranose-Baustein (3) [23].

Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass es in erster Linie zur Ausbildung von Lignin-Xylan-Bindungen kommt und dass Glucomannan bevorzugt physikalisch gebunden an Cellulose auftritt [4].

## 2.4.3 Cellulose

### 2.4.3.1 Chemische Struktur

Cellulose besteht aus Anhydroglucopyranose-Einheiten, die eine lineare Kette bilden. Die Einheiten untereinander sind  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidisch verknüpft. Aufgrund der  $\beta$ -Position der OH-Gruppe an C-1 sind die beiden Glucopyranosen gegeneinander um 180° verdreht, daher stellt eigentlich Cellobiose die kleinste sich wiederholende Einheit dar.



**Abbildung 2-17: Das Cellulosemakromolekül.**

Obwohl an beiden Kettenenden OH-Gruppierungen vorliegen, zeigen diese unterschiedliche Eigenschaften. Die C-1 OH-Gruppe weist reduzierende Eigenschaften auf, da sie durch die intramolekulare Halbactalbildung aus dem C-1 Aldehyd und der OH-Gruppe an C-5 gebildet wird. Die OH-Gruppe an C-4 hingegen ist eine alkoholische Hydroxylgruppe mit keinerlei reduzierenden Eigenschaften.

Die Glucose-Einheiten bilden, bedingt durch die  $\beta$ -Verknüpfung, ein lang gestrecktes planares Molekül. Eine  $\alpha$ -Verknüpfung würde beispielsweise zu einer helicalen Struktur führen, wie sie bei der Amylose vorliegt.

Die Glucose-Einheiten liegen in der energetisch niedrigsten Sesselkonformation vor, wobei sich die OH-Gruppen in äquatorialer Position befinden.

Natürlich vorkommende Cellulose weist je nach Herkunft und Ausmaß des Abbaus bei der Gewinnung einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad zwischen 1000 und 15000 auf. Die Länge einer Cellobiose-Einheit beträgt 1.03 nm.

### 2.4.3.2 Cellulosesynthese in Pflanzen

Cellulose ist für die Holz-, Papier-, Textil- und chemische Industrie ein Rohstoff von großer Bedeutung, von dem die Natur jährlich ca.  $10^{11}$  Tonnen produziert. Cellulosemikrofibrillen sorgen zusammen mit anderen Bestandteilen für mechanische Festigkeit und für Flexibilität im Pflanzenzellgewebe.

Bis zur Mitte der fünfziger Jahre konzentrierten sich die Forschungsaktivitäten bei Cellulose ausschließlich auf das chemische und physikalische Verhalten sowie die Strukturaufklärung von Cellulose. Erst mit der raschen Entwicklung der Biochemie in den darauf folgenden Jahren erzielte die Biosynthese von Cellulose in Pflanzen wachsendes Interesse.

Der sehr komplexe Vorgang der Biosynthese von Cellulose umfasst nicht nur die schrittweise Bildung der  $\beta$ -(1,4)-Glucankette, sondern auch den Aufbau der fibrillären Architektur und der übermolekularen Ordnung. Arbeiten von Leloir [27], der 1970 dafür den Nobelpreis für Chemie erhielt, führten zu der Entdeckung, dass UDP-D-Glucose das zentrale Zuckernucleotid ist, von dem ausgehend die Cellulose synthetisiert wird.

Ein anderes wichtiges Zuckernucleotid ist GDP-D-Glucose, welches an der Synthese von Hemicellulosen beteiligt ist, vor allem bei den mannanhaltigen wie den Galactoglucomannanen und Glucomannanen. Uridin bzw. Guanosin bilden die nucleosidischen Anteile der Zuckernucleotide, die enzymatisch aus  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat und dem entsprechenden Nucleosid-triphosphat gebildet werden.

Die nachfolgende Abbildung 2-18 zeigt die Zuckernucleoside Uridin und Guanosin, während in Abbildung 2-19 die Bildung von UDP-Glucose dargestellt ist.

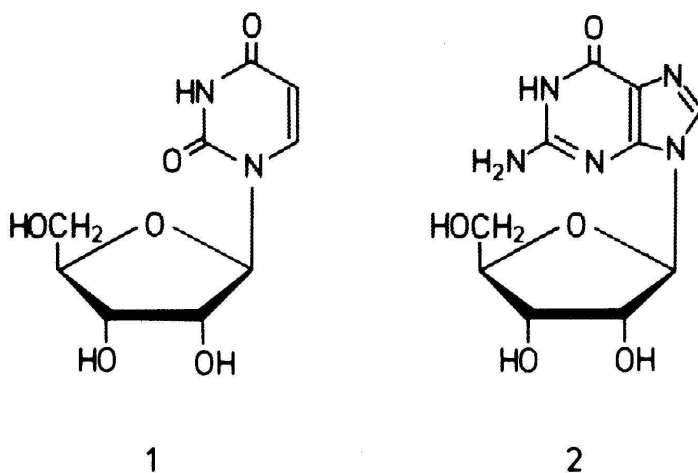
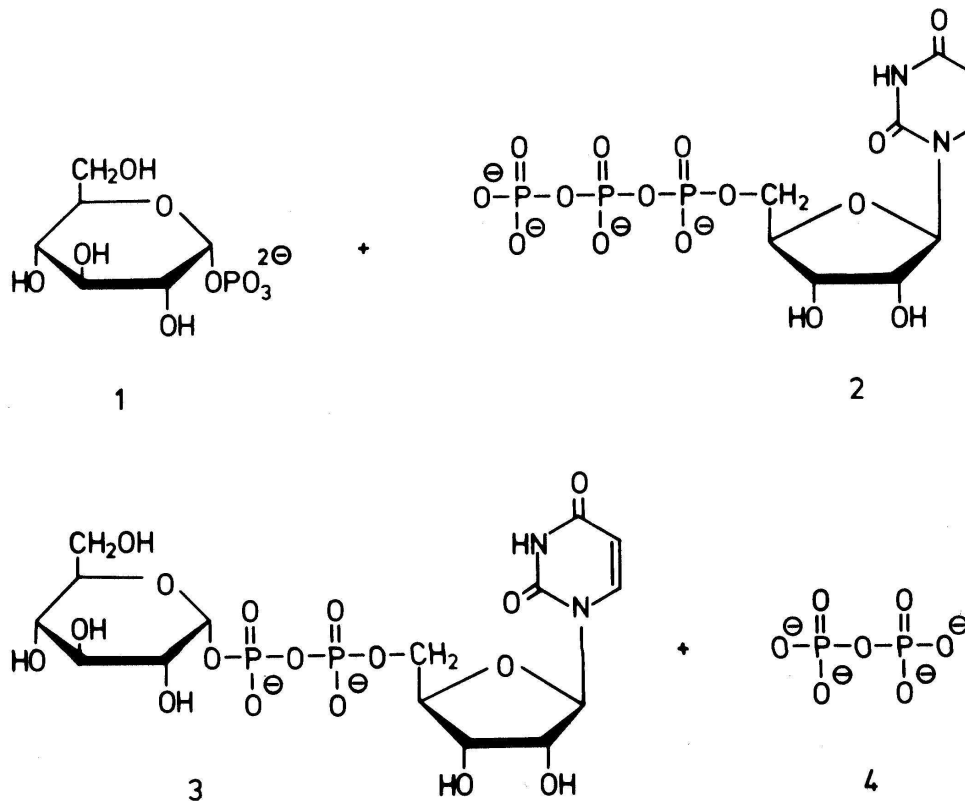


Abbildung 2-18: Die Zuckernucleoside Uridin (1) und Guanosin (2) [28].





**Abbildung 2-19: Die Bildung von UDP-Glucose (3) ausgehend von  $\alpha$ -D-Glucose-1-phosphat (1) und Uridin-triphosphat (2) [28].**

Die Cellulosesynthese in Pflanzen lässt sich in drei Stufen einteilen. Die erste Stufe ist der Kettenaufbau, gefolgt von Kettenwachstum und abschließend Kettenabbruch, wenn mehrere Tausend Glucosebausteine aneinander gereiht sind.

Neue Arbeiten [29] haben gezeigt, dass die Glucanbildung durch das Enzym CesA-Glucosyltransferase initiiert wird, wobei das Lipid Sitosterol- $\beta$ -glucosid (SG) als Startermolekül fungiert und für den Transport der Glucankette durch die Pflanzenmembran verantwortlich ist.

Durch Untersuchungen der Stoffwechselforgänge an Membranen von Baumwollfasern wurde herausgefunden, dass der Kettenaufbau durch den Transfer eines Glucose-Bausteins mit Hilfe von UDP-Glucose aus dem Cytoplasma an das Sitosterol, welches sich an der inneren Seite der Plasmamembran befindet, beginnt. So wird das Startermolekül Sitosterol- $\beta$ -glucosid (SG) gebildet. Katalysiert durch CesA-Proteine werden mit Hilfe von UDP-Glucose weitere Glucose-Bausteine an das Sitosterol- $\beta$ -glucosid (SG) gebunden und die Oligosaccharide Sitosterol-Cellodextrine (SCDs) gebildet, die zur Außenseite der Plasmamembran transportiert werden. Das Sitosterol wird mittels der Cellulase Korrigan von der

Cellodextrinkette abgespalten. Weitere Glucose-Bausteine werden über UDP-Glucose, bereitgestellt durch Sucrose-Synthase, an die Glucankette angefügt, die in die Zellwand hineinwächst und sich dort mit weiteren Glucanketten zu Mikrofibrillen zusammenlagert, die sich ihrerseits parallel sowie auch kreuzweise in der Zellwand anordnen.

In nachfolgender Abbildung 2-20 sind die einzelnen Schritte der Cellulosesynthese schematisch dargestellt.

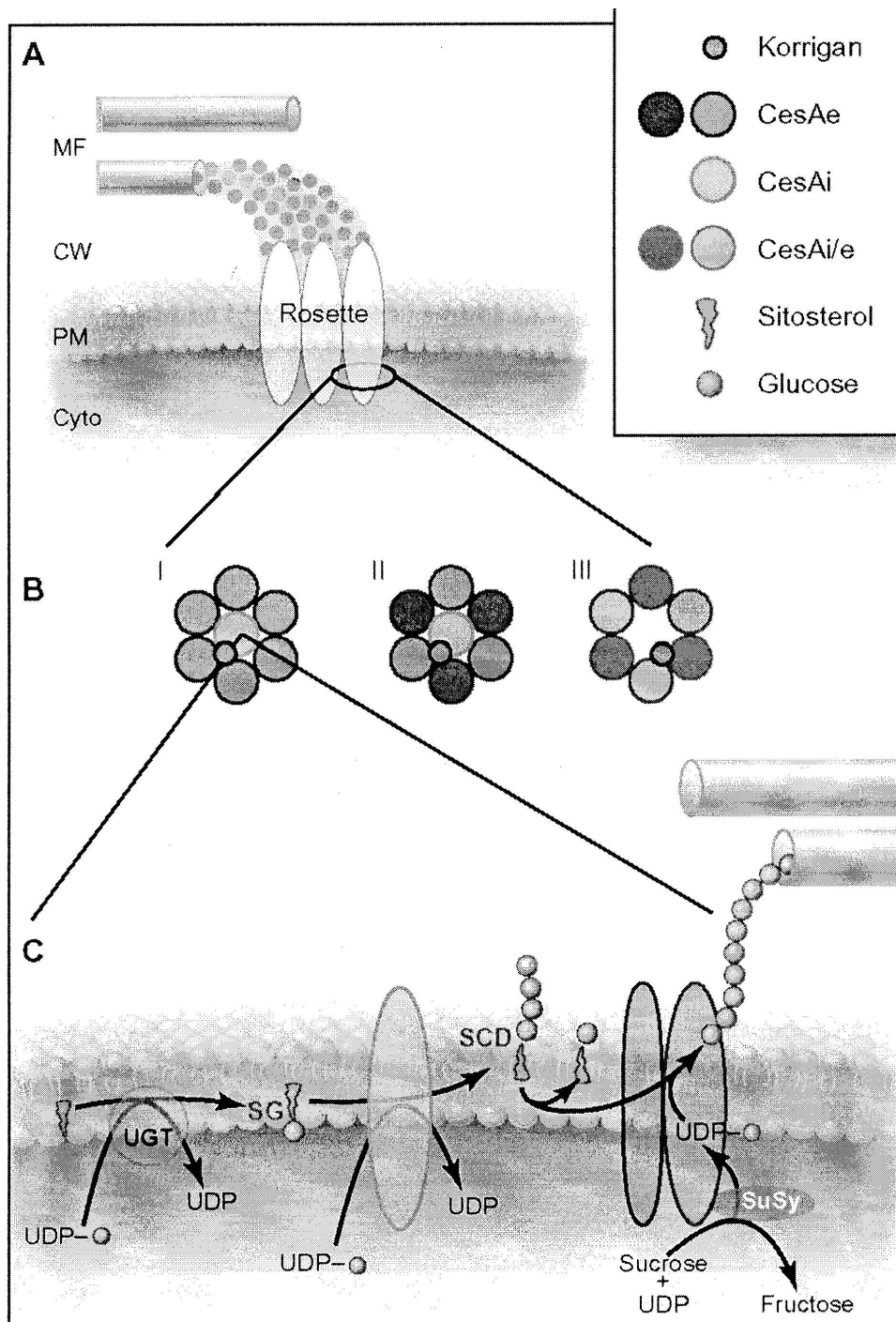


Abbildung 2-20: Biosynthese von Cellulose [30].

### 2.4.3.3 Morphologische Struktur

Als stark vereinfachtes Bild können die Cellulosefibrillen als eine Art Skelett in den Zellwänden angesehen werden, die eingebettet in einer Matrix aus Hemicellulosen und Lignin vorliegen. Die kleinste Einheit in diesem Gerüst bilden die Elementarfibrillen, die aus einigen Celluloseketten gebildet werden. Diese einzelnen Ketten untereinander sind über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Der Durchmesser solch einer Elementarfibrille liegt je nach Herkunft und Aufschlussverfahren zwischen 2 nm und 4 nm. Diese Elementarfibrillen sind zu größeren Bündeln, den so genannten Mikrofibrillen, mit Durchmessern von 10 – 30 nm assoziiert.

Mit Hilfe von Röntgendiffraktion, Elektronenmikroskop und gezielten Abbaureaktionen wurden Aussagen über die innere Struktur dieser Fibrillen gemacht. Hierzu gibt es verschiedene Modelle, aber allen Modellen ist das alternierende Auftreten geordneter und ungeordneter Bereiche gemeinsam. In den geordneten Bereichen sind die einzelnen Celluloseketten parallel zur Faserachse angeordnet [31].

Durch die Zusammenlagerung der Fibrillen und Fibrillenverbände entsteht das Porensystem der Cellulose. Es besteht aus einem Netz von Kapillaren, Hohlräumen und interfibrillären Zwischenräumen, das durch die verschiedenen Prozesse bei der Cellulosegewinnung und auch der Verarbeitung entscheidend beeinflusst und verändert werden kann.

Unter anderem hat dieses Porensystem auch einen Einfluss auf die Reaktivität der Fasern.

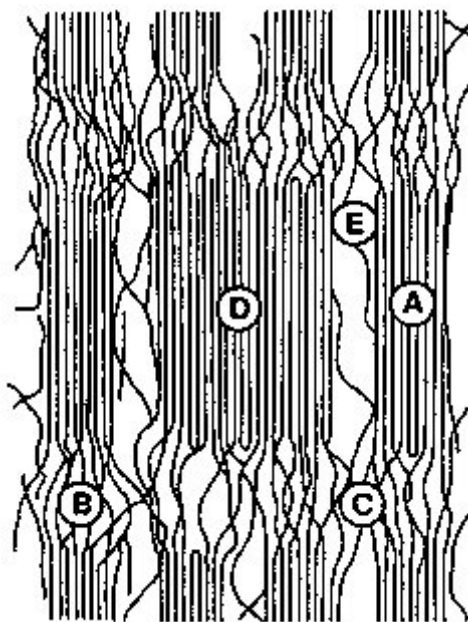
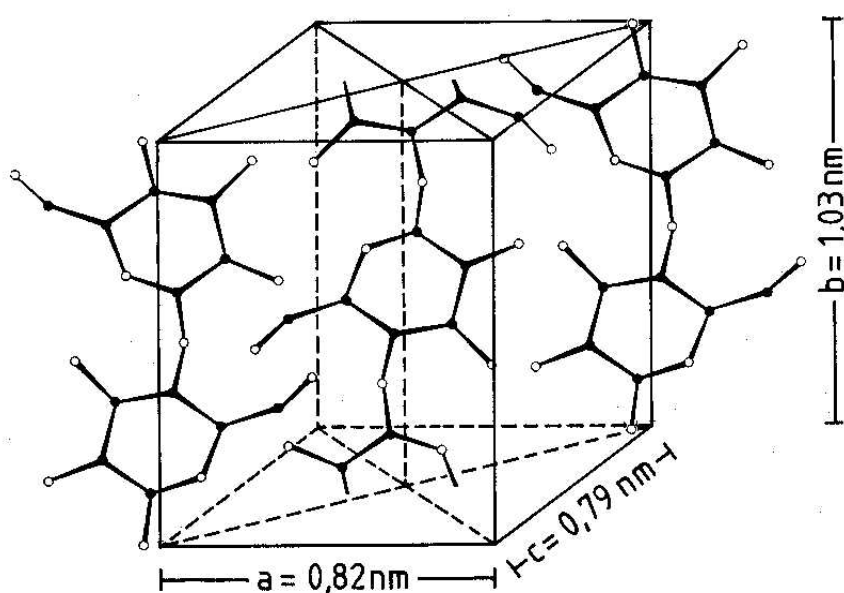


Abbildung 2-21: Porensystem der Cellulose [32].

### 2.4.3.4 Übermolekulare Struktur

Die reguläre Anordnung der Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den einzelnen Celluloseketten im festen Zustand führt zu einem geordneten System mit kristallähnlichen Eigenschaften. Diese wurden 1913 mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen zum ersten Mal detektiert. Weitere Untersuchungen führten dann zu verschiedenen Modellen der kristallinen Einheit von Cellulose, wobei auch heute noch das in den dreißiger Jahren von Meyer und Misch aufgestellte Modell [33] die Grundlage für Diskussionen über die Kristallstruktur von Cellulose darstellt (Abbildung 2-22).

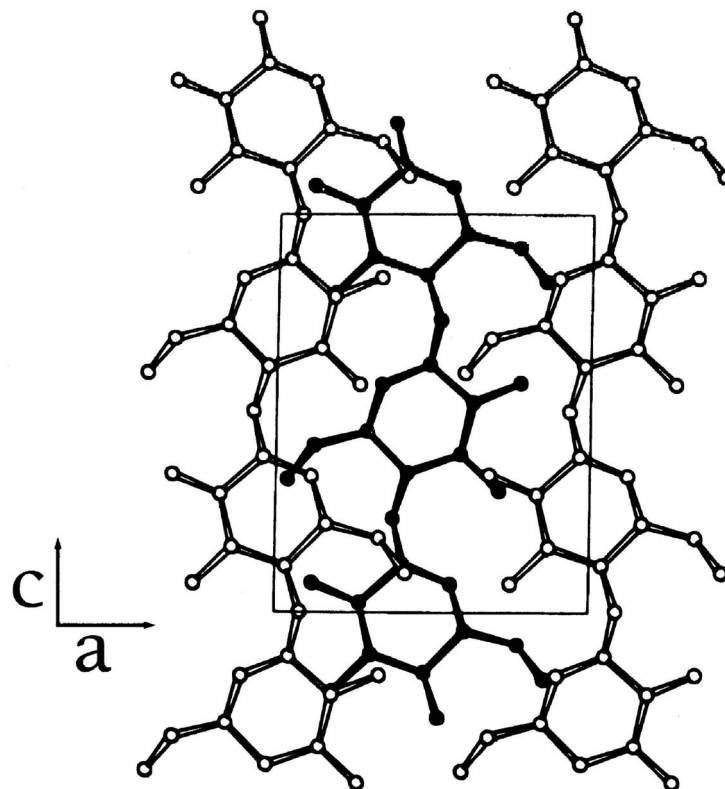
Da Cellulose in verschiedenen polymorphen Formen auftreten kann, wird native Cellulose als Cellulose I bezeichnet. Allen Kristallmodifikationen liegt eine monokline Elementarzelle mit Cellobiose als kleinster Einheit zugrunde, die sich in den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und im Winkel unterscheiden.



**Abbildung 2-22: Monokline Elementarzelle von Cellulose I nach Meyer und Misch [33].**

Lange Zeit war die Anordnung der Cellulosemoleküle zueinander nicht geklärt. Meyer, Mark und Misch vertraten die Ansicht, dass in der Gitterzelle die Cellobiosesegmente zweier Cellulosemoleküle enthalten sind und diese sich in einer gegeneinander versetzten und antiparallelen, d.h. gegenläufigen Anordnung befinden. Gardner und Blackwell [34] haben 1974 aus Röntgendiffraktionsstudien ein Modell entwickelt, in dem die Molekülsegmente parallel in Richtung der Faserachse angeordnet sind. Heute gilt ein paralleler Kettenverlauf als

gesichert, der dadurch bestätigt wurde, dass ein enzymatischer Abbau von Mikrokristallen, hergestellt aus Algencellulose *Valonia macrophysa*, durch einen Cellulase-Mix nur von einer Seite erfolgt. Diese hierfür verwendete Mischung aus Cellulase-Komponenten, extrahiert aus *Trichoderma reesei*, setzt sich zusammen aus *endo*-1,4- $\beta$ -D-Glucan-glucanohydrolase (Endoglucanase-EG-II) und *exo*-1,4- $\beta$ -D-Glucanhydrolase-cellobiohydrolase (Cellobiohydrolase-CBH-II) und greift die Celluloseketten ausschließlich von der Seite mit dem nichtreduzierenden Ende an [35].



**Abbildung 2-23: Paralleler Kettenverlauf der Moleküle in Cellulose I [36].**

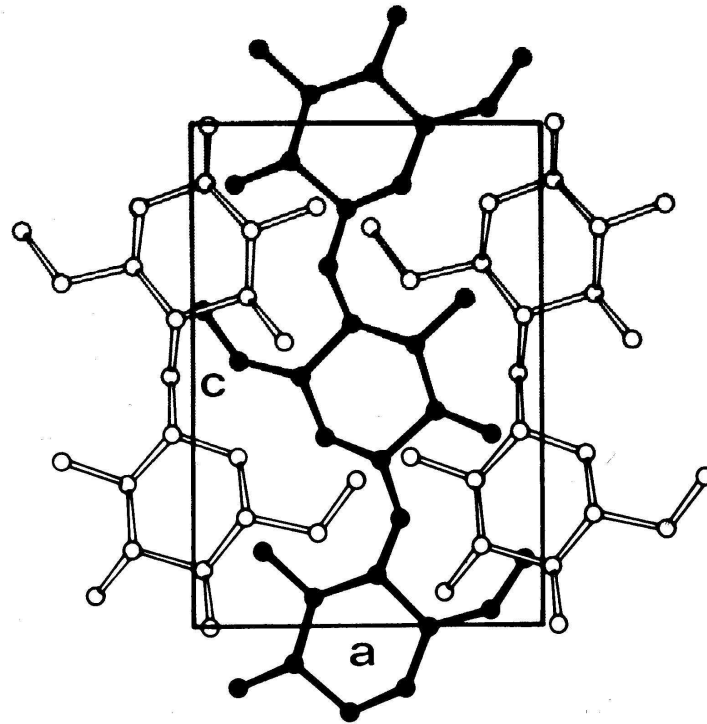


Abbildung 2-24: Antiparalleler Kettenverlauf der Moleküle in Cellulose II [34].

Die weiteren Kristallmodifikationen Cellulose II, III und IV werden durch Umsetzungen der Cellulose I mit verschiedenen Reagenzien erhalten (Abbildung 2-25).

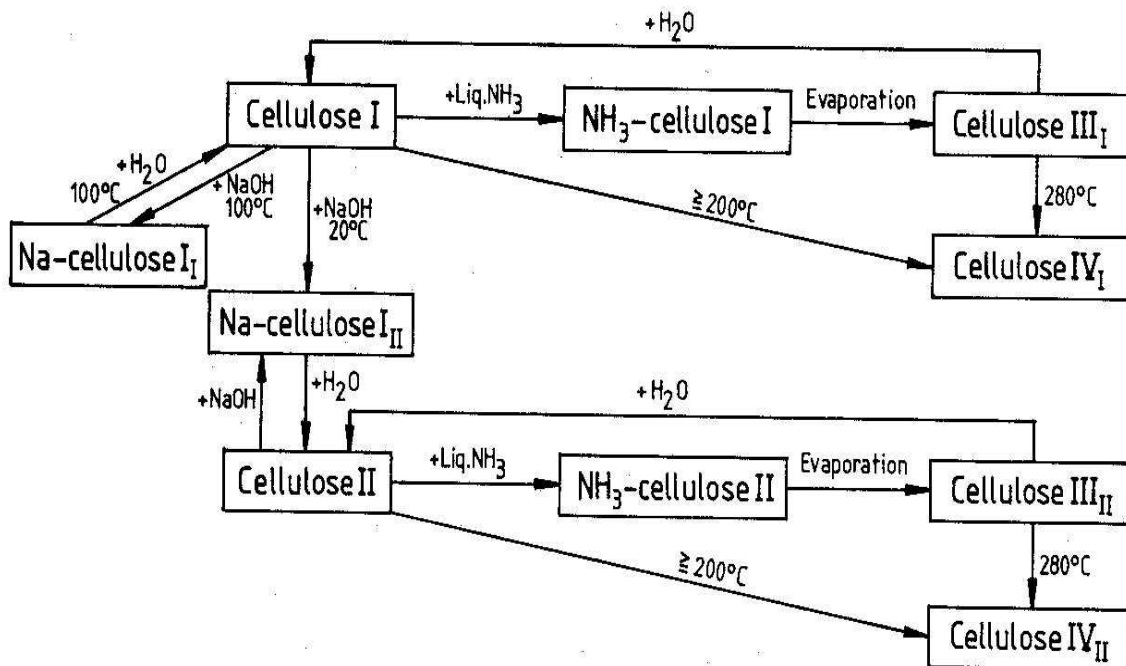


Abbildung 2-25: Umwandlung von Cellulose I in verschiedene Modifikationen [37].

---

Thermodynamisch betrachtet stellt Cellulose II die stabilste Modifikation dar und damit ist auch die Umwandlung von Cellulose I nach II ein irreversibler Prozess, der über die Zwischenstufen von Natroncellulosen abläuft. Regenerierte Cellulose weist stets das Cellulose II-Gitter auf. Die Ketten besitzen hier eine antiparallele Anordnung.

Weitere Modifikationen sind Cellulose III und IV, die sowohl ausgehend von Cellulose I als auch II durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak und anschließender trockener  $\text{NH}_3$ -Entfernung erhalten werden. Dabei unterscheiden sich Cellulose III und IV nur wenig in ihren Gitterkonstanten.

## **2.5 Die Aktivierung von Chemiestoff**

### **2.5.1 Allgemeiner Überblick**

Da Cellulose bei allen technisch interessanten Derivatisierungen zunächst in heterogener Form zur Umsetzung gebracht wird, ist ein rasches und gleichmäßiges Vordringen der Reagenzien in das Innere der Zellstofffasern wichtig für einen schnellen und homogenen Reaktionsablauf.

Das Vorliegen der Cellulose in amorphen und kristallinen Bereichen führt zu Problemen bei der Aufnahme von Reagenzien sowie auch bei der Reaktivität. Das Durchdringen der Reagenzien in den aufgelockerten amorphen Bereichen erfolgt relativ rasch und somit kommt es dort auch zu einer raschen Reaktion. Die Umsetzung der cellulosischen Hydroxylgruppen in den kristallinen Bereichen hat jedoch fast ausschließlich einen topochemischen Charakter, d.h. sie erfolgt relativ langsam von außen nach innen fortschreitend. Ein anderes wichtiges Kriterium für die Reaktivität ist die mikroporöse Struktur, gebildet durch die interfibrillären Zwischenräume. Diese poröse Struktur ist bei Holzzellstoffen weitestgehend auf die Entfernung von Lignin und Hemicellulosen während des Aufschlusses zurückzuführen [38]. So herrschen beispielsweise auch erhebliche Unterschiede in der Reaktivität von Zellstoffen in Abhängigkeit des jeweiligen Herstellungsverfahrens [39]. Bei kommerziellen Chemiestoffen, die aus Gründen der Wirtschaftlichkeit getrocknet und meist in Blattform im Handel sind, ist oft eine geringere Zugänglichkeit der Mikrofibrillen zu beobachten. Die Trocknung führt auf Grund von „Verhornung“ zur Verdichtung der Struktur und somit zu einer Veränderung im Poren- und Kapillarsystem der Cellulose [40]. Durch Behandlung der Zellstoffe mit wässriger Alkalilösung bzw. Essigsäure vor der chemischen Umsetzung wird

versucht, zumindest den durch Trocknung hervorgerufenen Verlust an Reaktivität teilweise wieder rückgängig zu machen.

Des Weiteren ist die Kettenlänge, charakterisiert durch den durchschnittlichen Polymerisationsgrad, sowie auch die Verteilung der Kettenlängen von Bedeutung für die Reaktivität und eine homogene Reaktion.

Die Aktivierung von Zellstoff hat zum Ziel die Reaktionsgeschwindigkeit und/oder den maximal erreichbaren Substitutionsgrad bei der nachfolgenden Reaktion zu erhöhen. Als weiteres Ziel ist eine gleichmäßige Substituentenverteilung innerhalb der Faser bzw. entlang der Cellulosekette, welches eine höhere Produktlöslichkeit zur Folge hat, zu nennen [41].

In Tabelle 2-4 sind mögliche Aktivierungsverfahren für Zellstoffe zusammengestellt, die im Folgenden kurz erläutert werden.

**Tabelle 2-4: Aktivierungsverfahren für Zellstoffe [42]**

Aktivierungsverfahren	
Abbauvorgänge	<ul style="list-style-type: none"> <li>- thermisch</li> <li>- oxidativ</li> <li>- hydrolytisch</li> <li>- Elektronenstrahlen</li> </ul>
mechanische Prozesse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mahlung (nass oder trocken)</li> <li>- „steam explosion“</li> <li>- Gefriertrocknung</li> </ul>
Quellprozesse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- interkristallin</li> <li>- intrakristallin</li> </ul>

- **Thermischer Abbau:** Hier wird zwischen trockenem und nassem Abbau unterschieden. Während beim trockenen Erhitzen eher das Gegenteil, die Verringerung der Zugänglichkeit eintritt, ist die thermische Behandlung in Gegenwart von Wasser (hydrothermisch) ein Aktivierungsschritt. Beim trockenen Erhitzen wird im Zellstoff enthaltenes Wasser entfernt, was zur Verhornung und bei weiterem Erhitzen zu einem Vernetzen der Cellulose über die OH-Gruppen führt. Die hydrothermische Behandlung kann durch Behandlungstemperatur und –zeit sowie pH-Wert variiert werden. Durch Behandlungen über 100°C wird die übermolekulare



---

Struktur der Cellulose aufgelockert, was zum einen die Reaktivität für Derivatisierungen, wie z.B. die Veresterung mit Acetanhydrid [43] und zum anderen die Zugänglichkeit für Lösungsmittel wie N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) im Lyocell-Prozess erhöht. Eine Behandlung im Säuren oder stark Alkalischen unter Sauerstoffzutritt kann zusätzlich noch den durchschnittlichen Polymerisationsgrad senken.

- **Oxidativer Abbau:** Die Oxidation von Cellulose führt neben der Kettenspaltung zur Erhöhung der Zahl an Carbonyl- und Carboxylgruppen, die aus den OH-Gruppierungen der Cellulose gebildet werden. Diese oxidativen Vorgänge treten z.B. beim Holzaufschluss und der Bleiche auf. Dabei können die Eigenschaften des Zellstoffes sowohl positiv als auch negativ beeinflusst werden. Ein erhöhter Gehalt an Carbonylgruppen erhöht die Vergilbungsneigung von Zellstoff und verringert die Alkalistabilität, was eine Verschlechterung der Filterwerte bei der Viskoseherstellung zur Folge hat. Ein erhöhter Carboxylgruppengehalt bewirkt eine bessere Quellfähigkeit von Zellstoffen, was sich positiv auf die Herstellung von Papier und von Cellulosederivaten auswirkt [44], [45]. Allerdings erniedrigt eine hohe Carboxylgruppenzahl die thermische Beständigkeit, was negative Folgen für Materialien hat, die zur Plastverarbeitung eingesetzt werden (z.B. Celluloseacetat).
- **Hydrolytischer Abbau:** Der hydrolytische Abbau wird zum gezielten Abbau des Polymerisationsgrades (DP) eingesetzt. Hierbei kommen verdünnte Mineralsäuren bei erhöhten Temperaturen (60 – 100°C) zum Einsatz. Der Abbau erfolgt bevorzugt in den leicht zugänglichen, amorphen Bereichen der Cellulose und bewirkt mit fortschreitendem Abbau die Erhöhung der Kristallinität. Der DP wird bis zu einem Plateau, das in etwa dem DP der kristallinen Bereiche entspricht, erniedrigt. Dieser DP wird nach Battista [46] als „level-off“-DP (LODP) bezeichnet. Ein Abbau der Kristallite erfolgt nur sehr langsam.
- **Abbau durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen:** Die Bestrahlung mit Elektronenstrahlen führt zur Bildung von Celluloseradikalen, die hauptsächlich zum Abbau der Polymerkette führen. Nebenbei sind aber auch Vernetzungen oder Eliminierungen sowie die Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen möglich. Allerdings sind die Gehalte der entstehenden Carbonylgruppen mit 10 – 15 bzw. einer

Carboxylgruppe pro 1000 Anhydroglucoseeinheiten (AGU) sehr gering. Der Celluloseabbau mittels Elektronenstrahlung ermöglicht eine Einengung der Molmassenverteilung, die durch Variation der Bestrahlungsdauer genau eingestellt werden kann. Dies hat z.B. einen positiven Effekt auf die Viskoseherstellung. Das Cellulosexanthogenat eines vor der Alkalisierung bestrahlten Zellstoffes weist eine gleichmäßige Substituenten-Verteilung entlang der Cellulosekette auf, was die Spinnstabilität der Viskoselösung erhöht. Außerdem ist eine Erniedrigung der eingesetzten Menge an Schwefelkohlenstoff möglich, ohne dass die Qualität der Lösung verschlechtert wird. Die durch Bestrahlung gebildeten Störstellen in der Cellulose werden durch Behandlung mit konzentrierter Natronlauge aufgebrochen [47].

- **Mahlung:** Durch trockene Mahlung kann vollständig amorphe Cellulose erhalten werden, die allerdings bei Wasserzugabe wieder rekristallisiert. Erfolgt die Wasserzugabe zu vollständig amorphem Material, wird die Cellulose II-Struktur gebildet, bei Wasserzugabe zu nicht vollständig amorpher Cellulose bildet sich die Cellulose I-Struktur zurück. Bei einem nassen Mahlprozess kommt es zur Fibrillierung der Cellulose, aber es kommt zu keinerlei Änderung in der Kristallinität [48].
- **„steam explosion“:** Die „steam explosion“ stellt einen Spezialfall der hydrothermischen Behandlung dar und wird häufig als Vorstufe des Holzaufschlusses verwendet. Das Material wird in einem geschlossenen Reaktor mit Wasser bei einem Druck von 4 – 7 MPa auf Temperaturen von 180 – 250°C erhitzt. Durch plötzliches Entspannen des Reaktors auf Atmosphärendruck kommt es zu einem Aufreißen der Fibrillarstruktur der Cellulose [49].
- **Gefriertrocknung:** Bei der Gefriertrocknung überlagern sich zwei Effekte. Durch langsames Entfernen des gefrorenen quellenden Lösungsmittels soll die offene Struktur des Materials weitgehend erhalten bleiben. So können poröse Materialien erhalten werden, die ein großes Volumen besitzen. Bei Durchführung der Gefriertrocknung mit Wasser kommt hinzu, dass durch die Abnahme der Dichte beim Gefrieren des Wassers zusätzlich noch eine mechanische Aufweitung des Systemes erfolgt [50].

- 
- **Interkristalline Quellung:** Hierbei erfolgt keine Veränderung in der Gitterstruktur von Cellulose. Interkristalline Quellungsmedien sind polare Lösungsmittel wie Wasser, Essigsäure, Ethanolamin und Alkohol, die in der Lage sind schon vorhandene Poren oder zwischenfibrilläre Hohlräume aufzuweiten. Dadurch kann der Stofftransport der Edukte in einer Reaktion verbessert werden, was einen homogenen Reaktionsverlauf ermöglicht. Das Maß für die Quellung hängt von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels ab und nimmt in der Reihe Essigsäureanhydrid < Essigsäure < Wasser zu. So kann z.B. der Zellstoff bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid durch Vorbehandlung mit den stärker quellenden Lösungsmitteln Wasser bzw. Essigsäure aktiviert werden. Dieses Verfahren wird auch bei der kommerziellen Produktion von Celluloseacetat angewandt.
  - **Intrakristalline Quellung:** Intrakristallin quellende Flüssigkeiten, wie z.B. konzentrierte Natronlauge, primäre aliphatische Amine und flüssiges Ammoniak, dringen bis in die kristallinen Bereiche vor und spalten dort Wasserstoffbrücken. Damit kommt es zur Änderung der Art des Kristallgitters und der Größe der zwischenkristallinen Bereiche. Die Quellkraft des Mediums ist von der Stärke der mit der Cellulose ausgebildeten Wasserstoffbrücken abhängig. Nur die intrakristalline Quellung ermöglicht bei nachfolgenden heterogenen Derivatisierungen eine gleichmäßige Substitution der Produkte. Als Folge davon können wasserlösliche, gering substituierte Cellulosederivate resultieren. Zusätzlich bewirkt die intrakristalline Quellung oft auch eine Erniedrigung des Ordnungsgrades der Cellulose, der allerdings stark von der Entfernung des Lösungsmittels abhängt.

Die am häufigsten angewandte Aktivierung stellt die Vorbehandlung mit quellenden Flüssigkeiten dar. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Aktivierungsverfahren handelt es sich um die Quellung in flüssigem Ammoniak bzw. konzentrierter Natronlauge, daher wird auf diese beiden intrakristallinen Quellungsmethoden im Folgenden ausführlicher eingegangen.

### 2.5.2 Die Aktivierung mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak ist ein starkes Quellmittel, welches innerhalb von Sekunden in die amorphen und auch kristallinen Bereiche der Cellulose eindringen kann.

Es erfolgt eine Schichtgitterquellung, die die Aufweitung der 101-Netzebene zur Folge hat. Die Ammoniak-Moleküle spalten die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in den kristallinen Bereichen und bilden gleichzeitig neue dreidimensionale Wasserstoffbrücken zu den Cellulosemolekülen. Diese führen zu einer relativ festen Verbrückung der Celluloseketten.

Bei dem  $\text{NH}_3$ -Cellulose-Komplex wurden in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Zusammensetzungen gefunden [51]:

$\text{NH}_3$ -Cellulose I	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 (\text{NH}_3)$	$T > -30^\circ\text{C}$
$\text{NH}_3$ -Cellulose II	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 (\text{NH}_3)_2$	$T < -30^\circ\text{C}$

Bei der Entfernung des Ammoniaks durch trockenes Abdampfen bildet sich das Cellulose III-Gitter, welches auch als verzerrtes Gitter von Cellulose I angesehen werden kann. Die Cellulose III-Struktur ist Wasser gegenüber, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, nicht beständig und durch eine Dampf- oder Heißwasserbehandlung kann sukzessive wieder die Ausgangsstruktur von Cellulose I erhalten werden. Von Bedeutung für eine gleichmäßigere chemische Reaktion sind die kleineren kristallinen Bereiche nach einer  $\text{NH}_3$ -Behandlung, eine Auflockerung der fibrillären Struktur und die höhere Reaktivität der Cellulose III gegenüber chemischen Reaktionen in Gegenwart von Alkali.

Die Frage, welche Ammoniakmenge auf den Zellstoff aufgebracht werden muss, um einen möglichst hohen Aktivierungseffekt zu erzielen, ist aus wirtschaftlicher Hinsicht von Bedeutung. Untersuchungen haben ergeben, dass ein Gewichtsverhältnis von Ammoniak zu Zellstoff von 1 : 1 ausreichend ist. Allerdings ist bei Verwendung von flüssigem Ammoniak unter Normaldruck bei Temperaturen  $< -33^\circ\text{C}$  ein Überschuss an Ammoniak notwendig, um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten.

Bei der Rhodia Acetow GmbH wurde ein Verfahren entwickelt, das Ammoniak-Explosionsverfahren [52], welches die Aktivierung von Zellstoff unter Verwendung von oben genannten geringen Mengen ermöglicht. Bei diesem Verfahren werden die eingesetzten Zellstoffplatten grob zerkleinert in einem Druckreaktor mit flüssigem Ammoniak versetzt und erwärmt bis ein Druck von ca. 8 bis 10 bar erreicht ist. Das Öffnen des Ventils bewirkt

---

schlagartiges Verdampfen eines Teiles des Ammoniaks, was die Zerfaserung des Zellstoffes zur Folge hat.

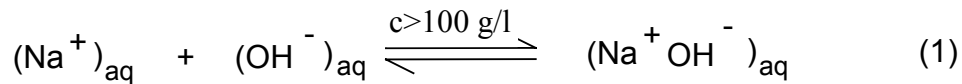
Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak unter Normaldruck bei tiefen Temperaturen muss das Ammoniak vor der weiteren chemischen Umsetzung entfernt werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei trockener Entfernung die Reaktivität infolge Kollabierens des aufgelockerten Systems wieder verloren geht. Durch Auswaschen mit Wasser kann der für die bessere Zugänglichkeit erforderliche Quellungszustand teilweise aufrechterhalten werden und somit ebenfalls ein hochreaktiver Zellstoff erzeugt werden. Allerdings erfordert dies einen Lösungsmittelaustausch vor der weiteren Umsetzung [50]. Bei dem in dieser Arbeit angewandten Aktivierungsverfahren handelt es sich ausschließlich um die Behandlung mit flüssigem Ammoniak bei Normaldruck und tiefer Temperatur wegen der problemloseren Handhabung im Labormaßstab.

### 2.5.3 Die Aktivierung mit Natronlauge

Die Aktivierung von Cellulose mit wässriger Alkalilauge ist ein in der Industrie häufig angewandtes Verfahren, z.B. bei der Mercerisierung von Baumwolle oder der Herstellung von Cellulosexanthogenat im Viskoseprozess sowie auch bei der Veretherung von Zellstoffen. Hier ist besonders die Verwendung von Natronlauge in Konzentrationen von 18 - 20 % von Bedeutung.

Der Grad der Quellung, bzw. die Vollständigkeit der Gitterumwandlung von Cellulose I über Alkalicellulosen nach Cellulose II ist sehr stark von Art und Konzentration der Alkalilauge sowie auch von der Temperatur abhängig. Bei niedriger Konzentration ist die Hydrathülle der Alkaliionen so groß, dass diese nur in die großen Poren der nicht geordneten Bereiche eindringen können und somit nur die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen gespalten werden. Es erfolgt nur eine interkristalline Quellung, wie es auch bei Wasser und konzentrierter Essigsäure der Fall ist, und keinerlei Gitterumwandlung.

Natronlaugekonzentrationen von 13 - 20 % bewirken die Spaltung der Wasserstoffbrückenbindungen in den kristallinen Bereichen von nativer Cellulose [53], [54] und die Bildung definierter Cellulose-NaOH-H<sub>2</sub>O-Addukte. In diesem Konzentrationsbereich nimmt die Bildung der Anteile an „freien“ Wassermolekülen ab und der Anteil an hydratisierten (Na<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>)-Ionenpaaren gemäß folgendem dynamischen Gleichgewicht (1) zu.



hydratisierte Ionen

hydratisiertes Ionenpaar

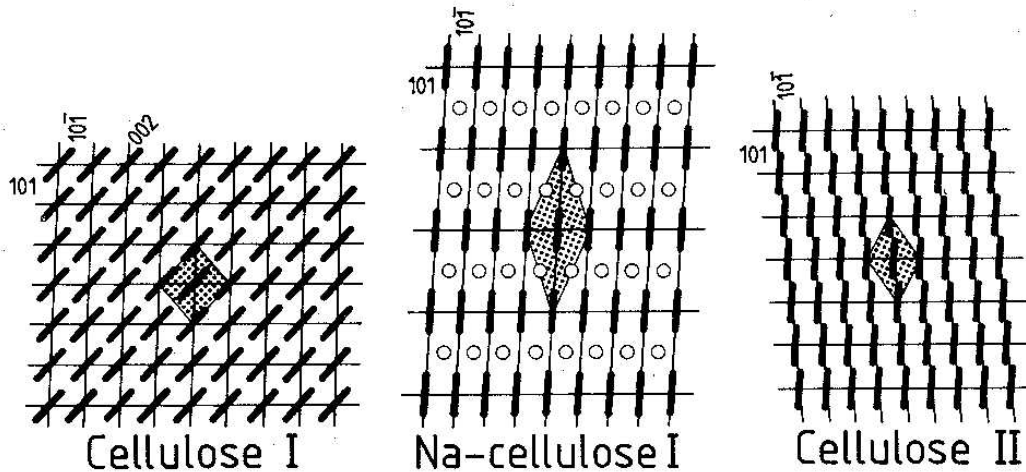
Die bei höheren Natriumhydroxid-Konzentrationen vorliegenden Ionenpaar-Hydrate bewirken nicht nur aus sterischen Gründen sondern auch aufgrund von räumlicher Nähe der Elektronenpaardonatoren und Elektronenpaarakzeptoren eine gute Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose.

Diese Hydratkomplexe lagern sich in die 101-Ebene des Cellulose I-Gitters ein und bilden das Natroncellulose I-Gitter. Im Gleichgewicht ist etwas Cellulosat-Bildung möglich, was Derivatisierungsreaktionen wie die Xanthogenierung bei der Viskose-Herstellung und die Williamsonsche Ethersynthese bei der Herstellung von Carboxymethylcellulose ermöglicht.

In dieser Na-Cellulose I-Modifikation, die in Abbildung 2-26 dargestellt ist, sind die Abstände zwischen den Cellulosemolekülen relativ groß, so dass sich auch größere Moleküle gleichmäßig verteilen können.

Die solvatisierten Natriumhydroxid-Ionenpaare können zwar unter Spaltung der intermolekularen Wasserstoffbrücken in das Schichtgitter der Cellulose eindringen, sind aber nicht in der Lage den Zusammenhalt zwischen den Schichten vollständig zu lösen. Wassermoleküle aus der Hydrathülle der eingelagerten Ionenpaar-Hydrate werden durch Hydroxylgruppen der Cellulose verdrängt und bewirken so die Verknüpfung der Schichten untereinander. Durch die gelockerte Struktur besitzen die Celluloseketten eine bessere Beweglichkeit und es kann zur Drehung der Ketten kommen. Damit wird die Gitterstruktur der Cellulose II vorgebildet, welche sich beim Auswaschen der Lauge unter Neubildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Celluloseketten ausbildet [55].

In Abbildung 2-26 sind die Kristallgitter von Cellulose I, Na-Cellulose I und Cellulose II dargestellt.



**Abbildung 2-26: Kristallgitter von Cellulose I, Natroncellulose I und Cellulose II [56].**

Die vollständige Gitterumwandlung bei der Alkalisierung mit 18 %iger wässriger Natronlauge bei Raumtemperatur von Cellulose I zu Cellulose II erfolgt innerhalb kurzer Zeit. Allerdings ist diese Umwandlung ein diffusionskontrollierter Prozess und somit von der Form der vorliegenden Zellstoffprobe abhängig. Im Falle von gemahlenem Zellstoff bzw. Baumwoll-Linters erfolgt die Umwandlung schneller und kann schon nach 30 s vollzogen sein. Bei den Cellulosepulverpartikeln sind alle Faserfragmente gleichmäßig an ihrer Oberfläche zugänglich und es ist nur der Diffusionsprozess im Einzelpartikel zu berücksichtigen. Werden hingegen Zellstoffblätter verwendet, sind die Diffusionswege infolge der Strukturverdichtung länger und die Alkaliaufnahme und Quellung werden verzögert.

Ein Vergleich der verschiedenen Alkalihydroxide in Bezug auf ihre Quellwirkung und ihre Fähigkeit zur Gitterumwandlung zeigt, dass diese stark vom Ionenradius abhängig sind. Je kleiner das Kation, desto größer ist seine Hydrathülle und damit die Quellkraft in verdünnter Lösung. Bezüglich der Quellwirkung in interfibrillären Bereich lässt sich folgende Abstufung beobachten [57]:



Der Wechsel von wässrigem zu alkoholischem Medium bewirkt eine Verlangsamung der Umwandlungsgeschwindigkeit von Cellulose I in Cellulose II. Dies ist vor allem bei der Celluloseether-Herstellung, die häufig in einem Alkohol-Wasser-Gemisch als

Reaktionsmedium für Alkalisierung und Veretherung ablaufen, von praktischer Bedeutung. Die Alkalisierung in 12 %iger Natronlauge von gebeuchten und gebleichten Baumwoll-Linters, deren DP durch säurehydrolytischen Abbau auf ca. 180 gesenkt wurde, fand sowohl in Wasser als auch in Ethanol/Wasser-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzungen statt. Während bei diesem makroskopisch gut zugänglichen Probenmaterial die Gitterumwandlung von Cellulose I zu Na-Cellulose I in 12 %iger wässriger Natronlauge bereits nach 15 s vollständig abgeschlossen war, dauerte sie in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50 : 50 Gew.-%) 10 min. Bei Erhöhung des Ethanolanteiles wird die Umwandlungsgeschwindigkeit weiter verlangsamt. So ist in einem 70/30 Ethanol/Wasser-Gemisch die vollständige Umwandlung erst nach 2 h erreicht. Durch Erhöhung der Natriumhydroxid-Konzentration in der alkoholisch-wässrigen (70/30) Lösung von 12 auf 18 Gew.-% kann die Umwandlung beschleunigt werden. In diesem Fall erfolgt die nahezu vollständige Gitterumwandlung in Na-Cellulose I bereits nach 1 h [58].

#### **2.5.4 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung**

Für das Verständnis chemischer und physikalischer Eigenschaften von Cellulose und deren Beurteilung sind Kenntnisse verschiedener Strukturparameter wichtig. Dabei sind insbesondere Molekülgröße, charakterisiert durch den durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) und Molekulargewichtsverteilung, innere und äußere Oberflächenstruktur, Porenstruktur und der Ordnungsgrad zu nennen.

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad, der sich durch Viskositätsmessungen von Celluloselösungen bestimmen lässt, besitzt allerdings keine genaue Aussagekraft über physikalischen Eigenschaften von Cellulose. Aufschlussreicher sind hierbei Kenntnisse über die Molekulargewichtsverteilung, die mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie bestimmt werden kann. Eine Möglichkeit zur Untersuchung der äußeren Oberfläche bietet die Rasterelektronenmikroskopie, für die Untersuchung der inneren Oberfläche und des Porenvolumens hat sich die inverse Größenausschlusschromatographie (ISEC) [59] bewährt. Zur Charakterisierung der Poren- und Hohlraumstruktur, bei der es sich vor allem um Zwischenräume zwischen Fibrillen und Fibrillenaggregaten handelt, ist die Bestimmung des Lösemittelrückhaltevermögens hilfreich. Dabei werden hauptsächlich Lösungsmittel, wie Wasser und Essigsäure angewandt, die nicht in die kristallinen Bereiche eindringen sondern



---

nur eine Quellung aufgrund des Eindringens in Poren und interfibrilläre Zwischenräume bewirken.

Der Ordnungsgrad der Cellulose lässt sich mit Hilfe von Sorptionsmessungen, wie der Iodadsorption [60] oder durch Röntgenweitwinkelmessungen [61] bestimmen. Die Messung des Iodadsorptionsvermögens beruht auf der Tatsache, dass Iod aufgrund seiner Molekülgröße nur in den weniger geordneten – amorphen – Bereichen adsorbiert wird und sich somit der kristalline Anteil von Cellulose bestimmen lässt. Bei Röntgenweitwinkelmessungen wird die Streustrahlintensität in Abhängigkeit des Ablenkwinkels  $2\theta \geq 8^\circ$  angegeben. Das erhaltene Röntgendiffraktionsdiagramm kommt durch Beugung an den räumlich verteilten Anhydroglucose-Einheiten der Ordnungsbereiche zustande. Kristallite tragen erst ab einer bestimmten Größe zum Beugungsmaximum bei und die Intensität ist von der „Konzentration“ der streuenden Kristallite abhängig. Die Banden sind umso schärfer, je ausgedehnter die regelmäßige Anordnung der Streuzentren ist. Kleine Kristallite und amorphe Anteile werden im Untergrund erfasst. Somit können aus Röntgendiffraktionsmessungen Aussagen über den Kristallinitätsgrad und die Kristallitbreite abgeleitet werden.

### 3 Spezieller Teil

#### 3.1 Der Einsatz von flüssigem Ammoniak beim Holzaufschluss

Der Einsatz von flüssigem Ammoniak zur Aktivierung von Cellulose liefert ein reaktives Ausgangsprodukt für nachfolgende chemische Derivatisierungen. Wendet man dabei das Ammoniak-Explosions-Verfahren an, so wird der Zellstoff stark defibrilliert und die aufgelockerten Bereiche werden zugänglicher für die Reaktanden. Diese guten Erfahrungen sind von der Rhodia Acetow GmbH auf ihre Anwendbarkeit beim Holzaufschluss hin untersucht worden, um ein Verfahren zu entwickeln, welches die Fraktionierung des Holzes in seine Bestandteile ermöglicht [62].

Zunächst bestand die Vermutung, dass die Behandlung von Holzhackschnitzeln mit flüssigem Ammoniak unter Druck zu einer Erweichung der Holzkomponenten (Cellulose, Hemicellulosen und Lignin) führt, deren Verbund gelockert werden kann und die einzelnen Bestandteile sich anschließend leichter voneinander abtrennen lassen. Zusätzlich sollte die Trennung der Bestandteile durch eine Auffaserung der Holzhackschnitzel erleichtert werden. Die Hackschnitzel wurden mit flüssigem Ammoniak beaufschlagt, in einem Reaktor auf Temperaturen von 90 – 120°C erhitzt und nach einer Verweilzeit von 5 – 20 min unter Druck schlagartig entspannt. Es zeigte sich aber, dass es nicht möglich war, die eingesetzten Hackschnitzel zufrieden stellend zu zerfasern. Auch der Zusatz von verschiedenen Carbonaten und Diethylenglycol zum flüssigen Ammoniak führte nicht zu einer erfolgreichen Zerfaserung. Das Lignin wurde durch das Ammoniak stark erweicht und wirkte auf den Verbund der Holzbestandteile als „Klebstoff“. In anschließenden Extraktionsversuchen ließ sich das Lignin so gut wie überhaupt nicht entfernen. Die Abtrennung des polymeren Lignins ist nur im abgebauten Zustand, d.h. in Bruchstücken mit niedriger Molmasse möglich. Ammoniak allein ist nicht dazu in der Lage, die  $\beta$ -O-Aryletherbindungen zu lösen, um den Ligninabbau zu bewirken. Auch der Zusatz von Oxidationsmitteln zum Ammoniak führte zu keiner besseren Extrahierbarkeit des Lignins.

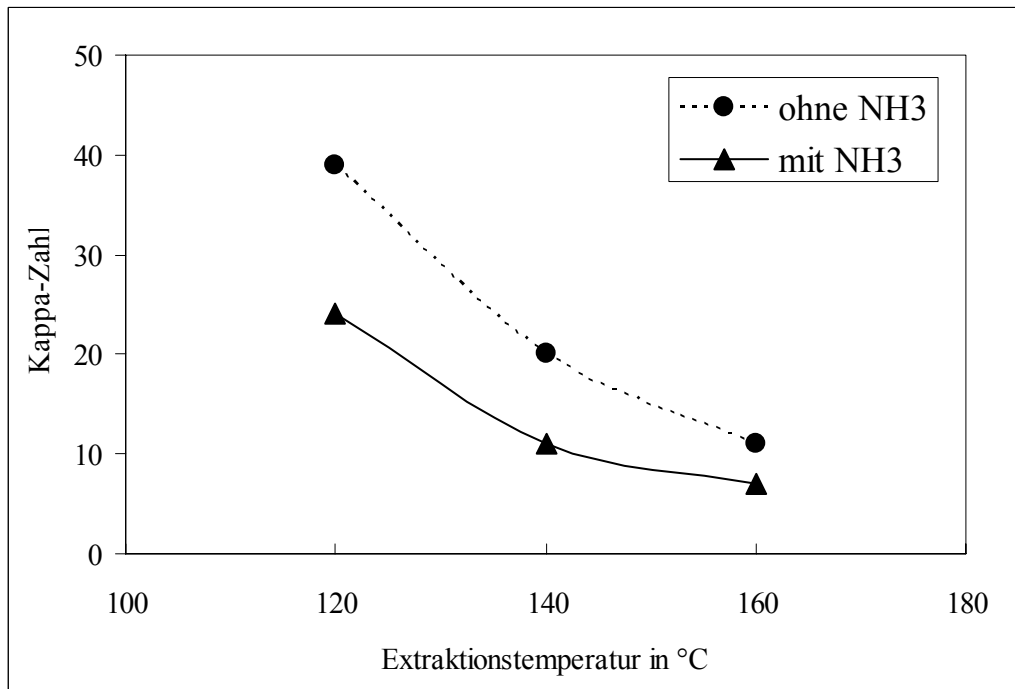
Versuche zur Extrahierbarkeit von Hemicellulosen wurden an ammoniakexplodiertem und nicht ammoniakexplodiertem Sägemehl durchgeführt. Dazu wurde das Sägemehl in erhitztes Lösungsmittel, wie Methylcellusolve bzw. 0.2 %ige wässrige Natronlauge gegeben und darin 1 h zum Sieden erhitzt. IR-spektroskopische Untersuchungen der Extrakte ergaben, dass bei Verwendung von 0.2 %iger Natronlauge kaum Hemicellulosen extrahiert werden konnten. Es

war kein Unterschied zwischen vorangeschalteter Ammoniakexplosion und unbehandeltem Sägemehl zu erkennen.

Die Betrachtung der IR-Banden von den Methylcellulose-Extrakten führte zu dem Ergebnis, dass eine Ammoniakexplosion die Löslichkeit von Hemicellulosen verschlechtert. Ohne Ammoniakbehandlung waren starke Banden zu beobachten, die den Hemicellulosen und Glucose zugeordnet werden konnten. Nach der Ammoniakexplosion waren diese nur schwach ausgeprägt [62].

In weiteren Versuchen wurde das Defibrillations-Verhalten von Fasern untersucht, die zuvor einer Wasserdampf-Vorhydrolyse unterworfen wurden. Dazu wurden die Holzhackschnitzel 1 h mit Wasserdampf bei 165°C vorbehandelt. Die vorhydrolysierten Hackschnitzel zeigten nach der Ammoniakexplosion eine starke Auffaserung. Grund dafür ist sicher der durch die Hydrolyse hervorgerufene Abbau der Hemicellulosen, die im Holzverbund als Bindeglied zwischen Cellulose und Lignin auftreten. Durch die Dampfbehandlung werden die acetylierten Seitengruppen in den Hemicellulosen verseift und die dadurch freigesetzte Essigsäure bewirkt zusätzlich einen säurehydrolytischen Abbau. Der pH-Wert der vorhydrolysierten Hackschnitzel liegt bei ca. 4. Durch die geschwächte Bindung zwischen Cellulose und Lignin lassen sich die Fasern im Ammoniakexplosions-Prozess leichter defibrillieren. Wenn diese vorhydrolysierten und ammoniakexplodierten, also gut aufgefaserten Hackschnitzel einer Delignifizierung mit Monoethanolamin unterzogen werden, lässt sich feststellen, dass die Kappazahl des erhaltenen Zellstoffes um ca. die Hälfte verringert werden kann. Nachfolgende Abbildung 3-1 zeigt die Entwicklung der Kappa-Zahl in Abhängigkeit der Extraktionstemperatur mit und ohne Ammoniakexplosion nach der Vorhydrolyse.

Diese Abbildung macht deutlich, dass bei genügend zerkleinerten Hackschnitzeln und Ammoniakexplosion vor der MEA-Extraktion Kappa-Zahlen  $< 10$  erreicht werden können. Wie wichtig eine ausreichende Zerkleinerung ist, zeigen auch Forschungsergebnisse des Finnish Pulp and Paper Research Institute (KCL) in Helsinki. Bei Hackschnitzeln mit den üblichen Ausmaßen (20 x 30 x 5 mm) beträgt die Kappa-Zahl nach der Delignifizierung in der Nähe der Oberfläche ca. 10, im Inneren der Hackschnitzel liegt sie hingegen bei Werten um 100. Die Imprägnierung des Holzes mit MEA ist ein diffusionskontrollierter Prozess und somit stark von der Zerteilung der Hackschnitzel abhängig.



**Abbildung 3-1: Einfluss der Extraktionstemperatur beim Holzaufschluss mit Monoethanolamin auf die Kappa-Zahl von Eukalyptuszellstoff mit und ohne NH<sub>3</sub>-Imprägnierung [62].**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass flüssiges Ammoniak keinen positiven Effekt auf die Defibrillierung zeigt, wenn noch alle Holzbestandteile im Verbund vorhanden sind. Nur durch vorheriges teilweises Entfernen von Hemicellulosen mittels Hydrolyse wird der Verbund geschwächt und die Ammoniakexplosion bewirkt eine gute Auffaserung.

Eine Verbesserung der Extrahierbarkeit von Lignin und Hemicellulosen nach ammoniakalischer Vorbehandlung ohne Auffaserung wurde nicht erreicht. Ammoniak ist nicht in der Lage polymeres Lignin abzubauen, um dieses löslich zu machen. Ein oxidativer Lignin-Abbau in Gegenwart von flüssigem Ammoniak bringt ebenfalls keine nennenswerte Verbesserung der Extrahierbarkeit. Eine vorherige Ammoniakexplosion kann auch die Extrahierbarkeit von Hemicellulosen in 0.2 %iger Natronlauge nicht verbessern. Bei Verwendung von Methylcellulose als Extraktionsmittel wird sogar eine Verschlechterung der Extrahierbarkeit beobachtet.

Wird dagegen die Ammoniakexplosion an vorhydrolysiertem Zellstoff angewandt, zeigt sich aufgrund der Defibrillation eine verbesserte Ligninextraktion, so dass die Kappa-Zahl bei Eukalyptuszellstoff um die Hälfte gesenkt werden kann. Eine der MEA-Extraktion vorangeschaltete NH<sub>3</sub>-Behandlung bietet zusätzlich noch den Vorteil, dass MEA-Verluste reduziert werden können. NH<sub>3</sub> kann mit den funktionellen Gruppen im Lignin, die sonst von

MEA besetzt werden würden, reagieren. Damit kann ein Mehrverbrauch an einzusetzendem MEA unterdrückt werden [62].

## 3.2 Der Einfluss einer Quellbehandlung von Holzzellstoffen in flüssigem Ammoniak auf die Entfernung von Hemicellulosen

### 3.2.1 Die Verteilung von Hemicellulosen in Zellstofffasern

Die Verteilung der Hemicellulosen in Zellstoffen ist im Wesentlichen vom jeweiligen Aufschlussverfahren abhängig [63]. Ein Vergleich der Verteilung in den einzelnen Zellwandschichten soll dies im Folgenden deutlich machen (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3).

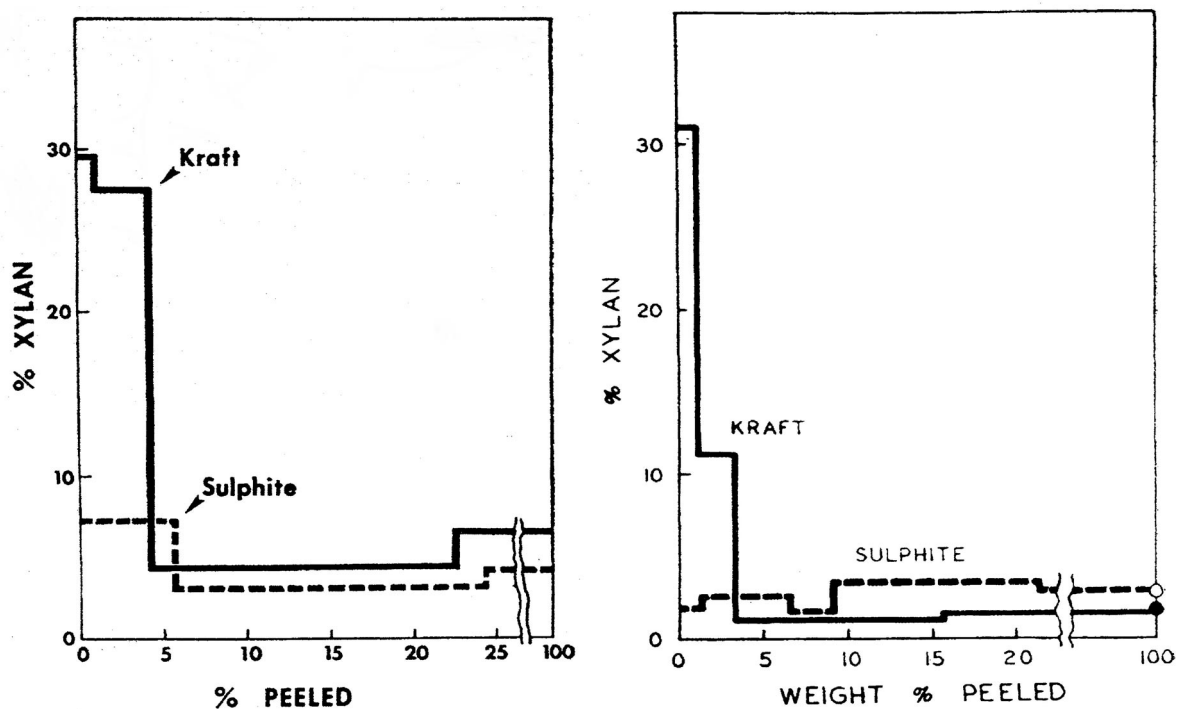
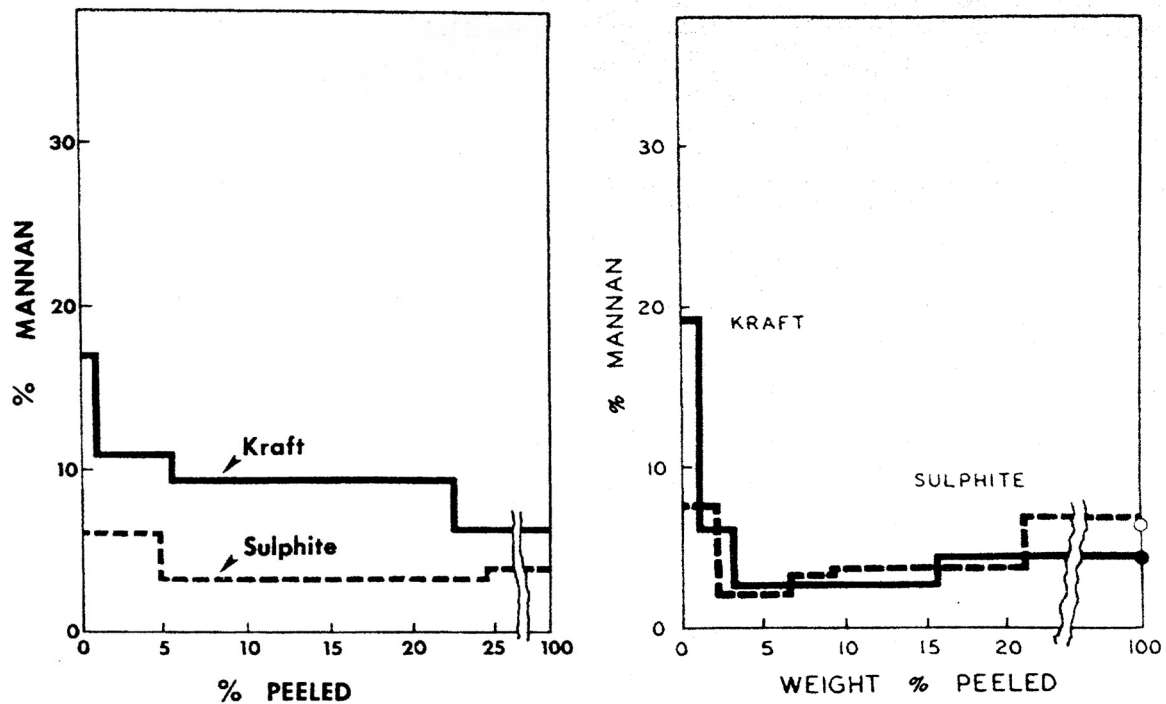


Abbildung 3-2: Einfluss des Aufschlussverfahrens auf die Xylanverteilung in der Zellwand von ungebleichter (links) und gebleichter (rechts) Fichtenholzfasern (Papierzellstoff) [64].



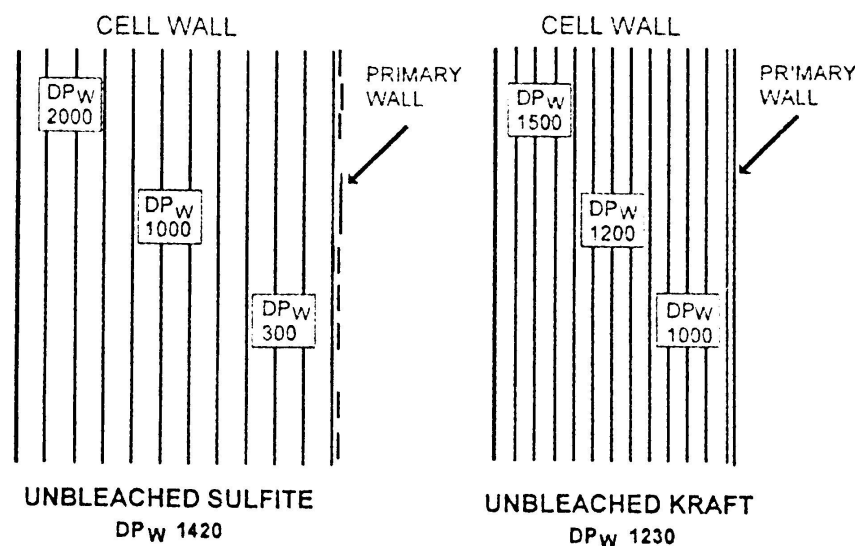
**Abbildung 3-3: Einfluss des Aufschlussverfahrens auf die Mannanverteilung von ungebleichter (links) und gebleichter (rechts) Fichtenholzfasern (Papierzellstoff) [64].**

Die Betrachtung der Hemicellulosen-Verteilung in Abhängigkeit des Aufschlussverfahrens zeigt, dass beim Sulfit-Verfahren die Xylan- und Mannanverteilung entlang der Schichten in Papierzellstofffasern aus Fichtenholz relativ gleichmäßig verläuft. Der Vergleich zwischen ungebleichter und gebleichter Faser ergibt ebenfalls kaum Unterschiede. Das Xylan in der äußeren Schicht wird während der Bleiche noch etwas verringert, die Verteilung insgesamt bleibt aber gleichmäßig. Auch beim Mannan bleibt die Verteilung eher gleichmäßig, wobei es allerdings zu einer Umverteilung kommt. Der Mannangehalt im äußeren und inneren Randbereich nimmt zu, während er in den inneren Schichten verringert werden kann.

Nach einem Sulfat-Aufschluss (Kraft-Verfahren) ist die Xylan- wie auch die Mannanverteilung ungleichmäßig. In der äußeren Randschicht ist der Gehalt mit ca. 30 % bei Xylan bzw. 18 – 20 % bei Mannan sehr hoch. In den inneren Schichten ist der Gehalt beider Hemicellulose Typen deutlich niedriger und weist eine homogenere Verteilung auf. Allerdings liegt er höher als nach einem Sulfit-Aufschluss. Nach einer Bleiche bleibt beim Kraft-Verfahren der Xylan- und Mannangehalt in der äußersten Schicht immer noch so hoch, lediglich die Zone in der sich der hohe Hemicellulosegehalt befindet wird schmaler. Der Hemicellulosegehalt in den inneren Schichten kann durch Bleiche der nach dem Kraft-

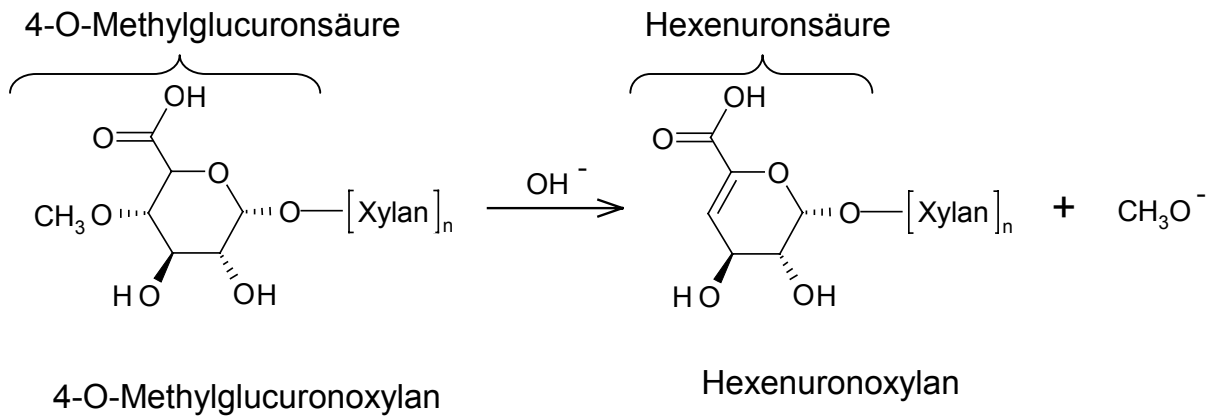
Verfahren hergestellten Zellstofffaser unter den einer gebleichten Sulfit-Zellstofffaser gesenkt werden.

Beim Sulfat-Aufschluss (Kraft-Verfahren) erfolgt der Angriff der Aufschlusslösung vom Faserinneren, dem Lumen, her. Durch die starke Quellung im Alkalischen werden zwar ein gleichmäßiger Aufschluss und Abbau begünstigt, was sich sehr deutlich bei der gleichmäßigen radialen Verteilung des Polymerisationsgrades in Abbildung 3-4 zeigt, aber die aus der Sekundärwand (S2) herausgelösten und durch Seitengruppenabspaltung weniger verzweigten Hemicellulosen werden durch Abnahme des pH-Wertes gegen Reaktionsende wieder auf die Oberfläche ausgefällt. Zusätzlich verhalten sich die noch vorhandenen, wenig abgebauten, äußeren Wandschichten (ML + P + S1), in denen ebenfalls eine größere Menge an Hemicellulosen enthalten ist (s. Kap. 2.2), besonders resistent gegenüber der Aufschlusslösung.



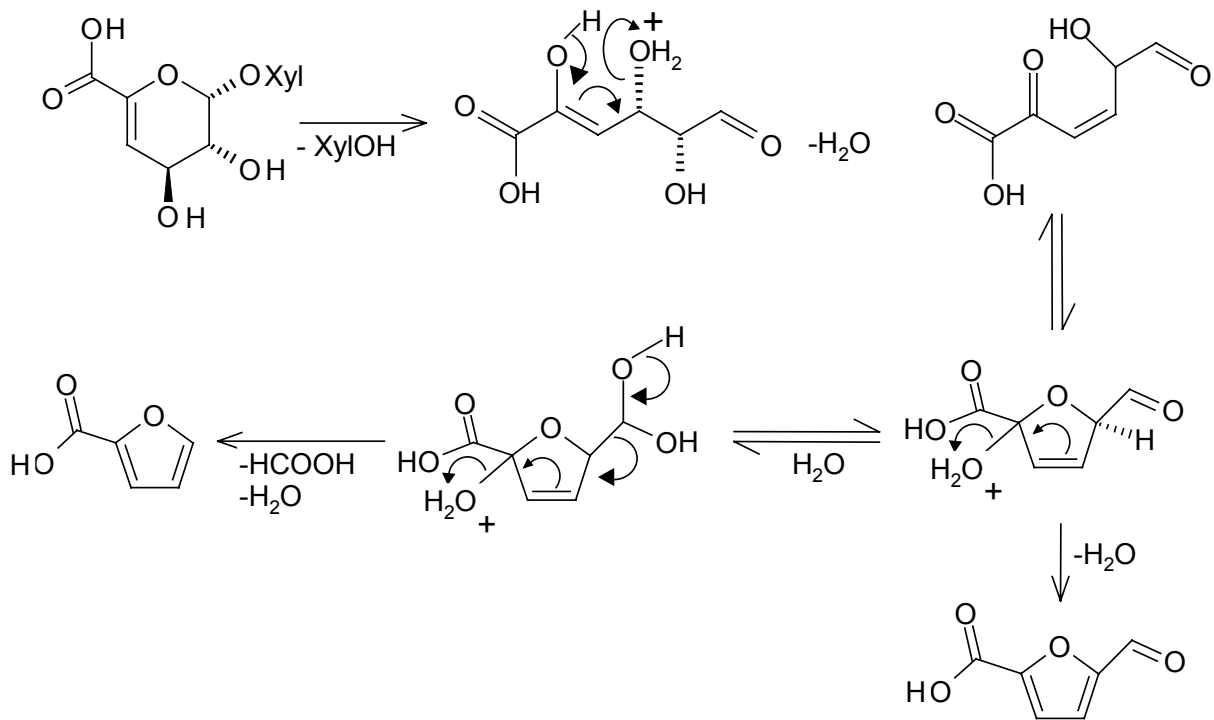
**Abbildung 3-4: DP-Verteilung in der Zellwand von ungebleichter Fichtenholzfaser (Papierzellstoff) beim Sulfit- (links) bzw. Sulfat-Aufschluss (rechts) [65].**

Während des Sulfat-Aufschlusses werden die 4-O-Methylglucuronsäure-Gruppen des Xylans in Hexenuronsäure-Gruppierungen umgewandelt und Hexenuronoxylan gebildet (Abbildung 3-5). Die gute Alkalistabilität von Enolethern ist dafür verantwortlich, dass die Hexenuronsäure-Gruppen das Xylan selbst bei den hohen Temperaturen, die während des Sulfat-Aufschlusses herrschen, gegen Abbau schützen.



**Abbildung 3-5: Die Umwandlung von 4-O-Methylglucuronoxylan in Hexenuronoxylan während des Sulfat-Aufschlusses [66].**

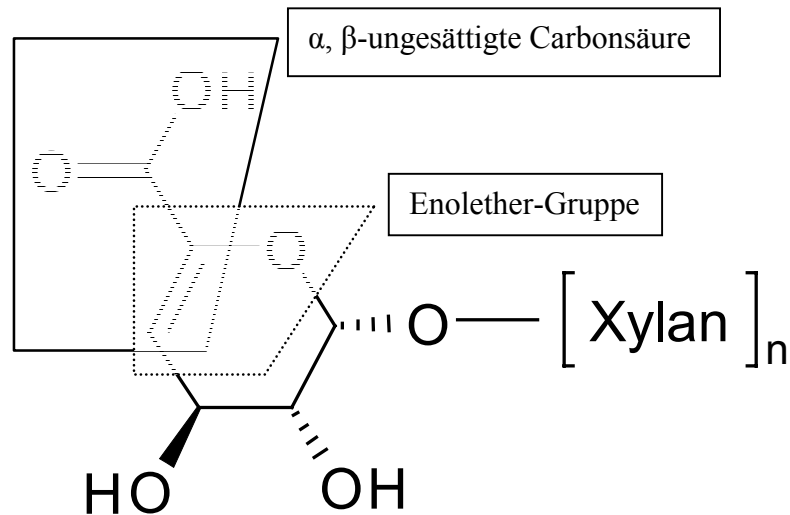
Die Labilität der Enolether gegenüber Säuren bewirkt den Abbau der Hexenuronsäure-Gruppe zu Furanderivaten (Abbildung 3-6). Die ausgeprägte Neigung der Furane zur Polymerisation im Sauren ist einerseits für die Vergilbung von Zellstoffen sowie auch für die Verfärbung des Di- bzw. Triacetats bei der Acetylierung verantwortlich. Daher ist eine Entfernung des Xylans aus Chemiezellstoffen, die bei der Acetylierung eingesetzt werden sollen, wünschenswert.



**Abbildung 3-6: Mögliche Reaktionsfolge bei dem säurehydrolytischen Abbau von Hexenuronoxylan zu Furanderivaten [67].**



Die Enoletherfunktion bietet die Möglichkeit für einen elektrophilen Angriff, der beim Einsatz von Bleichchemikalien genutzt wird. So wird die Hexenuronsäure bei Verwendung von Chlordioxid oder Ozon als Bleichchemikalie zerstört. Der Einsatz einer Sauerstoffbleiche im Alkalischen, ebenso wie die Peroxidbleiche, führen allerdings nicht zum gewünschten Ziel, da sich sowohl die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonsäuregruppe, wie auch die Enoletherfunktion inert gegenüber Sauerstoff und Peroxid verhalten.



**Abbildung 3-7: Funktionelle Gruppen der Hexenuronsäure-Gruppierung im Xylan [68].**

Beim sauren Sulfit-Aufschluss hingegen erfolgt der Abbau von außen. Dieses lässt sich wiederum gut bei der Betrachtung der radialen DP-Verteilung, die in Abbildung 3-4 dargestellt ist, erkennen. Die Aufschlusslösung dringt durch die relativ poröse Mittellamelle (ML), die wenig strukturierte Primärwand (P) und die Überganglamellen (S1) in die Sekundärwand (S2) ein, dabei werden P und S1 weitgehend entfernt. Dieses hat eine wesentlich breitere radiale Verteilung des Polymerisationsgrades (Abbildung 3-4) in der Zellwand zur Folge. Der Gehalt an noch enthaltenen Hemicellulosen ist im Vergleich zur gebleichten Sulfatzellstofffaser deutlich niedriger und die Verteilung der Hemicellulosen entlang der Schichten gleichmäßiger (Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3).

### 3.2.2 Der Einfluss von Hemicellulosen auf das Reaktionsverhalten von Zellstoffen

Hemicellulosen sind stark verzweigte, kurzkettige Polysaccharide mit vollständig amorphem Charakter. Sie quellen aufgrund der fehlenden Kristallinität stark in Wasser. Zellstoffe mit hohem Hemicelluloseanteil weisen daher meist ungewöhnlich hohe Werte von Wasser- bzw. Essigsäurerückhaltevermögen auf. Diese hohen Werte spiegeln eine gute Zugänglichkeit aufgrund des verbesserten interfibrillären Quellverhaltens wider.

Hemicellulosen sind in der Lage, durch Ausbildung von chemischen und physikalischen Bindungen zur Cellulose einen Faserverbund aufzubauen und besitzen so eine Art Spacerwirkung zwischen den Cellulosefibrillen. Bei der Trocknung von Zellstoffen können sie einer starken „Verhornung“ des Zellstoffes, die durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Cellulosefibrillen zustande kommt, entgegenwirken. Ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Faser-Faser-Bindungen macht man sich bei der Papierherstellung zunutze. Hemicellulosen besitzen eine Art „Klebstoff“-Funktion, die u.a. für die Blattfestigkeit bei Papieren verantwortlich ist. Daher kann bei der Herstellung von Zellstoffen, die in die Papierproduktion gehen, auf aufwendige Reinigungsverfahren verzichtet werden. Das hat gleichzeitig den Vorteil, dass die Ausbeute an gewonnenen Zellstoff höher ist als bei hochreinem Chemiezellstoff. Der Zusatz von Xylanen zu Druck- und Packpapier aus Kurzfasern-Zellstoff, wie er aus Buchenholz gewonnen wird, führt zu einer besseren Bedruckbarkeit und verbesserten mechanischen Festigkeiten, wie größerer Reißlänge, höherer Bruchdehnung und höherem Berstdruck [69].

Bei den Zellstoffen, die als Chemiezellstoffe zum Einsatz gelangen, ist die Entfernung der Hemicellulosen allerdings von großer Bedeutung. Neben den fasermorphologischen Eigenschaften und der Homogenität der Zellstoffe ist die Reinheit ein wichtiges Kriterium für die Reaktivitätsbeurteilung bzgl. der Nutzung als Chemiezellstoff. Die für die Reinheit von Chemiezellstoffen entscheidenden Punkte sind neben einem niedrigen Aschegehalt, die Entfernung von Hemicellulosen bzw. der Abbau der im Zellstoff verbleibenden Anteile.

Bei Chemiezellstoffen, die für die Acetylierung verwendet werden, wirken sich alle nicht-cellulosischen Bestandteile störend aus. Einen besonderen Einfluss aber haben die Hemicellulosen in den äußeren Wandschichten. Hemicellulosen werden zum einen nur schwer acetyliert und zum anderen bleiben sie auch nach ihrer Derivatisierung weitgehend ungelöst. Sie behindern durch Ausfällung auf die Cellulosefibrillen das Fortschreiten der Acetylierungsreaktion, die topochemisch von außen nach innen verläuft. Neben ihrem

---

negativen Einfluss auf die Reaktivität sind die Hemicellulosen, und hier vor allem die Glucomannane, für die Trübung der Acetatlösung verantwortlich. Diese Trübung wird durch Bildung von Gelteilchen hervorgerufen, die ihrerseits die Filtriereigenschaften verschlechtern. Das hat zur Folge, dass nicht umgesetzte Faserreste schlechter abgetrennt werden können. Xylane führen hauptsächlich zu einer Verfärbung des Endproduktes, des Di- bzw. Triacetates. Die Vergilbung wird durch das Hexenuronoxylan hervorgerufen, welches während des Sulfat-Aufschlusses durch Umwandlung von 4-O-Glucuronoxylan entsteht (Abbildung 3-5) [63], [70].

In Bezug auf die Viskoseherstellung ist nicht die Verteilung der Hemicellulosen in den verschiedenen Wandschichten sondern nur ihr Gesamtgehalt ausschlaggebend. Dafür nehmen sie aber Einfluss auf alle Schritte des Viskoseprozesses. Der Großteil der Hemicellulosen wird bei der Alkalisierung herausgelöst, aber die dadurch ansteigende Konzentration an Hemicellulosen in der Lauge hat eine verminderte Quellung des Zellstoffes zur Folge. Die nach dem Abpressen im Zellstoff verbleibenden Hemicellulosen verzögern durch ihre Wirkung als Sauerstoffakzeptoren die Vorreife und damit den Abbau des Polymerisationsgrades der Cellulose. Bei der Sulfidierung von hemicellulosereichen Zellstoffen werden zuerst die Hemicellulosen xanthogeniert, was einen erhöhten Verbrauch an Schwefelkohlenstoff zur Folge hat. Dadurch wird auch der Gesamtumsatz der Xanthogenierung herabgesetzt. Die Xanthogenierung der Hemicellulosen erfolgt relativ rasch bis zu  $\gamma$ -Werten von 120 - 150, aber bedingt durch ihre Unbeständigkeit werden die Xanthogenate schnell wieder gespalten. Dies begünstigt die Bildung von Nebenprodukten, wie z.B. Trithiocarbonat und fördert die Entstehung von Gelkörpern. Die hochxanthogenierten Hemicellulosen bilden mit dem Inklusionswasser eine schleimige Quellschicht, die eine Barriere für den in die Cellulose eindiffundierenden hydrophoben Schwefelkohlenstoff darstellt. Diese Reaktionsbarriere und die Bildung von Inhomogenitäten durch die rasche Xanthogenierung der niedermolekularen Anteile und die daraus resultierende Untersulfidierung der höher molekularen Cellulose wirkt sich verschlechternd auf die Qualität der Viskose aus.

Auch die Nachreife kann durch Hemicellulosen beeinflusst werden. Meist wird mit der Löselaugung ein großer Teil, der bei der Alkalisierung herausgelösten Hemicellulosen in gereinigter Form wieder zugesetzt. Untersuchungen zufolge haben reine, laugenlösliche Hemicellulosen bis zu einem Anteil von etwa 5 % nur einen unbedeutenden Einfluss auf Teilchengehalt und Filtrierbarkeit der Viskose. Ein zu hoher Anteil jedoch verändert

Viskositätsverlauf und Nachreife in der Art, dass die Nachreife beschleunigt wird, die Konzentration an unerwünschten Nebenprodukten zunimmt und die Viskosität ansteigt.

Der Einbau an zu großer Mengen Hemicellulosen in die fertige Faser bewirkt ein Absinken der Trocken- und insbesondere der Nassfestigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Faserquellung. Zudem senkt ein steigender Hemicellulosegehalt den Weißgrad der Faser [70].

Bei der Herstellung von Lyocellfasern können Hemicellulosen durchaus positive Effekte erzielen. Lyocellfasern werden seit 1992 kommerziell in einem Direktlöseverfahren und Lösungsmittelspinnprozess, bei dem es sich um einen kombinierten Trocken-Nass-Spinnprozess handelt, hergestellt. Der Zellstoff wird dabei in einer Schmelze von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO)-Monohydrat gelöst und anschließend versponnen. Für die Herstellung von Lyocellfasern werden normalerweise Chemiezellstoffe mit hohem  $\alpha$ -Cellulosegehalt eingesetzt, was zu hohen Herstellungskosten führt. Um diese zu senken, wäre der Einsatz von Zellstoffen mit höherem Hemicellulosegehalt denkbar. In Zusammenarbeit der Firma Weyerhäuser mit dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung (TITK) wurde ein solcher Holzzellstoff, der nach einem modifizierten Kraft-Verfahren (Sulfat-Aufschluss) hergestellt wurde, getestet [71]. Durch die Modifizierung des Herstellungsprozesses lassen sich bestimmte Eigenschaften des Zellstoffes direkt an die für den Lyocell-Prozess notwendigen anpassen. Hierbei geht es vor allem um das Einstellen des gewünschten DP-Wertes und die Kontrolle der thermischen Stabilität, z.B. durch Säurehydrolyse, „steam explosion“ und geeignete Bleichverfahren. Die thermische Stabilität, kontrolliert durch die Zahl der Carbonylgruppen in der Cellulose und Verunreinigungen durch Übergangsmetalle, ist wichtig für eine effiziente Rückgewinnung des Lösungsmittels und die Gebrauchseigenschaften der Lyocellfasern. Der Unterschied von modifizierten zu herkömmlichen Kraftzellstofffasern liegt in ihrem höheren Hemicellulosegehalt. In der nachfolgenden Tabelle 3-1 sind einige textilmechanische Eigenschaften von kommerziellen Lyocellfasern, Lyocellfasern hergestellt aus modifiziertem Kraftzellstoff der Firma Weyerhäuser und kommerziellen Viskosefasern aufgeführt.

**Tabelle 3-1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Viskosefasern und Lyocellfasern aus Zellstoffen mit hohem bzw. niedrigem  $\alpha$ -Cellulosegehalt (modifizierter Kraftzellstoff) [71]**

	Viskose	Lyocell	Lyocell (Weyerhäuser)
- Titer [dtex]	1.5	1.5	1.5
- Reißfestigkeit [cN/dtex]			
trocken	20 - 24	33 - 44	34 – 42
nass	10 - 15	28 - 39	27 – 34
- Reißdehnung [%]			
trocken	17 - 25	14 - 16	7 - 14
- Modul			
trocken	≈ 400	800 - 1300	300 – 800
nass	≈ 50	189 - 260	130 - 200
- Hemicellulosegehalt in der Faser [%]	≈ 2	≈ 2	≈ 12

Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften zeigt, dass Reißfestigkeiten (trocken und nass) von modifizierter Kraftzellstoff-Lyocellfaser höher als die von Viskose sind und im Bereich derer von kommerziellen Lyocellfasern liegen. Die Moduli liegen etwas unterhalb derer von kommerziellen Lyocellfasern, was auf eine höhere Flexibilität der Lyocellfasern mit hohem Hemicellulosegehalt hindeutet. Auch in Bezug auf die Fibrillation konnte mit hemicellulosereichem Zellstoff als Ausgangsstoff bei der Lyocell-Produktion ein positives Ergebnis erzielt werden. Lyocellfasern neigen bei mechanischer Beanspruchung im nassen Zustand stark zur Fibrillation. Dies ist zum einen ein gewünschter Effekt, denn dadurch lassen sich neuartige Griff- und Optikeffekte erzielen. Andererseits bringt die Fibrillation auch Nachteile mit sich, wie z.B. die allgemeine Vergrauung bei der Haushaltswäsche durch Voranschreiten der Fibrillation. Am TITK wurden schmelzgesponnene Lyocellfasern aus hemicellulosereichem Zellstoff hinsichtlich ihrer Nassfibrillationsneigung untersucht. Diese ist sehr gering im Vergleich zu der von kommerziellen Lyocellfasern. Durch den hohen Hemicellulosegehalt (ca. 12 %) in der Faser, kann es zu Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Hemicellulosen kommen, die einen Verbund bilden und so zu „Verklebungen“ führen, wie es auch im Papier der Fall ist. Dies kann eine mögliche Ursache für die Verringerung der Fibrillation darstellen. Die physikalischen Eigenschaften der

schmelzgesponnenen Fasern sind mit denen der Lyocellfasern, die nach dem kommerziellen Trocken-Nass-Spinnprozess hergestellt werden, vergleichbar [71].

Die Reinheit von Zellstoffen wird im Allgemeinen über R10- und R18-Werte angegeben. Darunter wird der unlösliche Anteil des Zellstoffes beschrieben, der nicht in 10 bzw. 18 %iger wässriger Natronlauge löslich ist. Der R18-Wert spiegelt den Gehalt an  $\alpha$ -Cellulose recht gut wieder, da sich die Hemicellulosen in 18 %iger Natronlauge vollständig lösen sollten und Cellulose kaum angegriffen wird. 10 %ige Natronlauge führt neben Abbau und Herauslösen der Hemicellulosen auch noch zur Lösung von niedermolekularen Celluloseketten. Daher kann es bei Zellstoffen mit niedrigem durchschnittliche Polymerisationsgrad und breiter Molekulargewichtsverteilung große Unterschiede zwischen dem R10- und R18-Wert geben. Bei eng verteilten, hochmolekularen Zellstoffen ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt.

### **3.2.3 Untersuchungsprogramm**

Die Zielsetzung der folgenden Untersuchungen war es, eine Möglichkeit zur Entfernung von Hemicellulosen aus Zellstoffen zu finden, die nach einem alternativen Aufschlussverfahren, dem von der Rhodia Acetow GmbH entwickelten Alkanolamin-Verfahren (Kap. 2.3.3.7), gewonnen wurden. Da ein zu hoher Gehalt an Hemicellulosen sich negativ auf die Reaktivität der Zellstoffe auswirkt bzw. einen negativen Einfluss auf das Endprodukt haben kann, ist ein möglichst hoher  $\alpha$ -Cellulosegehalt ein wichtiger Aspekt, um diese nach alternativem Aufschluss-Verfahren hergestellten Zellstoffe für den Einsatz als Chemiezellstoff tauglich zu machen. Die Delignifizierung mit Monoethanolamin (MEA) ist in Bezug auf den Abbau von Cellulose und Hemicellulosen schonend, diese werden so gut wie überhaupt nicht angegriffen. Die MEA-Behandlung führt zur Verseifung der Acetylgruppen in den Hemicellulosen und damit zu einer Verschlechterung der Entfernbarekeit durch Wasserspülung. Das hat zur Folge, dass die Hemicellulosen bereits vor der MEA-Delignifizierung durch ein geeignetes Vorhydrolyseverfahren, wo sie in ihre Zuckerbestandteile zerlegt werden, möglichst weitgehend entfernt werden sollten. Allerdings ergaben Versuche am KCL (Finnish Pulp and Paper Institute), dass nur ca. 50 % der abgebauten Hemicellulosen nach der Vorhydrolyse aus den Hackschnitzeln entfernt werden können und auch die Zerkleinerung der Hackschnitzel keinen Einfluss auf die Extrahierbarkeit der Hemicellulosen besitzt [62]. Ihre Abtrennung vor der MEA-Extraktion

---

ist in sofern wünschenswert, als dass auf diese Art Nebenreaktionen von Zuckern und MEA bei erhöhter Temperatur im Aufschluss-Prozess vermieden werden und auch die aufwendige Abtrennung aus dem System MEA/H<sub>2</sub>O/Lignin/Zucker entfallen könnte. Eine andere Möglichkeit zum Abtrennen der Hemicellulosen bzw. zum Verringern ihres Gehaltes nach der Delignifizierung besteht in einem Reinigungsschritt nach der Delignifizierung. Die Entfernung nach der Delignifizierung bietet den Vorteil, dass die Hemicellulosen noch weitgehend intakt sind und so die Möglichkeit besteht, sie in ihrer polymeren Form weiter zu verwenden. Dies ist aber nur der Fall, wenn der MEA-Extraktion eine nur schwache Vorhydrolyse vorangegangen ist.

O-acetylierte native Xylane und Glucomannane (Abbildung 2-9 und Abbildung 2-10, Kap. 2.4.1.2) sind sowohl in heißem als auch kaltem Wasser löslich, dennoch lassen sie sich nicht durch einfache Extraktion mit Wasser aus dem Holz entfernen. Die Gründe hierfür liegen an den komplexen Bindungsverhältnissen zwischen Hemicellulosen, Cellulose und Lignin im Holz (Kap. 2.4.2.3) [72].

Während des Aufschlussverfahrens kommt es zur Umorientierung der Substituenten bzw. zu einer teilweisen bis vollständigen Deacetylierung, was einen negativen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit der Xylane und Glucomannane hat. Sie können durch die nachfolgende Wasserspülung nicht weiter entfernt werden und es kommt zur Auffällung auf die Cellulosefibrillen und dort zu der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den jetzt weniger verzweigten Hemicellulosen und den Cellulosemolekülen.

Typischerweise werden aus Buchenholzhackschnitzeln beim Vorhydrolyse-Sulfatverfahren ca. 70 % der Hemicellulosen während der Vorhydrolyse entfernt und während der Sulfatkochung nochmals 40 - 50 % der noch im Zellstoff verbliebene Hemicellulosen [73].

Eine wirksame Möglichkeit für die Entfernung von Hemicellulosen aus Zellstoffen bietet die Kaltkaliextraktion unter Einsatz von konzentrierter Natronlauge. Durch die hohe Quellwirkung von konzentrierter Natronlauge werden die Bindungen zwischen Cellulose und Hemicellulosen geschwächt und die Hemicellulosen können leicht aus dem System entfernt werden. Dieses Verfahren wird in der Analytik angewandt, um die Reinheit von Zellstoffen zu bestimmen, die sich in den R10- und R18-Werten wiederfindet. Aufgrund der großen erforderlichen Mengen an Natriumhydroxid wäre dies allerdings ein undenkbarer Reinigungsschritt. Dieser Reinigungsschritt erfordert eine effektive Möglichkeit, die Hemicellulosen aus der Lauge abzutrennen, um diese weiter verwenden zu können. Um eine ökologisch und ökonomisch bessere Lösung zu finden, soll in vorliegender Arbeit die

Wirkung von 2 %iger wässriger Natronlauge bei erhöhter Temperatur untersucht werden. Da verdünnte Natronlauge nur eine geringe Quellwirkung besitzt, wird der Extraktion eine Flüssigammoniak-Behandlung vorangeschaltet. Hierbei wird die hervorragende Quellwirkung von flüssigem Ammoniak ausgenützt, um den Faserverbund von Hemicellulosen und Cellulose zu lockern und somit die Zugänglichkeit für die verdünnte Lauge herzustellen. Erste erfolgversprechende Untersuchungen hierzu sind in der Lit. [72] beschrieben.

Zur Verfügung standen verschiedene Buchenholz Zellstoffe, die nach dem Alkanolamin-Verfahren (s. Kap 2.3.3.7) hergestellt worden waren. Sie wurden im Anschluss an eine saure Vorhydrolyse durch Extraktion mit Monoethanolamin delignifiziert und standen in ungebleichter und gebleichter Form zur Verfügung. Vergleichend dazu wurden Extraktionen an einem Fichtenholz Zellstoff unternommen, welcher nach dem gleichen Verfahren mit essigsaurer Vorhydrolyse und MEA-Delignifizierung hergestellt wurde. Des Weiteren kam ein Papierzellstoff zum Einsatz, der nach dem klassischen Sulfitverfahren aus Buchenholz gewonnen wurde. Die aus dem Alkanolamin-Prozess gewonnenen Zellstoffe und der Buchensulfit-Papierzellstoff wurden von der Rhodia Acetow GmbH zur Verfügung gestellt.

In nachfolgender Tabelle 3-2 sind die zur Extraktion verwendeten Zellstoffe, die nach dem Alkanolamin-Verfahren hergestellt wurden, zusammengestellt. Die Tabelle enthält die Bedingungen der Vorhydrolyse und der MEA-Extraktion, sowie die Analysendaten des erhaltenen Zellstoffes. Die Zuckeranalyse wurde an der BFH in Hamburg durchgeführt. Hierzu wurde der Zellstoff vollständig hydrolysiert, das Hydrolysat gaschromatographisch aufgetrennt und die darin enthaltenen Zuckerbestandteile mengenmäßig bestimmt.

Zur Vorhydrolyse des Fichtenholzes wurde verdünnte Essigsäure statt verdünnter Schwefelsäure wie beim Buchenholz eingesetzt. Die Buchenholz-Zellstoffe Rhocell III, IV und V unterscheiden sich durch unterschiedliche Verfahrensführung. Zum einen wurde die Aufheizdauer in der Vorhydrolyse zwischen 15, 20 und 30 min (Rhocell III, IV und V) variiert und zum anderen die Abkühldauer nach der MEA-Extraktion. Diese betrug bei Rhocell III und V 20 min, während bei Rhocell IV innerhalb 30 min abgekühlt wurde. Rhocell V wurde als einziger einer zweimaligen Vorhydrolyse unterzogen. Rhocell III lag zusätzlich noch gebleicht vor. Die Bleiche war ein zweistufiger Prozess mit der Sequenz O - P. Die erste Bleichstufe bestand aus einer Behandlung mit alkalischer Wasserstoffperoxid-Lösung bei 90°C (O) und die zweite aus einer Behandlung mit Peressigsäure bei 80°C (P). Die Peressigsäure wurde in situ aus Wasserstoffperoxid und Acetanhydrid gebildet.



**Tabelle 3-2: Analysendaten der zur Verfügung stehenden Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoffe aus Fichten- und Buchenholz**

Probe	VH-MEA1	VH-MEA2	Rhocell III	Rhocell IV	Rhocell V
Holzart	Fichte	Buche	Buche	Buche	Buche
<u>Vorhydrolyse:</u>					
Dauer [min]	90	60	60	60	60
w(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>Holz</sub> [Gew.-%]	15 <sup>1)</sup>	0.9	0.9	0.9	0.9
<u>MEA-Extraktion:</u>					
Temperatur [°C]	160	160	160	160	160
Dauer [min]	2 x 60	2 x 60	180	180	180
<u>Zellstoffdaten:</u>					
DP	n.b. <sup>2)</sup>	n.b.	1522	1911	1786
Kappa-Zahl	80		19.5	19.4	25.6
Glucose [Gew.-%]	61.3	90.7	87.2	83.8	83.0
Arabinose [Gew.-%]	3.0	-	-	-	-
Galaktose [Gew.-%]	1.3	-	-	-	-
Xylose [Gew.-%]	6.6	8.2	11.6	15.3	15.9
Mannose [Gew.-%]	16.0	1.1	1.2	1.0	1.0
R10 [Gew.-%]	n.b.	n.b.	87.3	85.7	85.7
<u>Bleiche (O – P)<sup>3)</sup>:</u>					
Weißgrad (ISO)			ja	-	-
Kappa-Zahl			96		
DP			0.4		
Glucose [Gew.-%]			93.2		
Xylose [Gew.-%]			5.9		
Mannose [Gew.-%]			1.0		

<sup>1)</sup> CH<sub>3</sub>COOH statt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<sup>2)</sup> n.b. = nicht bestimmt

<sup>3)</sup> 2 Bleichstufen: 1. Stufe: O = NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 2. Stufe: P = CH<sub>3</sub>COOOH

### 3.2.4 Ergebnisse und Diskussion zur Entfernung von Hemicellulosen aus Zellstoffen

#### 3.2.4.1 Fichten-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff

Eine erste einführende Extraktion wurde an Fichten-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff nach Entfernung des MEA/Lignin-Gemisches durch Wasserspülung und anschließender Trocknung vorgenommen. Bei Fichtenholz liegt der Ausgangsgehalt an Hemicellulosen insgesamt niedriger und der Xylosehalt ist geringer gegenüber dem in Buchenholz, dafür ist aber der Mannosegehalt recht hoch.

Der Zellstoff wurde nach Vorhydrolyse und MEA-Delignifizierung gewaschen, getrocknet und einer Behandlung mit flüssigem Ammoniak unterzogen. Der ammoniakfeuchte Zellstoff wurde direkt in die Extraktionslauge gegeben (2 %ige Natronlauge) und bei 65°C extrahiert.

Die Analysendaten des Rohzellstoffes sowie dessen Zusammensetzung nach der Extraktion finden sich in Tabelle 3-3.

**Tabelle 3-3: Entfernung von Hemicellulosen aus Fichten-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff<sup>\*)</sup>**

<i>Zucker</i>	<i>Ausgangszellstoff</i>	<i>NH<sub>3</sub>→2 %ige NaOH (65°C)</i>
Mannose	16.0%	15.1%
Arabinose	3.0%	0.5%
Galaktose	1.3%	0.3%
Xylose	6.6%	4.5%
Glucose	61.3%	60.5%

<sup>\*)</sup> der Zellstoff lag in getrocknetem Zustand vor

Es zeigte sich, dass eine Alkaliextraktion mit vorheriger Flüssigammoniak-Behandlung hinsichtlich der Reduzierung des Hemicellulosegehaltes nicht erfolgreich war. Die verwendete Zellstoffprobe wurde vor der Delignifizierung essigsauer vorhydrolysiert, was zu einer schlechteren Entfernung des Lignins führt (Kappa-Zahl  $\approx$  80). Darin könnte auch der Grund für die schlechte Extraktion der Hemicellulosen liegen. Dadurch, dass noch relativ viel Lignin im Cellulose/Hemicellulosen-Verbund vorhanden ist, sind die Hemicellulosen stärker gebunden und lassen sich nicht so einfach abbauen und herauslösen. Daran vermag auch die mit der ammoniakalischen Vorbehandlung verbundene Quellung nichts zu ändern.

---

Mittlerweile ist es in Arbeiten bei der BFH in Hamburg gelungen, auch aus Fichtenholz durch MEA-Extraktion Zellstoffe mit zufriedenstellenden Kappa-Zahlen zu gewinnen.

Während der Anfertigung dieser Arbeit standen keine weiteren Fichtenholzzellstoffe für Untersuchungen zur Verfügung. Daher wurden die Extraktionen im Folgenden ausnahmslos an Buchenholzzellstoffen weitergeführt. Bedingt durch die Ausgangszusammensetzung weist Buchenholzzellstoff im Allgemeinen einen höheren Gehalt an Hemicellulosen auf als Eukalyptus- und Nadelholzzellstoff und bietet somit eine gute Basis für nachfolgende Untersuchungen.

#### **3.2.4.2 Buchensulfit-Zellstoff (Papierzellstoff)**

Orientierende Extraktionsversuche wurden an einem Papierzellstoff, der aus Buchenholz nach dem klassischen Sulfit-Verfahren hergestellt wurde, unternommen. Dieser Papierzellstoff weist mit 11.5 % Xylose und 1.9 % Mannose einen relativ hohen Hemicellulosegehalt auf.

Der Papierzellstoff wurde zuerst im Kaltalkaliverfahren mit 10 bzw. 18 %iger Natronlauge bei 20°C extrahiert. Vergleichend dazu wurde der Zellstoff einer Extraktion mit 2 %iger Natronlauge bei 65°C nach vorheriger Flüssigammoniak-Behandlung unterzogen. Im Anschluss an die Extraktion mit niedrig konzentrierter Lauge nach NH<sub>3</sub>-Quellung wurde der gereinigte Zellstoff nochmals mit 10 bzw. 18 %iger Natronlauge bei Raumtemperatur extrahiert.

Die Kohlenhydratzusammensetzung des Ausgangsmaterials sowie die ermittelten Rückstände nach den verschiedenartigen Extraktionen und deren Zusammensetzungen sind in nachfolgender Tabelle 3-4 dargestellt.

Die Kaltalkaliextraktion mit konzentrierter Natronlauge (10 bzw. 18 %) bei 20°C liefert wie erwartet ein gutes Ergebnis. Die Hemicellulosen wurden zwar nicht vollständig entfernt, ihr Anteil aber deutlich unter 5% reduziert. Dies würde die Forderung für den Einsatz als Chemiezellstoff ( $\alpha$ -Cellulosegehalt > 95%) erfüllen. Gleichzeitig lässt sich auch ein Unterschied zwischen den Rückständen R10 und R18 feststellen. Der geringere Rückstand bei Extraktion mit 10 %iger NaOH (R10 = 82.9 %) im Vergleich zu R18 = 87.2 % bei Verwendung von 18 %iger NaOH zeigt, dass hier auch ein Teil niedermolekularer Celluloseketten gelöst wurden.

**Tabelle 3-4: Entfernung von Hemicellulosen aus Buchensulfit-Papierzellstoff**

<i>Extraktionsart</i>	<i>Rückstand [%]</i>	<i>Glucose [%]</i>	<i>Xylose [%]</i>	<i>Mannose [%]</i>
-	-	86.6	11.5	1.9
10 %ige NaOH (20°C)	82.9	97.7	1.5	0.8
18 %ige NaOH (20°C)	87.2	95.4	3.9	0.7
NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C)	88.5	95.6	2.7	1.7
NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C); 10 %ige NaOH (20°C)	71.7	99.5	0.5	0.0
NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C); 18 %ige NaOH (20°C)	81.3	99.3	0.7	0.0

Die Sequenz fl. NH<sub>3</sub> → 2 %ige NaOH bei erhöhter Temperatur zeigt, dass mit niedrig konzentrierter Natronlauge ebenfalls ein sehr gutes Ergebnis erzielt werden kann, wenn der Extraktion mit niedrig konzentrierter Lauge eine Flüssig-Ammoniak-Behandlung vorausgeht. Der Xylose-Restgehalt wurde auf einen Gehalt von 2.7 % gesenkt, der damit zwischen den Werten bei Verwendung von 10 bzw. 18 %iger Natronlauge liegt. Die weitestgehende Entfernung von Xylose ist ein wichtiges Kriterium für den Einsatz bei der Acetylierung. Allerdings hat die Extraktion mit 2 %iger Natronlauge kaum einen Einfluss auf die Verringerung des Mannosegehaltes. Ein Vergleich der Rückstände ergibt, dass hier (R = 88.5 %) noch weniger niedermolekulare Anteile der Cellulose in Lösung gegangen sind als in 18 %iger NaOH, was daran liegt, dass NH<sub>3</sub> keinerlei Abbau bei Cellulose bewirkt.

Wird der in der Sequenz fl. NH<sub>3</sub> → 2 %ige NaOH extrahierte Zellstoff nach Trocknung noch mals einer Kaltalkaliextraktion mit 10 und 18 %iger NaOH unterzogen, lassen sich die Hemicellulosen nahezu vollständig entfernen. Dabei ist der verbliebene Rückstand mit R = 71.7 % bei Extraktion mit 10 %iger NaOH nach der Ammoniak-Sequenz allerdings recht gering. Dies deutet auf einen starken Abbau der Celluloseketten bei der Extraktion mit 2 %iger NaOH bei 65°C hin.

Zusammenfassend lässt sich zu den Extraktionsversuchen bei Buchen-Sulfit-Papierzellstoff sagen, dass mit niedrig konzentrierter Natronlauge und erhöhter Temperatur ein sehr gutes Ergebnis bei der Extraktion erzielt werden kann, wenn der Extraktion eine Behandlung mit flüssigem Ammoniak vorausgeht. Wenn für die Quellung und somit bessere Zugänglichkeit flüssiger Ammoniak zum Einsatz kommt, kann auch die Verwendung von 2 %iger Natronlauge eine ähnliche Wirkung bei der Deacetylierung und den Abbau der Hemicellulosen in kürzere Einheiten, die sich besser herauswaschen lassen, erreichen. Der

Hemicellulosegehalt des eingesetzten Papierzellstoffes ließ sich durch Extraktion mit 2 %iger Natronlauge nach Ammoniak-Quellung auf einen Anteil unterhalb 5 % reduzieren und würde so den Anforderungen für die Reinheit eines Chemiezellstoffes genügen.

### 3.2.4.3 Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff

Dieser Buchenzellstoff, der im Anschluss an eine Vorhydrolyse mit Monoethanolamin extrahiert und gewaschen wurde, lag sowohl im getrockneten als auch im initialfeuchten („never-dried“) Zustand vor. Der getrocknete Zellstoff wird analog dem Buchensulfit-Papierzellstoff einer Kaltkaliextraktion in 10 und 18 %iger Natronlauge unterzogen. Außerdem wird er nach einer Flüssig-Ammoniak-Behandlung in 2 %iger Natronlauge bei 65°C extrahiert. In Tabelle 3-5 finden sich die Werte der nach den verschiedenen Extraktionen erhaltenen Rückstände sowie deren Kohlenhydrat-Zusammensetzungen und im Vergleich dazu die Zusammensetzung des Ausgangszellstoffes.

**Tabelle 3-5: Entfernung von Hemicellulosen aus Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff \*)**

<i>Extraktionsart</i>	<i>Rückstand [%]</i>	<i>Glucose [%]</i>	<i>Xylose [%]</i>	<i>Mannose [%]</i>
-	-	90.7	8.2	1.1
10 %ige NaOH (20°C)	89.6	97.4	1.9	0.7
18 %ige NaOH (20°C)	94.6	96.2	3.4	0.4
NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C)	90.8	96.0	2.8	1.2

\*) der Zellstoff lag in getrocknetem Zustand vor

Die Extraktion mit 10 bzw. 18 %iger Natronlauge bei 20°C zeigt ein zufrieden stellendes Ergebnis. Der Hemicellulosegehalt ließ sich in beiden Experimenten auf Werte von 2.6 % (10 %ige NaOH) bzw. 3.8 % (18 %ige NaOH) senken. Auch hier zeigt sich der Effekt des unterschiedlichen Lösevermögens von 10 und 18 %iger NaOH bzgl. Cellulose in dem unterschiedlichen R10 bzw. R18 Wert, wie es schon beim Papierzellstoff zu sehen war. Die Extraktion in 2 %iger NaOH nach Flüssigammoniak-Behandlung vermag den Xylose-Gehalt (2.8 %) sogar auf einen Wert unterhalb dem, der bei Extraktion mit 18 %iger NaOH erhalten wurde (3.4 %) zu senken. Allerdings hat die NH<sub>3</sub> → 2 %ige NaOH Sequenz keinerlei

Auswirkungen auf die Extraktion von Mannose. Hier macht sich zusätzlich die celluloseabbauende Wirkung bei höherer Temperatur in einem geringeren Rückstand ( $R = 90.8 \%$ ) bemerkbar. Aber dennoch liefert die Extraktion mit 2 %iger NaOH nach Quellung des Zellstoffes in flüssigem Ammoniak ein gutes Ergebnis hinsichtlich der Entfernung von Hemicellulosen. Durch diese Extraktionssequenz konnte ein Zellstoff mit einem  $\alpha$ -Cellulosegehalt von 96 % erhalten werden.

Drei weitere Proben von Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff lagen im „never-dried“ Zustand vor, d.h. sie wurden nach der Delignifizierung und anschließenden Wasserspülung nicht getrocknet, sondern nur bis auf einen Restfeuchtegehalt von ca. 60 % abgepresst und in diesem initialfeuchten Zustand extrahiert. Hier erfolgt die Extraktion mit niedrig konzentrierter Natronlauge ohne vorherige Ammoniakquellung. Durch den fehlenden Trocknungsschritt bleibt der durch die Ligninextraktion und Wasserspülung hervorgerufene gequollene Zustand aufrechterhalten und ermöglicht so die bessere Zugänglichkeit bei der Extraktion mit 2 %iger Lauge. Zusätzlich wird die Extraktionstemperatur auf 80°C erhöht, was ebenfalls die Zugänglichkeit erhöht. Bei der Extraktion wurde mit einem Flottenverhältnis von 1 : 3 gearbeitet, was sich auf das Verhältnis des feuchten Zellstoffes (1) zur Lauge (3) bezieht. Dies entspricht in etwa einem Flottenverhältnis  $FV = 1 : 10$  bezogen auf Zellstoff (atro) : Lauge. Dieses Flottenverhältnis ist für die Extraktion im Labormaßstab notwendig, um eine ausreichende mechanische Durchmischung zu erzielen, die ebenfalls eine Auswirkung auf die Extraktion hat. Die Konzentration der Natronlauge wurde so eingestellt, dass in der Flotte eine Konzentration von 2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff (atro) herrscht. In Tabelle 3-6 sind die Kohlenhydrat-Zusammensetzungen der extrahierten Zellstoffe unter denen der entsprechenden Ausgangszellstoffe aufgeführt.

Der Vergleich mit den Ausgangszusammensetzungen zeigt, dass sich der Gehalt an Xylose und Mannose bei Verwendung von niedrig konzentrierter Natronlauge (2 Gew.-% bzgl. Zellstoff atro) ohne  $NH_3$ -Behandlung nur um wenige Prozent verringern ließ. Das erzielte Ergebnis weist in die richtige Richtung, aber der erhaltene gereinigte Zellstoff besitzt mit seinen  $\alpha$ -Cellulosegehalten von 87 – 92 % noch nicht die geforderte Reinheit, auch ist der Xylose-Gehalt mit 8 – 12 % viel zu hoch für einen Einsatz als Chemiezellstoff. Dabei sollte aber bedacht werden, dass der Zellstoff für eine Anwendung als Chemiezellstoff in gebleichter Form zum Einsatz kommt und die Bleiche eine zusätzliche Reinigungsstufe für den Zellstoff darstellt und der Hemicellulosegehalt dabei nochmals verringert wird.

**Tabelle 3-6: Extraktion von Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoffen<sup>\*)</sup>**

	<i>Rückstand [%]</i>	<i>Glucose [%]</i>	<i>Xylose [%]</i>	<i>Mannose [%]</i>
Rhocell III	-	87.2	11.6	1.2
2 % NaOH bzgl. Zellstoff; 80°C; FV =1 : 3	98.4	91.5	7.6	1.0
Rhocell IV	-	83.8	15.3	1.0
2 % NaOH bzgl. Zellstoff; 80°C; FV =1 : 3	97.9	88.1	10.7	1.2
Rhocell V	-	83.0	16.0	1.0
2% NaOH bzgl. Zellstoff; 80°C; FV =1 : 3	98.1	86.5	12.0	1.5

<sup>\*)</sup> die Zellstoffe lagen im „never-dried“ Zustand vor

Der Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff Rhocell III stand auch in gebleichter Form zur Verfügung. Er wurde nach der MEA-Extraktion in einem zweistufigen Verfahren gebleicht. Der ersten Bleichstufe in alkalischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung schloss sich eine zweite mit Peressigsäure an. Durch die Bleiche wird der Xylosegehalt von 11.6 % auf 5.9 % verringert und der  $\alpha$ -Cellulosegehalt von 87.2 % auf 93.2 % erhöht, was schon fast der Anforderung zum Chemiezellstoff entspricht. Der Zellstoff lag in getrockneter Form vor und wurde in einer Kaltkaliextraktion mit konzentrierter Natronlauge (10 und 18 %) extrahiert. Desweiteren wurden Extraktionen mit 2 %iger Natronlauge und geringer konzentrierter Lauge (2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff) in zwei unterschiedlichen Flottenverhältnissen durchgeführt. Der Extraktion mit 2 %iger NaOH wurde zum Vergleich der Extraktionswirkung eine Flüssigammoniak-Behandlung vorgeschaltet.

In nachfolgender **Tabelle 3-7** sind Analysendaten des Ausgangszellstoffes und die Rückstände sowie deren prozentuale Zusammensetzung an Kohlenhydraten nach den verschiedenen Extraktionen bei dem gebleichten Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff (Rhocell III) zusammengestellt.

**Tabelle 3-7: Extraktion von gebleichten Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff (Rhocell III)\*)**

<i>Extraktionsart</i>	<i>Rückstand [%]</i>	<i>Glucose [%]</i>	<i>Xylose [%]</i>	<i>Mannose [%]</i>
-	-	93.2	5.9	1.0
10 %ige NaOH (20°C)	78.2	99.2	0.6	0.2
18 %ige NaOH (20°C)	86.5	98.4	1.3	0.3
NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C)	86.5	97.6	1.8	0.6
2 %ige NaOH (65°C); FV = 1:3	92.8	94.9	4.2	0.9
2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff(80°C); FV = 1:3	94.5	93.5	5.6	0.9
2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff (80°C); FV = 1:10	95.9	94.2	5.1	0.7

\*<sup>1</sup>) der Zellstoff lag in getrocknetem Zustand vor

Wie erwartet, konnten die Hemicellulosen durch Kaltkaliextraktionen mit 10 und 18 %iger NaOH fast vollständig entfernt und Zellstoffe mit sehr hoher Reinheit und einem  $\alpha$ -Cellulosegehalt von 98 – 99 % gewonnen werden. Der große Unterschied zwischen dem R10- und R18-Wert weist auf einen starken Abbau der Cellulose während der Bleiche hin, wobei die niedermolekularen Anteile dann bei der Extraktion in 10 %iger NaOH heraus gelöst werden.

Bei Verwendung von 2 %iger Natronlauge zur Extraktion konnte ohne vorherige Ammoniak-Behandlung der Xylose- wie auch der Mannosegehalt nur wenig gesenkt und ein  $\alpha$ -Cellulosegehalt von ca. 95 % erreicht werden. Selbst die Extraktion mit noch geringer konzentrierter Natronlauge (2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff) bewirkte eine geringfügige Änderung in der Zusammensetzung der Kohlenhydrate. Dabei zeigte sich, dass ein höheres Flottenverhältnis als positiv zu bewerten ist, was sicher in der besseren Durchmischung im kleinen Laboransatz begründet liegt. Möglicherweise lassen sich die nach der Bleiche noch vorhandenen Xylane aufgrund ihrer teilweise abgebauten Form auch schon von niedrig konzentrierter Lauge entfernen.

Ein sehr gutes Ergebnis bei der Extraktion mit niedrig konzentrierter Natronlauge ließ sich allerdings durch eine NH<sub>3</sub>-Vorbehandlung erzielen. Das Vorliegen des Zellstoffes in getrockneter Form hat eine erschwerte Zugänglichkeit für das Extraktionsreagenz zur Folge und die 2 %ige Natronlauge vermag diese aufgrund ihres fehlenden Quellvermögens auch



---

nicht zu erhöhen. Durch die Quellung in flüssigem Ammoniak wird der Faserverbund von Hemicellulosen und Cellulose gelockert und bleibt durch die Zugabe von verdünnter Natronlauge im noch ammoniakfeuchten Zustand für diese zugänglich. Nach der Extraktionssequenz  $\text{NH}_3 \rightarrow 2\%$ ige NaOH konnte der Hemicellulosegehalt auf Werte von 1.8 % für Xylose und 0.6 % für Mannose gesenkt und der  $\alpha$ -Cellulosegehalt auf ca. 98 % erhöht werden. Diese Werte entsprechen in etwa denen, die bei der Kaltkaliextraktion mit 18 %iger Natronlauge erhalten wurden.

Zusammenfassend zu allen Extraktionsversuchen an Buchenholzzellstoffen, die nach einer Vorhydrolyse mit Monoethanolamin delignifiziert wurden und bedingt durch ihre natürliche Zusammensetzung noch einen relativ hohen Gehalt an Hemicellulosen und hier insbesondere Xylan aufweisen, lässt sich feststellen, dass die Kaltkaliextraktion mit 10 %iger Natronlauge eine effiziente Reinigungsmethode darstellt. Hierbei konnten hochreine Zellstoffe mit  $\alpha$ -Cellulosegehalten von 97 bzw. 99 % erhalten werden, je nach dem ob sie ungebleicht oder gebleicht vorlagen. Dies entspricht der geforderten Reinheit für Chemiezellstoffe. Die Kaltkaliveredelung mit 10 %iger Natronlauge wird auch bei der Rhodia Acetow GmbH erfolgreich zur Reinigung angewandt. Die Hemicellulosen werden dabei durch ein Membranverfahren aus der Natronlauge abgetrennt und stehen somit zur Weiterverwendung zur Verfügung. Die auf diese Art zufrieden stellend gereinigte Natronlauge kann erneut zur Extraktion eingesetzt werden.

Eine Extraktion mit niedrig konzentrierter Natronlauge (2 %iger NaOH) nach vorangegangener Flüssigammoniak-Behandlung ist in der Lage ähnlich gute Werte zu erzielen. So konnte bei der Extraktion von gebleichtem Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff aus Buchenholz ein  $\alpha$ -Cellulosegehalt von 98 % bzw. 96 % bei ungebleichtem erzielt werden. Die Xylosegehalte mit ca. 2 – 3 % und die Mannosegehalte mit ca. 1 % lagen damit unterhalb der für Chemiezellstoffe geforderten 5 %.

Ein wichtiger daran anschließender Punkt, der der Klärung bedarf, ist die Frage bzgl. des Reaktionsverhaltens dieser extrahierten Zellstoffe. Hemicellulosen haben einen negativen Einfluss auf die Reaktivität. Bei der Acetylierung z.B. kann sich das in schlechter Acetylierbarkeit und Löslichkeit oder Behinderung der Reaktion durch Auffällung auf die Cellulosefibrillen und durch negative Beeinflussung der Endprodukte zeigen. Andererseits besitzen Hemicellulosen eine Arte Spacerwirkung und durch ihre gute Quellbarkeit kann die Zugänglichkeit der Faser erhöht werden. Die Entfernung dieser Spacer und anschließende

Trocknung des Zellstoffes führt zum Zusammenfallen der gelockerten Struktur und Verhornung, was einen Reaktivitätsverlust mit sich bringt (s. spätere Ergebnisse bei der Acetylierung).

### 3.3 Die Acetylierung von Chemiezellstoff

Für die Herstellung von Celluloseacetaten werden heute aus Kostengründen und der konstanten Verfügbarkeit zunehmend Chemiezellstoffe eingesetzt. Baumwoll-Linters werden nur noch zur Herstellung anspruchsvoller Produkte, wie klare Acetatfolien und –formteile, wo es auf sehr hohe Reinheit und enge Molmassenverteilung ankommt, eingesetzt.

Es kommen sowohl Zellstoffe, die nach dem Sulfitverfahren als auch solche, die nach Vorhydrolyse-Sulfat-Verfahren hergestellt werden, zum Einsatz. Allerdings müssen die Zellstoffe einige Reinheitskriterien erfüllen. In Tabelle 3-8 sind diese Anforderungen zusammengestellt.

**Tabelle 3-8: Typische Anforderungen an einen Acetatzellstoff [74]**

$\alpha$ -Cellulose [%]	> 95.6
Pentosane [%]	< 2.1
Intrinsische Viskosität [ml/mg]	550 –750
Extraktstoffe [%]	< 0.15
Aschegehalt [%]	< 0.08
Eisengehalt [mg/kg]	< 10

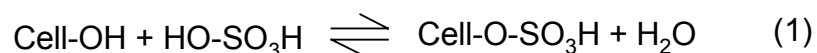
Vor allem die Pentosane wirken sich sehr nachteilig auf die Celluloseacetatherstellung aus. Zum einen fördern sie die Bildung von Gelteilchen und verhindern ein weiteres Fortschreiten der Reaktion ins Faserinnere, indem diese Hemicellulosen zuerst acetyliert und dann auf die Cellulosefibrillen ausgefällt werden und zum anderen sind sie für die Vergilbung von Celluloseacetatfasern bei höheren Temperaturen infolge von Umwandlungsprozessen verantwortlich (s. Kap. 3.2.1).

### 3.3.1 Die Chemie der Zellstoffacetylierung

Die Acetylierung von Cellulose in der Technik erfolgt ausschließlich mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Säurekatalysators (Schwefelsäure oder Perchlorsäure).

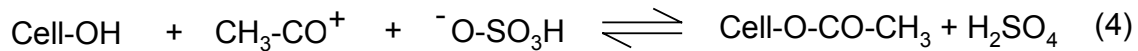
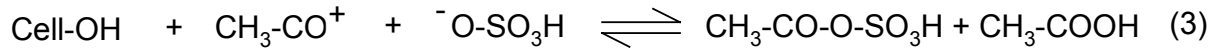
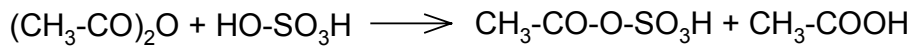
Der Acetylierungsmechanismus ist kompliziert, da mehrere Reaktionen nebeneinander ablaufen [75], [76].

So erfolgt z.B. die Bildung von Cellulose-Schwefelsäure-Estern (1) im Reaktionsmedium schneller als die der Acetylerster. In der anschließenden und langsamer ablaufenden Umesterung (2) werden die Sulfonsäure-Gruppen gegen Acetyl-Gruppen ausgetauscht (Abb. Abbildung 3-8). Für die thermische Stabilität des Celluloseacetates ist es von Wichtigkeit, dass die Umesterung vollständig abläuft. Dies lässt sich durch den Katalysator-Gehalt und die Temperatur kontrollieren.



**Abbildung 3-8: Acetylierung von Schwefelsäure über die Umesterung von Cellulose-Schwefelsäure-Ester [77].**

Ein anderer Acetylierungs-Mechanismus, der in Abbildung 3-9 dargestellt ist, erfolgt über die Bildung von Acetyl-Kationen (2). Diese entstehen durch Dissoziation von der sich intermediär bildenden Acetylschwefelsäure (1). Sie können zum einen direkt mit Cellulose zum Celluloseacetat reagieren (4), zum anderen kann auch der Schwefelsäure-Ester der Cellulose (3) mit dem Hydrogensulfat-Anion gebildet werden. Die Existenz des intermediär gebildeten Acetyl-Kations konnte mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden [78].



**Abbildung 3-9: Acetylierung von Cellulose über die Bildung von Acetylsulfonsäure [78].**

### 3.3.2 Die kommerzielle Herstellung von Celluloseacetat

Die Herstellungsverfahren für Celluloseacetat lassen sich grundsätzlich in zwei Gruppen, die homogenen und heterogenen Verfahren, einteilen, d.h. dass während der Reaktion eine homogene Phase entsteht oder die heterogene erhalten bleibt.

Die durch heterogene Acetylierung hergestellten Acetate werden als Faseracetate bezeichnet, die Faserstruktur der Cellulose bleibt während der Acetylierung weitgehend erhalten. Die Acetylierung von Zellstoffen findet in Gegenwart von Verdünnungsmitteln, welche Nichtlöser für Celluloseacetat darstellen, statt. Solche Nichtlöser können Aromaten, wie Benzol und Toluol oder auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff sein. Die entstandenen Triacetate können nicht zu acetonlöslichen Cellulose-2.5-acetat hydrolysiert werden, weshalb ihre Verwendung auf einen kleinen Einsatzbereich, wie Spezialfolien und -filme beschränkt ist. Die Acetylierung erfolgt in Siebtrommeln und erfordert eine relativ große Flüssigkeitsmenge damit der voluminöse Zellstoff gleichmäßig suspendiert werden kann. Als Katalysator wird Perchlorsäure bevorzugt, da die Schwefelsäureester in diesem System nur schwer wieder zu spalten sind [79].

Die technisch wichtigeren Verfahren sind allerdings die homogenen Verfahren, wozu das Eisessig- und Methylenchlorid-Verfahren gehört. Hierbei geht das während der Acetylierung gebildete Triacetat allmählich in Lösung und wird daher auch als Lösungsetat bezeichnet. Dieses Lösungsetat kann in einem anschließenden Hydrolyseschritt in acetonlösliches Cellulose-2.5-acetat umgewandelt werden. Im Folgenden wird die technische Herstellung von Celluloseacetat nach dem Eisessig-Verfahren näher erläutert. Abbildung 3-10 zeigt die einzelnen Schritte der Celluloseacetatherstellung im homogenen Verfahren.

Der Zellstoff für die Acetylierung, der meist in Platten- oder Rollenform vorliegt, wird zuerst zerkleinert, um eine genügend große Oberfläche für eine gleichmäßig ablaufende Reaktion zu schaffen. Um die Zugänglichkeit des Zellstoffes noch weiter zu erhöhen wird dieser einer ein- bis zweistündigen Vorbehandlung in Eisessig bei 25 – 40°C unterworfen. In diesem Aktivierungsschritt kann die Essigsäure 1 – 2 Gew.-% Schwefelsäure bzgl. Zellstoffgewicht enthalten. Der Zusatz an Schwefelsäure dient dem Abbau des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) der Cellulose und kann durch die richtige Kombination aus Aktivierungszeit und -temperatur eingestellt werden. Der Schwefelsäure-Zusatz ist abhängig davon, ob die eingesetzte Katalysatormenge während der anschließenden Umsetzung hoch (ca. 10 – 15 Gew.-% bzgl. Zellstoff) oder niedrig (ca. 7 Gew.-% bzgl. Zellstoff) ist. Bei Verwendung von 10 – 15 Gew.-% Katalysator wird auf den Zusatz von Schwefelsäure bei der Voraktivierung verzichtet, da sich der gewünschte DP hier während der Acetylierung einstellt.

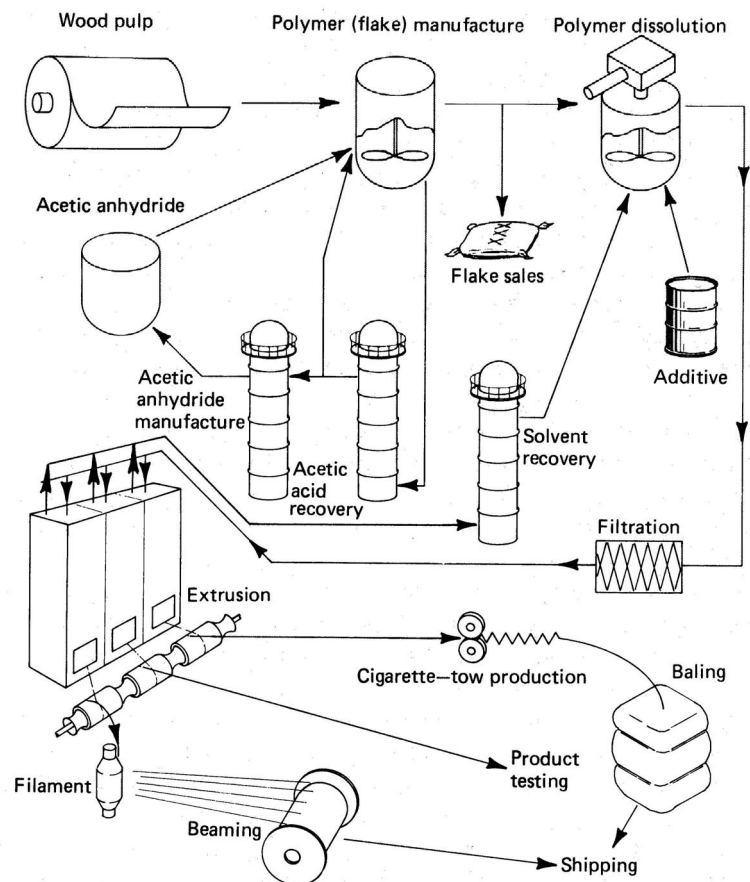


Abbildung 3-10: Schema der kommerziellen, homogenen Acetylierung [80].

Die Acetylierung erfolgt nach Zugabe des Acetylierungsgemisches, welches aus einem drei- bis vierfachen Überschuss an Acetylierungsmittel Acetanhydrid, dem Lösungsmittel Essigsäure und dem Katalysator Schwefelsäure besteht. Die Acetylierungstemperatur sollte 50°C nicht überschreiten, was aufgrund der exothermen Acetylierungsreaktion eine effiziente Kühlung notwendig macht, um den DP unkontrollierbar zu reduzieren. Die Acetylierung ist beendet, wenn keine Faserreste mehr in der Lösung vorhanden sind und wird durch Zugabe von Wasser gestoppt. Dadurch wird überschüssiges Acetanhydrid zerstört und der Wassergehalt für die nachfolgende partielle Hydrolyse auf 5 – 10 % eingestellt. Typischerweise enthält solch eine Lösung 10 – 25 Gew.-% Celluloseacetat, das so genannte Primäracetat, welches im Wesentlichen Cellulosetriacetat ist.

Die nach Abbruch der Reaktion stattfindende Hydrolyse wird während 1 – 24 h bei Temperaturen von 50 – 100°C durchgeführt. Um den Substitutionsgrad von nahezu 3.0 auf ca. 2.5 zu erniedrigen und das acetonlösliche Sekundäracetat zu erhalten, wird die Anzahl der Acetylgruppen reduziert und gleichzeitig die während der Reaktion entstandenen Schwefelsäureester der Cellulose verseift. Um die Acidität der Lösung zu verringern wird Natrium- oder Magnesiumacetat zugesetzt. Dadurch wird sowohl ein Teil der Katalysatorschwefelsäure als auch die freiwerdende Säure aus den Schwefelsäureestern neutralisiert und so einer übermäßigen Depolymerisation des Celluloseacetats entgegengewirkt. Durch Verdünnen der Sekundäracetatlösung mit verdünnter Essigsäure wird das Acetat ausgefällt, säurefrei gewaschen und getrocknet.

Cellulose-2.5-acetat wird in einem Trockenspinnprozess aus Aceton/Wasser (95/5)-Lösungen versponnen, die i.a. 20 – 30 Gew.-% Celluloseacetat enthalten. Der Acetatgehalt der Spinnlösung ist abhängig vom DP des Sekundäracetats.

### **3.3.3 Einfluss der Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Acetylierung**

Eine Zellstoffvorbehandlung mit flüssigem Ammoniak kann die Reaktivität des Zellstoffes bei Derivatisierungsreaktionen mehr oder weniger deutlich erhöhen. Hierbei sind in erster Linie die veränderte übermolekulare Cellulosestruktur und die verbesserte Zugänglichkeit aufgrund der guten Quellwirkung des flüssigen Ammoniaks auf die Cellulose verantwortlich. Der gequollene und gut zugängliche Zustand kann durch Entfernen des Ammoniaks mittels Wasserspülung aufrechterhalten werden, wohingegen die Aktivierung nach trockner

Ammoniakentfernung durch das Zusammenfallen der gelockerten Struktur wieder verloren geht [50].

Frühere Arbeiten zeigten [81], dass eine Flüssigammoniak-Behandlung mit Entfernung des Ammoniaks durch Spülen mit Wasser und anschließendem Wasser-Essigsäure-Austausch vor der Acetylierung eine enorme Reaktivitätssteigerung in Bezug auf die Reaktionszeit bewirken kann. So wurde z.B. bei einem derart voraktivierten Hemlocktannen-Sulfit-Zellstoff bereits nach 5 min eine klare Lösung des Cellulosetriacetats in Essigsäure erhalten, dessen Zielviskosität nach weiteren 2 min erreicht war. Im Gegensatz dazu, stellte sich die Klarlöslichkeit des unaktivierten Zellstoffes unter gleichen Reaktionsbedingungen erst nach 110 min ein und für den weiteren Kettenabbau zur Viskositätssenkung auf den gewünschten Wert wurden weitere 50 min benötigt. Die Acetylierung von nicht speziell voraktivierten Baumwoll-Linters führte bei Erreichen der Zielviskosität zu keiner klaren und faserfreien Lösung, wohingegen nach Voraktivierung mit flüssigem Ammoniak bereits nach 11 min ein lösliches Cellulosetriacetat mit der geforderten Viskosität vorlag.

Diese Art der Aktivierung führt also zu hochreaktiven Zellstoffen, deren weitere Umsetzung sehr rasch erfolgt. Diese schnelle Umsetzung erschwert eine Reaktionskontrolle und macht es unmöglich, die Reaktion bei Erreichen der partiellen Acetylierung zum Cellulose-2.5-acetat abubrechen, um dieses auf solche Art in einer Direktacetylierung zu gewinnen. Die Direktacetylierung zum acetonlöslichen Cellulose-2.5-acetat würde durch Wegfall des zusätzlichen Hydrolyseschrittes eine erhebliche Vereinfachung bei der Herstellung von Celluloseacetat bedeuten.

Am Institut für Chemiefasern in Denkendorf ist es gelungen Cellulose-2.5-acetat in einer Direktacetylierung nach herkömmlichen Verfahren unter Schwefelsäure-Katalyse herzustellen. Der dabei zum Einsatz kommende Zellstoff wurde allerdings nicht durch eine Flüssigammoniak-Behandlung aktiviert sondern durch Alkalisierung in konz. Natronlauge. Die erhaltene Alkalicellulose wurde durch Spülen mit Methanol von überschüssigem Natriumhydroxid befreit und in Acetanhydrid acetyliert. Dieses Verfahren führt zu einem niedrig substituierten, partiell acetylierten Zellstoff mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0.3 – 0.8, der dem Bericht zufolge anschließend in Essigsäure unter Schwefelsäure-Katalyse glatt zu acetonlöslichem Cellulose-2.5-acetat aufacetyliert werden kann. Diese Art der Voraktivierung hat den Vorteil, dass mit dem niedrig substituierten Zellstoff ein genügend reaktiver Zellstoff hergestellt werden kann, der in getrockneter Form

zum Einsatz gelangt. Dabei ist außerdem vorteilhaft, dass die Aktivierung nicht unmittelbar vor der Acetylierung stattfinden muss und der aktivierte Zellstoff lagerfähig ist [82].

In vorliegender Arbeit soll ebenfalls niedrig acetylierter Zellstoff zur Direktacetylierung eingesetzt werden. Hierfür wurde gemahlener Fichtensulfitzellstoff Cellunier F (DP = 480) mit fl.  $\text{NH}_3$  aktiviert und anschließend mit 6 %iger NaOH alkalisiert. Die erhaltene Alkalicellulose wurde nach dem Abpressen mit Methanol gespült und in Acetanhydrid suspendiert, dabei wurde ein DS von 0.3 erhalten. Das niedrig substituierte Celluloseacetat wurde getrocknet und in Essigsäure unter Zusatz von 0.15 Gew.-% Schwefelsäure (bezogen auf Zellstoff) bei 60°C acetyliert. Allerdings führten die Experimente nicht zum gewünschten Erfolg. Es konnte in keinem Fall eine faserfreie Celluloseacetat-Lösung erhalten werden. Auch eine Verringerung der Reaktionstemperatur und Erhöhung des Katalysator-Gehaltes führten nicht zu einer faserfreien Acetatlösung. Auch ein niedrig substituiertes Celluloseacetat mit einem DS von 0.8, welches nach der  $\text{NH}_3$ -Aktivierung und Alkalisierung (6 %ige NaOH) ohne Methanolspülung direkt in Acetanhydrid bei 65°C umgesetzt wurde, ließ sich nicht zu acetonlöslichem 2.5-Acetat acetylieren. Hier wurde eine faserfreie Acetatlösung erhalten, in der die Cellulose als vollständig acetyliertes Cellulose-triacetat vorlag.

Erfolgreicher war dagegen eine Verfahrensweise, die in der vorangegangenen Diplomarbeit [81] ausgearbeitet wurde. Niedermolekularer Fichtensulfit-Zellstoff der Firma Modo (DP ca. 400) wurde in flüssigem Ammoniak gequollen, dieses durch Spülen mit Wasser vollständig entfernt und dem Zellstoff vor dem Trocknen Glycerin als Spacer inkludiert. Die Acetylierung erfolgte statt mit Schwefelsäure mit Tetraisopropyltitanat als Katalysator [83]. Der Titansalz-Katalysator hat zudem den Vorteil, dass das erhaltene Celluloseacetat eine hohe thermische Stabilität aufweist und mehrere Stunden bei 105°C gelagert werden kann.

Es wurde nun außerdem geprüft, ob es möglich ist, voracetylierten Zellstoff mit einem geringen Substitutionsgrad unter Verwendung des Titansalz-Katalysators direkt zu acetonlöslichem Cellulose-2.5-acetat zu acetylieren.

Dafür wurde der niedermolekulare Zellstoff Cellunier F (DP = 480) verwendet, der nach Flüssigammoniak-Aktivierung und Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge direkt in Acetanhydrid acetyliert wurde. Dabei wurde je nach Reaktionstemperatur (25°C bzw. 65°C) ein durchschnittlicher Substitutionsgrad von 0.3 bzw. 0.7 erreicht. Das niedrig substituierte Celluloseacetat wurde in Essigsäure vorgequollen und anschließend in dem



Essigsäure/Acetanhydrid-Gemisch nach Zusatz des Titan-Katalysators unter Rückfluss bis zur Klarlöslichkeit erhitzt. Das erhaltene Celluloseacetat wurde in Wasser ausgefällt, bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde der Substitutionsgrad bestimmt und die Löslichkeit in Essigsäure und Aceton überprüft. Zur Lösung in Aceton wurde ein Aceton/Wasser-Gemisch (95/5) verwendet, das auch in der Technik zum Einsatz kommt. Es wurden 20 Gew.-%ige Acetatlösungen angesetzt, wie sie auch in der technischen Spinnlösung verwendet werden. Vergleichend dazu wurden Experimente mit unaktiviertem Zellstoff und ammoniakaktiviertem Zellstoff nach Wasserspülung und Lösemitteltausch, der initialfeucht eingesetzt wurde, durchgeführt.

Nachfolgende Tabelle 3-9 fasst die Ergebnisse der Acetylierung unter Titansalz-Katalyse zusammen.

**Tabelle 3-9: Acetylierung unter Ti-Salz-Katalyse**

	Katalysator- Gehalt*	Reaktionszeit	DS (Acetat)	Löslichkeit in <i>Essigsäure</i> <i>Aceton/Wasser</i> (95/5)	
unaktiviert	10 %	5 h; Abbruch, viele Faserreste	1.5	-	-
NH <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O → HOAc	10 %	3.5 h; klare Lösung	2.5	gut, homogen	gut, Gelteilchen
part. acetyliert DS = 0.3	10 %	4 h; klare Lösung	2.5	gut, homogen	gut, Gelteilchen
part. acetyliert DS = 0.7	10 %	3.5 h; klare Lösung	2.6	gut, homogen	gut, Gelteilchen
part. acetyliert DS = 0.3	5 %	4.5 h; Lösung, wenig Faserreste	2.6	gut, Faserreste	gut, Gelteilchen und Faserreste

\* Gew.-% bezogen auf eingesetzten Zellstoff

Die Acetylierung von aktiviertem Zellstoff in Essigsäure unter Verwendung eines Titansalz-Katalysatorsystems führt innerhalb von 3.5 bis 4 h zu einer klaren Lösung von Celluloseacetat in Eisessig mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 2.5 – 2.6. Wohingegen unaktivierter Zellstoff innerhalb von 5 h unter gleichen Bedingungen nicht faserfrei zu

acetylieren war. Die Ergebnisse zeigen, dass der Katalysatorgehalt und der Substitutionsgrad des voracetylierten Zellstoffes einen geringen Einfluss haben. Die Reaktionszeit bei höher substituiertem Celluloseacetat (DS = 0.7 statt 0.3) ist um eine halbe Stunde verkürzt, führt aber ebenfalls zum 2.5-Acetat. Die Reduzierung der Katalysator-Menge auf die Hälfte hat eine Verlängerung der Reaktionszeit zur Folge und das eingesetzte Celluloseacetat konnte nicht mehr faserfrei acetyliert werden. Sicherlich spielte hierbei auch die erschwerte Durchmischung der im Reaktionsverlauf immer viskoser werdenden Lösung mittels eines Magnetrührers eine Rolle, wodurch Fasern am Reaktionskolben haften bleiben. Das ausgefällte und getrocknete Cellulose-2.5-acetat lässt sich wie erwartet homogen in Essigsäure lösen. Auch in Aceton ist es löslich, allerdings verbleiben hier bei allen Produkten Gelteilchen in der Lösung. Dies lässt vermuten, dass die Substituentenverteilung entlang der Celluloseketten nicht ganz gleichmäßig erfolgt ist.

Dabei kann auch eine Rolle spielen, dass in einigen Kettensegmenten eine Triacetatbildung erfolgt und die Unlöslichkeit von Triacetat in Aceton zur Ausbildung von Gelteilchen führt. Insgesamt zeichnet sich demnach noch kein gangbarer Weg für eine Direktacetylierung zum acetonlöslichen 2.5-Acetat ab.

### **3.3.4 Einfluss der Hemicellulosen auf die Reaktivität bei der Acetylierung**

Die Entfernung der Hemicellulosen bzw. der Abbau der im Zellstoff verbleibenden Anteile ist ein wichtiges Kriterium für die Reaktivität von Chemiezellstoffen, die Weiterverarbeitung und auch für die Qualität der Endprodukte.

Bei Chemiezellstoffen, die für die Acetylierung verwendet werden, wirken sich alle nicht-cellulosischen Bestandteile störend aus, einen besonderen Einfluss aber haben die Hemicellulosen in den äußeren Wandschichten. Hemicellulosen werden zum einen nur schwer acetyliert und zum anderen bleiben sie auch nach ihrer Umsetzung weitgehend ungelöst und behindern durch Ausfällung auf die Fibrillen die topochemisch von außen nach innen fortschreitende Acetylierungsreaktion. Neben der negativen Reaktivitätsbeeinflussung sind die Hemicellulosen, und hier vor allem die Glucomannane, für eine Trübung der Acetatlösung verantwortlich. Diese wird durch Bildung von Gelteilchen hervorgerufen, die zudem noch zur Verschlechterung der Filtriereigenschaften führen und somit auch nicht umgesetzte Faserreste schlechter abgetrennt werden können. Xylane führen hauptsächlich zur Verfärbung des Di- bzw. Triacetates. Diese Vergilbung beruht vorwiegend auf der

Polymerisation von Furanderivaten, die infolge des säurehydrolytischen Abbaus von Hexenuronoxylan gebildet werden (s. Kap.3.2.1).

Ein positiver Effekt der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen ist in ihrer möglichen Spacerwirkung zu sehen. Durch ihren verzweigten kurzkettigen Molekülbau besitzen sie eine vollständig amorphe Struktur mit hoher Quellbarkeit. Durch die Einlagerung von Hemicellulosen zwischen die einzelnen Cellulosefibrillen resultiert aus dem Verbund ebenfalls eine gut quellbare und lockere Struktur. Das macht sich z.B. in dem hohen Wert für das Essigsäurerückhaltevermögen bemerkbar, der in Tabelle 3-10 im Vergleich zu denen von zwei kommerziellen Chemiezellstoffen und Baumwoll-Linters wiedergegeben ist.

**Tabelle 3-10: Essigsäurerückhaltevermögen (ERV) von Chemiezellstoffen, trocken**

Zellstoff	ERV [%]
Rhocell III*	57.7**
RHM	37.0
Cellunier F	23.2
Baumwoll-Linters	16.7

\* Buchen-Monoethanolamin-Zellstoff mit hohem Hemicellulosegehalt (s. Tab. Tabelle 3-2)

\*\* ERV aus dem initialfeuchten Zustand ( $H_2O \rightarrow HOAc$ ): 92.5 %

Die Entfernung von Spacermolekülen kann beim Trocknungsprozess das Zusammenfallen der gelockerten Struktur bewirken, was zur Folge hat, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosemolekülen der einzelnen Fibrillen entstehen. Es kommt zur Verhornung der Cellulose und zur Verminderung der Reaktivität für die nachfolgenden Umsetzungen.

Der Einfluss der Hemicellulosen auf die Acetylierbarkeit wurde an dem gebleichten und extrahierten Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff (Rhocell III) der Rhodia Acetow GmbH untersucht. Die Aufschluss-Bedingungen sowie die Zellstoffdaten befinden sich in Tabelle 3-2 auf S. 73. Dabei wurde der Zellstoff in getrocknetem wie auch in initialfeuchtem Zustand eingesetzt. Die Acetylierung aus dem initialfeuchten Zustand erfolgte nach Lösungsmitteltausch (Wasser  $\rightarrow$  Essigsäure).

Die Acetylierung erfolgte nach einer Laborvorschrift der Rhodia Acetow GmbH nach Voraktivierung in Eisessig und unter Schwefelsäure-Katalyse. In Tabelle 3-11 sind die Ergebnisse der Acetylierungen von Rhocell III aus dem initialfeuchten sowie auch aus dem getrockneten Zustand vor der Extraktion und nach den verschiedenen Extraktionen zusammengestellt. Die Acetylierungsreaktion wurde beendet, wenn entweder eine faserfreie Lösung ( $t_{Lsg}$ ) erhalten und/oder die Ausflusszeit ( $t_{Ac}$ ) der Lösung aus einem Glasrohr ( $l = 20$  cm,  $d = 0.5$  cm) kleiner als 30 s war. Wenn keines dieser Kriterien erfüllt werden konnte, wurde die Reaktion nach 60 min abgebrochen. Zur Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades (DS) wurde das Acetat in Wasser ausgefällt.

Die Acetylierungsversuche ergaben, dass nach Entfernung der Hemicellulosen durch Extraktion eine klare Lösung ohne Gelteilchen erhalten werden konnte. Durch die Kaltkaliextraktion mit 10 bzw. 18 %iger Natronlauge und der Sequenz fl.  $NH_3 \rightarrow 2$  %ige NaOH bei  $65^\circ C$  lässt sich der Hemicellulosegehalt auf Werte unter 5 Gew.-% verringern (**Tabelle 3-7**). Der Anteil an Mannanen, die hauptsächlich für die Trübung und die Gelteilchen verantwortlich sind, konnte bei den angewandten Extraktionen auf Werte zwischen 0.2 und 0.6 Gew.-% reduziert werden. Die leicht gelbe Färbung ist vermutlich auf noch vorhandenes Xylan zurückzuführen, dessen Hexenuronsäure-Gruppierungen durch die Säureeinwirkung zu komplizierten Furanderivaten polymerisiert werden. Die Xylangehalte betragen nach den Extraktionen noch zwischen 0.6 und 1.8 %. Sehr deutlich wird beim Vergleich der Acetylierungen aus dem initialfeuchten und getrockneten Zustand, dass die Hemicellulosen eine Art Spacerwirkung besitzen. Beim unextrahierten Ausgangszellstoff konnte in beiden Fällen eine Lösung von Cellulosetriacetat erhalten werden, die sich nur in ihren Reaktionszeiten geringfügig unterscheidet. Das Produkt ist in beiden Fällen eine trübe Lösung mit Gelteilchen. Werden aber nun die extrahierten Zellstoffe hinsichtlich ihrer Acetylierfähigkeit betrachtet, fällt auf, dass bei der Acetylierung aus dem initialfeuchten – also gequollenen und besser zugänglichen Zustand – eine klare Lösung erhalten werden konnte. Wurden dagegen die extrahierten Zellstoffe vor der Acetylierung getrocknet, kam es nur zu geringfügiger Acetylierung und es wurde eine Fasersuspension erhalten. Während der Acetylierung wurde nur ein sehr geringer Viskositätsanstieg beobachtet, was zeigt, dass nur ein kleiner Teil der Cellulose acetyliert wurde und in Lösung gegangen ist. Das macht auch der DS von 1.0 bzw. 1.2 deutlich.

**Tabelle 3-11: Acetylierung\* von Rhocell III unter Standardbedingungen nach verschiedenen Vorbehandlungen**

Art der Vorbehandlung	$t_{Lsg}$ [min]	$DS_{Lsg}$	$t_{Ac}$ [min]	$DS_{Ac}$	Beobachtung
H <sub>2</sub> O → HOAc**	13	2.8	120	3.0	trübe Lösung, Gelteilchen;
getrocknet**	25	2.9	135	3.0	trübe Lösung, Gelteilchen;
10 %ige NaOH (Hemi-Extraktion), getrocknet	-	-	-	-	keine Acetylierung, Abbruch; DS = 1.2
10 %ige NaOH → H <sub>2</sub> O → HOAc	9	3.0	10	3.0	klare gelbliche Lösung,
18 %ige NaOH, getrocknet	-	-	-	-	keine Acetylierung, Abbruch; DS = 1.0
18 %ige NaOH → H <sub>2</sub> O → HOAc	10	2.9	12	2.9	klare gelbliche Lösung,
fl. NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C), getrocknet	-	-	-	-	keine Acetylierung, Abbruch; DS = 1.0
fl. NH <sub>3</sub> → 2 %ige NaOH (65°C) → H <sub>2</sub> O → HOAc	26	3.0	30	3.0	klare gelbliche Lösung,

\* Acetylierungsverfahren:

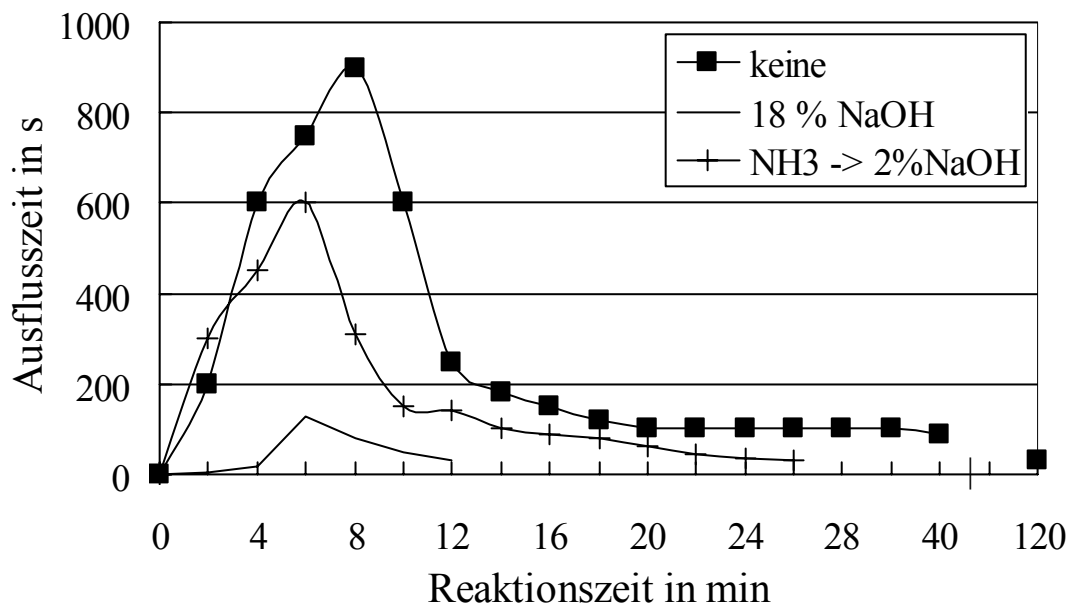
10 g Zellstoff (getrocknet bzw. initialfeucht nach Lösungsmitteltausch)  
100 ml HOAc (1 h), 50 ml HOAc/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 % bzgl. Zellstoff) (2 h)  
50 ml Ac<sub>2</sub>O, 35°C

\*\* Acetylierung unter Verwendung von 5.5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzgl. Zellstoff

Der Vergleich der Reaktionsverläufe, wie er in Abbildung 3-11 dargestellt ist, zeigt, dass sich die durchlaufenen Viskositätsmaxima deutlich voneinander unterscheiden. Bei dem nicht-extrahierten Rhocell III kommt es zu einem raschen Viskositätsanstieg, was darauf hindeutet, dass die Cellulosemoleküle acetyliert werden, in Lösung gehen und dann erst langsam hydrolytisch gespalten werden. Das zeigt sich auch in dem recht raschen Abfall der Viskosität auf einen Plateauwert nach Erreichen der Klarlöslichkeit nach 13 min und dem

sehr langsamen Abfall zur Zielviskosität, die erst nach 120 min erreicht wurde. Trotz der höheren Katalysatorkonzentration, die bei nicht-extrahiertem Rhocell III in der Aktivierungsphase verwendet wurde, liegt das Viskositätsmaximum deutlich höher im Vergleich zu den extrahierten Zellstoffen. Das deutet auf eine Schutzfunktion der Hemicellulosen gegenüber der Cellulose in der Aktivierungsphase hin und bedeutet gleichzeitig die Schutzwirkung der acetylierten Hemicellulosen, die ausgefällt auf die Cellulosefibrillen, deren Abbau behindern.

Nach der Extraktion mit fl. Ammoniak und 2 %iger NaOH steigt die Viskosität nicht mehr so stark an, was sich einerseits mit dem geringeren Anteil an Hemicellulosen im System erklären lässt und zu anderen auch durch die gute Zugänglichkeit. Auch fällt die Viskosität recht schnell ab und die Zielviskosität konnte schon vier Minuten, nachdem alle Fasern gelöst waren, erreicht werden. Noch auffälliger ist der Reaktionsverlauf nach der Kaltalkaliextraktion mit 18 %iger NaOH. Hier kann von einer nahezu homogenen Reaktion ausgegangen werden, auf die der fast symmetrische Reaktionsverlauf hindeutet. Schon in der Aktivierungsphase werden die Celluloseketten weitgehend abgebaut, was sich in dem geringen Viskositätsmaximum widerspiegelt. Eine faserfreie, vollständig acetylierte Lösung wurde bereits nach 10 min erhalten und nach 12 min war die Zielviskosität erreicht.



**Abbildung 3-11: Viskositätsverlauf bei der Laboracetylierung aus dem initialfeuchten Zustand nach Lösungsmitteltausch ( $H_2O \rightarrow HOAc$ ) von Rhocell III nach verschiedenen Extraktionen.**

Damit lässt sich zeigen, dass durch Entfernung der Hemicellulosen die Reaktivität von hemicellulosereichem Zellstoff gesteigert werden kann. Zum einen konnte die Reaktionszeit deutlich verkürzt werden und zum anderen kam es während der Acetylierung nicht zu Gelteilchenbildung. Allerdings machen die Acetylierungen aus dem getrockneten Zustand deutlich, dass die Hemicellulosen eine Art Spacerwirkung, die durchaus positiv sein kann, besitzen. Die Acetylierungen von nicht-extrahiertem Rhocell III aus dem initialfeuchten und getrockneten Zustand zeigten kaum Unterschiede. Wurde dagegen extrahierter Rhocell III eingesetzt, konnte dieser aus dem getrockneten Zustand nicht mehr acetyliert werden. Wurde hingegen der nach der Extraktion herrschende Quellungszustand durch Lösungsmitteltausch aufrechterhalten, verlief die Acetylierung relativ homogen und rasch zum vollständig acetylierten Celluloseacetat.

## **3.4 Die Xanthogenierung von Chemiezellstoff**

### **3.4.1 Der Xanthogenat-Prozess zur Herstellung von Viskosefasern**

#### **3.4.1.1 Allgemeines**

Die Viskosefaser ist eine der ersten industriell hergestellten Chemiefasern. Bereits 1893 wurde auf die Herstellung von Viskose durch Auflösung des Cellulosexanthogenats in Lauge ein Patent erteilt. 1898 gelang C. H. Stearn erstmals die Fadenherstellung durch Einpressen von Viskose in ein ammoniumsalzhaltiges Spinnbad. Ab 1905 wurden schwefelsaure Spinnbäder verwendet und die Fäden wiesen zufrieden stellende Eigenschaften auf, was zum Voranschreiten der industriellen Produktion beitrug.

Viskose ist auch heute noch eine der wichtigsten Celluloseregeneratfasern. Sie findet sowohl im technischen Bereich, z.B. als Reifencord, als auch in der Textilindustrie breite Anwendung. Im Jahre 1998 wies der Anteil der Viskosefasern, d.h. textiler und technischer Filamentgarne (Textilgarne und technische Garne), sowie Stapelfasern, an der westeuropäischen Chemiefaserproduktion einen Zuwachs von 2 bis 5 % bezüglich der Vorjahresproduktion auf (Tabelle 3-12).

Diese Zahlen machen deutlich, dass die Produktion von Viskosefasern weiterhin im Zuwachs begriffen ist und Viskose noch nicht durch andere Celluloseregeneratfasern, wie z.B. Lyocell verdrängt wurde. Allerdings ist der Viskose-Herstellungsprozess dem Lyocell-Prozess ökologisch gesehen weit unterlegen. Deshalb müssen auf dem Gebiet der Ökonomie und Ökologie im Viskoseprozess Anstrengungen zur Verbesserung unternommen werden. Dies bezieht sich vor allem auf eine optimierte Nutzung von Schwefelkohlenstoff sowie dessen Rückgewinnung und der Einsparung an Natronlauge. Durch die Einsparung an Natronlauge können Nebenreaktionen, die ebenfalls Schwefelkohlenstoff verbrauchen, gesenkt werden.



**Tabelle 3-12: Chemiefaserproduktion in Westeuropa, 1998 [84]**

	in 1000 t	Zuwachs in %
Polyester, Textilgarne	356	-4
Polyester, techn. Garne	164	+4
Polyester, Stapelfasern	442	-6
Polyamid, Textilgarne	257	-4
Polyamid, techn. Garne	76	+3
Acrylfasern	649	-8
Viskose, Textilgarne	67	+7
Viskose, techn. Garne	50	+5
Viskose, Stapelfasern	341	+2
Acetat/Cupro, Textilgarne	43	+4

### 3.4.1.2 Die Chemie der Xanthogenierung von Cellulose und der Celluloseregenerierung im Spinnprozess

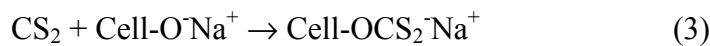
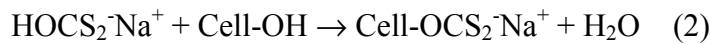
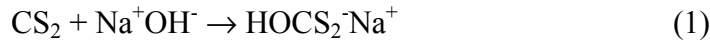
Das Cellulosexanthogenat ist das entscheidende Zwischenprodukt in der Viskoseherstellung und stellt einen Ester der Dithiocarbonsäure dar. Ausgehend von Alkalicellulose, die durch Behandlung von Zellstoff mit konzentrierter wässriger Natronlauge erhalten wird, erfolgt die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und als Produkt wird Natrium-Cellulosexanthogenat erhalten.

Der Reaktionsmechanismus ist kompliziert, da mehrere Reaktionen nebeneinander ablaufen. Diese sind nachfolgend in Abbildung 3-12 formuliert. Der erste Reaktionsschritt ist die Bildung von Hydrogendithiocarbonat aus Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid (1). Dieses reagiert spontan mit Cellulose unter Bildung von Cellulosexanthogenat (2) oder mit Natriumhydroxid unter Bildung von Dithiocarbonat (4) weiter. Cellulosexanthogenat wird auch auf direktem Wege durch Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Natriumcellulose gebildet (3).

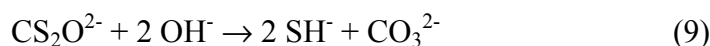
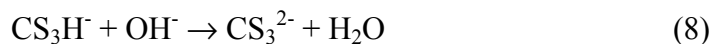
Das gemäß Gl. (4) gebildete Dithiocarbonat löst durch Reaktionen mit noch vorhandenem Schwefelkohlenstoff (5) bzw. Natriumhydroxid (9) eine Reihe von Sekundärreaktionen aus. So zerfällt das instabile Carbonylsulfid, welches nach Gl. (5) entsteht, im Alkalischen zu Carbonat und Hydrogensulfid (6). Das Hydrogensulfid seinerseits reagiert mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zu Hydrogentrithiocarbonat (7), das im Alkalischen zu

Trithiocarbonat weiterreagiert (8) und für die Gelbfärbung des Xanthogenes verantwortlich ist. Je mehr Trithiocarbonat gebildet wird, desto intensiver ist das Xanthogenat gefärbt.

*Primärreaktionen:*



*Sekundärreaktionen:*



**Abbildung 3-12: Die Primär- und Sekundärreaktionen bei der Xanthogenierung von Cellulose [85].**

Bei Beginn der Xanthogenierung schreitet die Reaktion schnell in den weniger geordneten Bereichen des Zellstoffes voran.

Die Umsetzung der Hydroxylgruppen entlang der Celluloseketten ist nicht gleichmäßig. Die Xanthogenatgruppen können zwar an alle drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten geknüpft sein, aber die Reaktivität der Hydroxylgruppen für Verbindungsbildung und Abspaltung ist unterschiedlich. So weist die Hydroxylgruppe an C-2 die größte Reaktivität bezüglich Bindungsbildung auf, aber dieses Xanthogenat ist auch instabiler als das C-6-Xanthogenat.

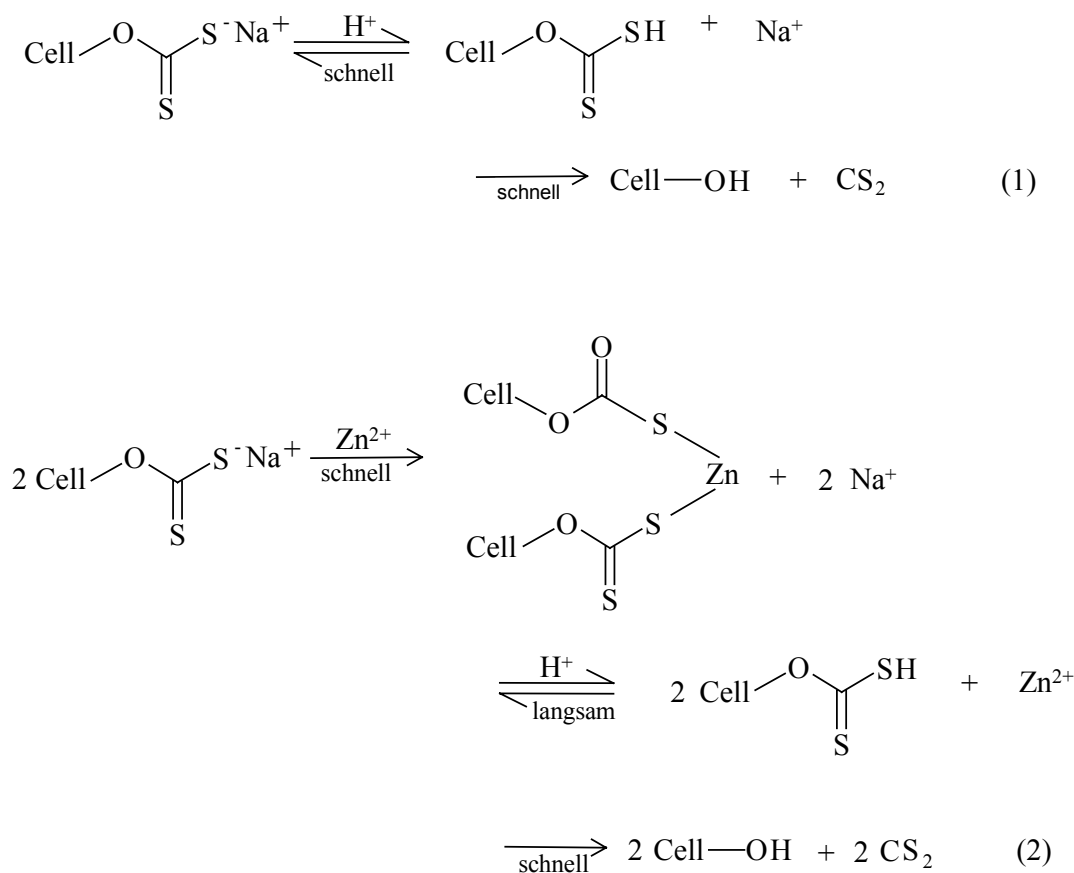
Die Qualität der erhaltenen Viskose hängt in großem Masse von einer gleichmäßigen Verteilung der Substituenten innerhalb und zwischen den Celluloseketten ab, was eine bessere Löslichkeit und Stabilität bei der anschließenden Verarbeitung zur Folge hat.

Nach Zugabe von wässriger Natronlauge zu dem erhaltenen Xanthogenat wird die Viskoselösung erhalten, die einem abschließenden Reifeprozess unterworfen wird. Dieser Reifeprozess führt zum einen dazu, dass der durchschnittliche Substitutionsgrad verringert wird und es andererseits zu einer gleichmäßigeren Substituentenverteilung kommt. Hierbei

wird ein Teil des frei werdenden Kohlenstoffdisulfids unter Rexanthogenierung bevorzugt an C-6 gebunden und ein anderer Teil bildet in einer Nebenreaktion Dithiocarbonat. Die Dexanthogenierung kann durch Temperatur und Alkalikonzentration beeinflusst werden. Eine Temperaturerhöhung führt beispielsweise zu einer Verkürzung der Reifezeit, während sich eine höhere Natriumhydroxidkonzentration negativ auf die Reifezeit auswirkt und diese verlängert.

Die Regeneration der Cellulose aus Natrium-Cellulosexanthogenat erfolgt in einem sauren, sulfathaltigen Spinnbad, welches meist noch Salzzusätze (z.B. Na-sulfat, Zn-sulfat) enthält. Hier kommt es zur Koagulation und Zerstörung des Xanthogenates. Die Säure bewirkt die Bildung von Xanthogensäure und deren anschließenden Zerfall unter Regeneration von Cellulose (1).

Die Koagulation und die Geschwindigkeit der Celluloseregenerierung bestimmen die weiteren Eigenschaften der Fasern und können durch Zusatz verschiedener Sulfate und Additive gesteuert werden. Der Reaktionsablauf der Celluloseregenerierung mittels Formulierung eines Zinkkomplexes ist in Abbildung 3-13 dargestellt.



**Abbildung 3-13: Reaktionsfolge bei der Regeneration von Cellulose im Spinnbad [85].**

Zinksulfat wirkt auf die Koagulation der Viskose stark verzögernd. Durch den Zusatz von  $\text{ZnSO}_4$  wird aus dem Na-Cellulosexanthogenat bevorzugt das Zn-Cellulosexanthogenat gegenüber der Xanthogensäure gebildet, welches langsam durch die im Bad enthaltene Säure in Xanthogensäure gespalten wird. Diese zerfällt dann rasch unter Regeneration von Cellulose [86].

### 3.4.1.3 Der kommerzielle Viskoseprozess

Der erste Schritt bei der Herstellung von Viskose ist die Alkalisierung von Zellstoff. Hierzu wird der Zellstoff, der meist in gepressten Platten vorliegt, bei ca. 25 °C in die wässrige konzentrierte Natronlauge getaucht. Die Konzentration der Natronlauge ist abhängig von dem verwendeten Zellstoff. Für Holzzellstoff wird meist 18 %ige Natronlauge verwendet, Baumwoll-Linters hingegen benötigt aufgrund der schlechteren Zugänglichkeit und höheren Kristallinität höhere Konzentrationen (19.5-20 %). Die Alkalisierung bewirkt u.a. eine starke Quellung, so dass die Cellulose besser zugänglich wird für den Schwefelkohlenstoff und die teilweise Gitterumwandlung von Cellulose I in Na-Cellulose I. Dieser Umwandlungsprozess wird nach dem Abpressen noch vervollständigt. Außerdem stellt die Alkalisierung eine Reinigungsstufe dar. Dies hat den Vorteil, dass nicht nur so genannte Edzellstoffe mit einem  $\alpha$ -Cellulose-Gehalt von ca. 98 %, wie es z.B. für die Acetatherstellung gefordert wird, sondern auch Zellstoffe mit höheren Hemicellulosegehalten zum Einsatz gelangen können. Die Hemicellulosen werden in dem Alkalisierungsschritt herausgelöst und können aus der Alkalisierlauge zurückgewonnen werden. Zum einen besitzen geringe Mengen an Hemicellulosen eine stabilisierende Wirkung auf die Viskoselösung und einen positiven Effekt beim Verspinnen, so dass ein Teil von ihnen der Viskoselösung wieder zugesetzt wird. Zum anderen können sie gereinigt einer anderen Verwertung zugeführt werden.

Nach ca. 30 min Alkalisierungszeit wird der Zellstoff abgepresst, um so viel als möglich des Alkaliüberschusses zu entfernen. Ein Überschuss an Alkali führt in nachfolgenden Reaktionsschritten zu unerwünschten Nebenreaktionen und -produkten mit Schwefelkohlenstoff. Der Pressfaktor beträgt hierbei zwischen 2.7 und 3, so dass die erhaltene Alkalicellulose eine ungefähre Zusammensetzung von 34 Gew.-% Cellulose, 15 Gew.-% NaOH und 51 Gew.-% Wasser besitzt. Anschließend wird der Zellstoff zerkleinert, was eine gleichmäßigere Verteilung des Alkalis in der Alkalicellulose bewirkt. Nachfolgend ist ein mehrstündiger Reifeprozess, in dem es zur oxidativen Depolymerisation kommt,

angeschlossen. Hierbei wird der DP typischerweise auf Werte von ca. 200 - 400 gesenkt. Dieser Reifeprozess erfolgt in gut verschlossenen Behältern, um einerseits ein Austrocknen zu verhindern und andererseits die Carbonatbildung zu unterdrücken.

Für die Xanthogenierung gibt es zwei Möglichkeiten. Zum einen die hauptsächlich angewandte Trockensulfidierung. Hier erfolgt die Reaktion nach Zugabe von ca. 32 Gew.-% Kohlenstoffdisulfid zu der Alkalicellulose in einem evakuierbaren Knetter bei ca. 33°C während 75 - 90 min. Nach Entfernung des nicht verbrauchten Kohlenstoffdisulfids wird das erhaltene orangefarbene Xanthogenat in ein anderes Reaktionsgefäß überführt, 4 %ige gekühlte, wässrige Natronlauge, die so genannte Löselaug, zugegeben und unter Kühlung gerührt, bis eine viskose Lösung erhalten wird. Ein entscheidender Faktor bei der Lösung ist die Temperatur, sie sollte bei Zugabe des Xanthogenates zur Löselaug nicht über 12°C ansteigen und auch während des 2 - 3 stündigen Lösevorgangs zwischen 15 und 18°C betragen. Ein effektives Rühren ist für den Lösevorgang wichtig, um die Bildung von Gelteilchen und das Zurückbleiben ungelöster Fasern zu unterdrücken. Da allerdings schnelles Rühren die Erwärmung der Lösung zufolge hat, ist eine Kühlung unerlässlich.

Bei der Nasssulfidierung wird gleich nach Zugabe des Kohlenstoffdisulfids die zur Lösung benötigte Menge an verdünnter Natronlauge zugegeben und die Xanthogenierung erfolgt in Suspension. Die erhaltene Rohviskose wird nach Filtration nochmals einem Reifeprozess unterworfen und anschließend entweder versponnen oder über Foliengießler zur Cellophanherstellung in ein Spinnbad eingebracht.

Der Reifeprozess der Viskoselösung dient hauptsächlich der Transxanthogenierung. Hierbei kommt es zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Xanthogenatgruppen entlang und zwischen den Celluloseketten. Die Xanthogenatgruppen an den kinetisch bevorzugten C-2 und C-3 Positionen verhindern die enge Annäherung zweier Celluloseketten, deshalb ist eine Abspaltung bzw. Umesterung in die thermodynamisch bevorzugte C-6 Position erwünscht, um eine dichtere Packung der einzelnen Celluloseketten zu ermöglichen [87].

Die Reife erfolgt bei niedrigen Temperaturen und unter Luftausschluss, um die Trithiocarbonatbildung möglichst gering zu halten.

In nachfolgender Abbildung 3-14 sind die einzelnen Schritte der kommerziellen Viskoseherstellung dargestellt.

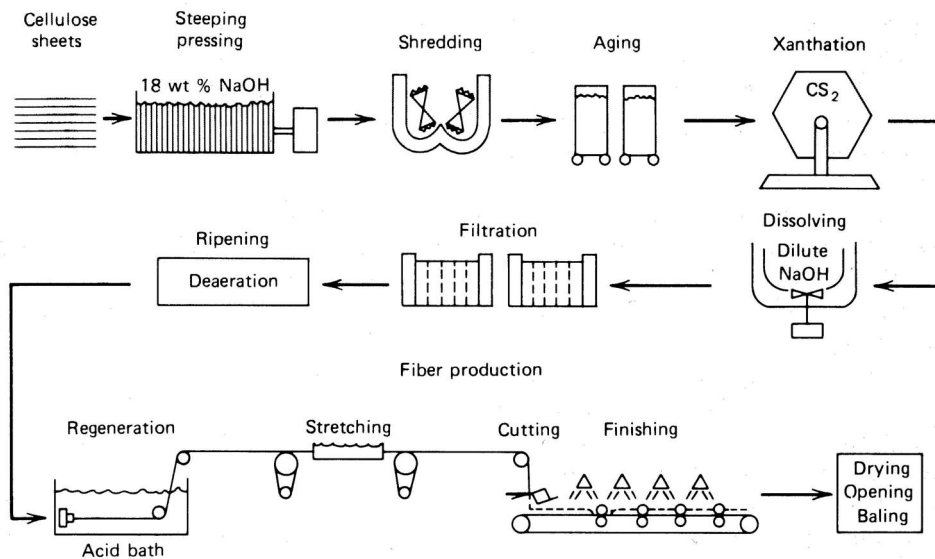


Abbildung 3-14: Schema des kommerziellen Viskoseprozesses [87].

### 3.4.2 Untersuchungen zum Einfluss von Aktivierungs- und Alkalisierungsbehandlungen auf die Xanthogenierung von Zellstoff

#### 3.4.2.1 Ziele und Untersuchungsprogramm

Während des klassischen Alkalisierungsprozesses kommt 18 – 20 %ige Natronlauge zum Einsatz. Diese hohe Konzentration der Natronlauge ist notwendig, um den Zellstoff für die nachfolgende Reaktion zugänglicher zu machen. Bedingt durch das gute Quellvermögen der konzentrierten Natronlauge werden die Kristallite der Cellulosestruktur einerseits verkleinert und andererseits aufgeweitet. So können die Reagenzien in der nachfolgenden Reaktion leichter in diese Bereiche vordringen und die Reaktion kann insgesamt homogener ablaufen. Durch die hohe Konzentration der Alkalisierlauge verbleibt ein großer Überschuss an Natriumhydroxid im System, der in der nachfolgenden Xanthogenierungsreaktion unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt. Dadurch kommt es zu einem Mehrverbrauch an Schwefelkohlenstoff oder zu Ausbeuteverlusten.

Aufgrund der gestiegenen Kosten für Natriumhydroxid entsteht ökonomisch betrachtet ein Bedarf zur Reduktion der Natriumhydroxidmenge vor der Xanthogenierung.

Eine Ansatzmöglichkeit hierfür stellt die Flüssigammoniak-Behandlung dar. Flüssiges Ammoniak ist ein gutes und schnell wirkendes Quellmittel, welches auch in die kristallinen

Bereiche der Cellulose einzudringen vermag. Wenn die kristallinen Bereiche bereits geweitet sind, lässt sich die Alkalisierung u. U. bereits mit niedrig konzentrierter Natronlauge durchführen. So kann dem System die Menge an Natronlauge zugeführt werden, die nur für die nachfolgende Reaktion notwendig ist. Um den gewünschten DS von 0.5 – 0.6 ( $\gamma$ -Werte zwischen 50 und 60) zu erhalten, sollte es ausreichend sein ein molares Verhältnis von Anhydroglucose-Einheit (AGU) in der Cellulose AGU zu NaOH = 0.5 – 1 zu haben. Dies würde einer Zusammensetzung von ungefähr 37 Gew.-% Cellulose, 4.6 - 9.3 Gew.-% NaOH und 58.4 - 53.7 Gew.-% Wasser in der Alkalicellulose entsprechen. Die durchgeführten Untersuchungen sollten Aufschluss geben, ob diese Zielvorstellungen erreichbar sind.

### **3.4.2.2 Konventionelle Zellstoffaktivierung mit anschließender NaOH-Extraktion durch Methanol**

Während des klassischen Alkalisierungsprozesses mit 18 – 20 %iger Natronlauge wird nach dem Abpressen, was schon der Entfernung eines großen Überschusses der Natronlauge dient, eine Alkalicellulose erhalten, die aus ungefähr 34 Gew.-% Cellulose, 15 Gew.-% NaOH und 51 Gew.-% Wasser besteht. Diese hohe Konzentration der Natronlauge ist notwendig, um den Zellstoff für die nachfolgende Reaktion zugänglicher zu machen. Die Natronlauge vermag einerseits die Kristallite zu verkleinern und andererseits diese durch Vordringen in die Kristallite aufzuweiten, so dass die Reagenzien in der nachfolgenden Reaktion leichter in diese Bereiche vordringen können. Allerdings bedeuten 15 Gew.-% NaOH in der Alkalicellulose einen großen Überschuss, der für die nachfolgende Xanthogenierungsreaktion nicht notwendig ist. Im Gegenteil, durch diesen Überschuss werden unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt, die den Verbrauch an Schwefelkohlenstoff fördern und damit zu Ausbeuteverlusten führen.

Aus Gründen einer besseren Wirtschaftlichkeit stellt sich die Frage, auf welche Weise und wie weit es möglich ist, die Menge an Alkali so zu verringern, dass einerseits die Reaktivität nicht verloren geht und andererseits die Alkalimenge auf das notwendige Maß gesenkt werden kann.

In vorliegender Arbeit werden Wege untersucht, die es ermöglichen die vorhandene Alkalimenge durch geeignete Spülungen vor der Xanthogenierung zu reduzieren.

Denkbar ist eine Methanolspülung der Alkalicellulose, die nach dem Abpressen erhalten wird. Methanol kann überschüssiges Natriumhydroxid/Wasser, welches nicht im Cellulose-System

gebunden ist, leicht extrahieren. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Methanol lässt es sich relativ einfach destillativ von der Natronlauge abtrennen. Sowohl Methanol als auch die Natronlauge können für weitere Alkalisierungen und Spülungen weiterverwendet werden, wenn die darin enthaltenen Hemicellulosen vor der Destillation abgetrennt werden. Das ist mit Hilfe eines Membran-Trennverfahrens möglich.

Diese Überlegungen zu der Methanolspülung basieren auf Experimenten, die am Institut für Textilforschung in Denkendorf gemacht wurden. In Arbeiten von Hermanutz [82] wurde methanolgespülte Alkalicellulose eingesetzt, um Zellstoff partiell zu acetylieren ( $DS < 1.0$ ). Diese methanolgespülte Alkalicellulose weist eine ausreichende Reaktivität auf, um die Acetylierung ohne Katalysator, d.h. nur mit dem Acetylierungsreagenz Acetanhydrid, durchzuführen.

### **Xanthogenierung von Alkalicellulose**

Für die nachfolgenden Xanthogenierungsversuche wurde der Zellstoff zunächst nach der konventionellen Methode aktiviert, d.h. die Alkalisierung erfolgte in 20 %iger Natronlauge. Danach wurde der Zellstoff gepresst und einer mehrstündigen Vorreife unterzogen.

Hierbei kamen zwei Zellstoffe zum Einsatz, der niedermolekulare Zellstoff Cellunier F (Sulfit-Zellstoff, Southern Pine) der Firma Rayonier mit einem Ausgangs-DP von ca. 480 und der höhermolekulare Zellstoff RHM (Sulfit-Zellstoff, Fichte) mit einem DP von ca. 1200. Nach 30 minütiger Alkalisierung wurde der Zellstoff abgepresst und in einem genügend großen, verschlossenen Gefäß unter Luftatmosphäre einer mehrstündigen Vorreife unterzogen. Aufgrund des niedrigen Ausgangs-DPs von Cellunier F wurde hier die Vorreife, die in erster Linie dem Abbau des Polymerisationsgrades dient, auf zwei Stunden begrenzt. Somit ist die Möglichkeit einer gleichmäßigeren Verteilung an Alkali in der Alkalicellulose gegeben, aber der DP wird nicht gravierend verringert. Bei dem höhermolekularen RHM kommt es während der 96 stündigen Vorreife neben der gleichmäßigen Verteilung des Alkalis auch zu dem gewünschten DP-Abbau. Der DP beträgt nach der Vorreife ca. 300.

Die auf diesem Wege erhaltene Alkalicellulose bildet den Ausgangsstoff für die weiteren Umsetzungen. Zuerst wurde die Xanthogenierung an dieser Alkalicellulose, vergleichbar zu dem technischen Verfahren, vorgenommen und in 4 %iger Natronlauge gelöst. Diese erhaltene Rohviskose dient zum Vergleich der zu beurteilenden Lösungen. Bei den weiteren Versuchen wurde die Alkalicellulose in verschiedenen Variationen mit Methanol gespült, um einerseits überschüssiges Natriumhydroxid zu entfernen, andererseits aber noch eine für die



weitere Umsetzung ausreichende Menge davon im System zu behalten. Die Reaktivität hinsichtlich der Xanthogenierung und das Löseverhalten wurden untersucht.

Das Ergebnis und die Beurteilung während der Xanthogenierung sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Tabelle 3-13 zeigt das Ergebnis einer Xanthogenierung von konventionell hergestellter Alkalicellulose durch Alkalisierung in 20 %iger Natronlauge anhand von zwei verschiedenen Zellstoffen.

**Tabelle 3-13: Xanthogenierung von konventionell hergestellter Alkalicellulose\***

Zellstoff und Alkalicellulose	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung
Cellunier F: Ausgangs-DP ca. 480, nach 2 h Vorreife ca. 460	orange, durchscheinende klebrige Masse, Kügelchen	klare, viskose Lösung, 5 Tage stabil
RHM: Ausgangs-DP ca. 1200, nach 96 h Vorreife ca. 380	orange, durchscheinende klebrige Masse, Kügelchen	klare, hochviskose Lösung, 4-5 Tage stabil

\* Alkalisierung mit 20 %iger NaOH, abpressen und Vorreife;

Zusammensetzung der Alkalicellulose: Cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 23.3 : 15.3 : 61.4 Gew.-%

Bei Verwendung von Zellstoff Cellunier F sowie auch RHM konnte eine klare Lösung der Rohviskose erhalten werden, die trotz des hohen Alkaliverhältnisses in der Lösung (AV = 1.3) eine Stabilität über 4 - 5 Tage aufweist. Durch ein zu hohes Alkaliverhältnis werden in der Nachreife Nebenreaktionen, wie z.B. Dithiocarbonatbildung aus dem in der Transxanthogenierung frei werdenden CS<sub>2</sub> und NaOH (s. Gl. (4) in Kap. 3.4.1.2), begünstigt. Dies führt zu einer Destabilisierung der Rohviskose.

Durch verschiedenartige Spülungen mit Methanol, NaOH-haltigem Methanol und Methanolspülung mit anschließender Suspension in niedrig konzentrierter wässriger Natronlauge soll der Natriumhydroxid-Gehalt in der Alkalicellulose vor der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff reduziert werden. Die Zielsetzung hierbei ist es, den Natriumhydroxidgehalt auf die Menge zu reduzieren, die für die Xanthogenierungsreaktion notwendig ist und den Überschuss, der während der Xanthogenierung und auch in der

Nachreife zu Konkurrenz- und Nebenreaktionen führt, zu entfernen. Bei den nachfolgenden Xanthogenierungen werden die Reaktivität sowie das Löseverhalten beurteilt.

Bei den Spülungen mit Methanol bzw. der methanolischen Natronlauge ohne Wasserzusatz wird das Methanol vor dem Zusatz von Schwefelkohlenstoff im Vakuum entfernt und die trockene bzw. leicht feuchte Alkalicellulose eingesetzt. Damit sollen Konkurrenzreaktionen von Schwefelkohlenstoff mit Methanol in Gegenwart von Alkali vermieden werden. Wird die Alkalicellulose nach der Methanolspülung noch in wässriger Natronlauge suspendiert, kann auf die Vakuumtrocknung verzichtet werden, da der Austausch Methanol  $\leftrightarrow$  Wasser bei der Suspension stattfindet. Der Zellstoff wird in diesem Fall direkt nach dem Abpressen mit Schwefelkohlenstoff versetzt.

Die Ergebnisse der Xanthogenierung nach den verschiedenen Spülbedingungen und das jeweilige molare Verhältnis von Cellulose zu Natriumhydroxid (Cell-OH : NaOH) nach der entsprechenden Spülung sind in Tabelle 3-14 aufgeführt.

Durch die Spülung mit reinem Methanol wird fast das gesamte Natriumhydroxid entfernt. Nur noch ca. 6 - 8 %, die an die Cellulose gebunden sind, verbleiben im System. Dies entspricht einem molaren Verhältnis von Cell-OH : NaOH = 1 : 0,2, was für die nachfolgende Sulfidierungs-Reaktion nicht ausreichend ist. Nach Zusatz der 4 %igen Natronlauge wird eine Fasersuspension erhalten, wobei keinerlei Umsatz zu beobachten ist.

Um den Natriumhydroxid-Gehalt der Alkalicellulose nicht so drastisch zu reduzieren, wie es bei der Verwendung von reinem Methanol der Fall ist, wurde eine methanolische Natronlauge in zwei verschiedenen Konzentrationen (4 und 10 %ig) eingesetzt.

**Tabelle 3-14: Xanthogenierung von Alkalicellulose (AC)\* nach Spülung mit Methanol bzw. NaOH-haltigem Methanol**

Art der Spülung und NaOH-Gehalt der AC	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung
- MeOH Cell-OH : NaOH = 1 : 0.2	gelb, krümelig	kein Umsatz, Fasersuspension
- 4 % NaOH/MeOH Cell-OH : NaOH = 1 : 1.9	gelborange, krümelig, klebrige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste
- 10 % NaOH/MeOH Cell-OH : NaOH = 1 : 4.0	orange, krümelig, klebrige Masse	viskose Lösung mit Gelteilchen und eingeschlossenen Faserresten
- 4 % NaOH in MeOH/H <sub>2</sub> O (9/1 Vol.-%) Cell-OH : NaOH = 1 : 1.5	gelborange, krümelig	unvollständiger Umsatz, Faserreste
- 6 % NaOH in MeOH/H <sub>2</sub> O (9/1 Vol.-%) Cell-OH : NaOH = 1 : 1.7	orange, krümelig	unvollständiger Umsatz, Faserreste
- MeOH → Suspension in 10 %iger NaOH Cell-OH : NaOH = 1 : 0.9	gelborange, krümelig, klebrige Masse	unvollständiger Umsatz mit Gelteilchen und Faserresten
- MeOH → Suspension in 10 %iger NaOH Cell-OH : NaOH = 1 : 1.5	orange, teils durchscheinende klebrige Masse, Kügelchen	viskose Lösung mit Gelteilchen

\* Ausgangsalkalicellulose: Cellunier F alkalisiert mit 20 %iger wässriger NaOH

Bereits mit der 4 %igen methanolischen Natronlauge beträgt der Alkaligehalt 4.8 % (bzgl. Cellulose), was einem molaren Verhältnis von Cell-OH : NaOH = 1 : 1.9 im Xanthogenat entspricht. Dieser NaOH-Gehalt sollte für die nachfolgende Xanthogenierungsreaktion ausreichend sein. Bei der opt. Beurteilung des Xanthogenates nach Ablauf der Reaktionszeit zeigt sich gegenüber der Spülung mit reinem Methanol eine Farbintensivierung und ein Zusammenklumpen der Masse. Beim nachfolgenden Löseversuch bleibt aber auch hier der

Hauptteil der Fasern ungelöst. Selbst bei weiterer Erhöhung des Natriumhydroxid-Gehaltes in der Spüllösung kann keine vollständige Lösung des Xanthogenates nach Zugabe der 4 %igen Natronlauge erreicht werden. Nach der Spülung mit 10 % NaOH/MeOH lag ein molares Verhältnis von Cell-OH : NaOH = 1 : 4.0 vor. Dies stellt einen enormen Überschuss dar, der selbst bei dem herkömmlichen Xanthogenierungsverfahren und nach Alkalisierung mit hochkonzentrierter Natronlauge nicht erreicht wird. In diesem Fall ist die fehlende Reaktivität für eine vollständige Lösung keinesfalls dem Mangel an Natriumhydroxid zuzuschreiben, sondern ist eher in der Abwesenheit von Wasser zu suchen.

Wasser - in geringen Mengen - ist für die Reaktion notwendig, um die Quellung und somit die Zugänglichkeit der Cellulose zu gewährleisten. Bei zu großem Wassergehalt allerdings wird die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der Diffusionsbarriere, die das Wasser für den hydrophoben Schwefelkohlenstoff darstellt, verringert.

Um wieder etwas Wasser in das System zu bringen, wurde zur Spülung der Alkalicellulose wasserhaltige methanolische Natronlauge in zwei Konzentrationen verwendet (4 bzw. 6 %). Das Verhältnis Methanol : Wasser betrug 90 : 10 (Vol.-%). In zwei weiteren Versuchen wurde die Alkalicellulose mit reinem Methanol gespült und weil dadurch dem System fast das gesamte Natriumhydroxid entzogen wird, anschließend nochmals in wässriger niedrig konzentrierter Natronlauge (6 bzw. 10 %) suspendiert und abgepresst.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Spülungen mit wasserfreier und wasserhaltiger methanolischer Natronlauge zeigt, dass trotz der Gegenwart einer geringen Menge an Wasser keine Verbesserung in der Löseeigenschaft des Xanthogenates zu beobachten ist. Das Verhältnis von Cell-OH : NaOH beträgt 1 : 1.5 bzw. 1 : 1.7, womit die Gesamtalkalimenge für nachfolgende Umsetzung ausreichend sein sollte. Allerdings wurde bei dieser Versuchsführung das Methanol vor der Xanthogenierung nicht entfernt und steht somit in Konkurrenz mit der Cellulose bei der Sulfidierung.

Um diese Konkurrenzreaktion zu unterdrücken wurde die Alkalicellulose nach der Methanolspülung in wässriger Natronlauge suspendiert und erneut abgepresst. Dabei ist anzunehmen, dass das Methanol vollständig durch verdünnte Lauge verdrängt wird. Die Bestimmung der Gesamtalkalimenge vor der Xanthogenierung ergab bei der Suspension in 6 %iger wässriger Natronlauge ein molares Verhältnis von Cell-OH : NaOH = 1 : 0.94, bzw. bei 10 %iger Natronlauge Cell-OH : NaOH 1 : 1.50. Ein Vergleich der entsprechenden Versuche in Tabelle 3-14 zeigt, dass bei gleicher Alkalimenge der Löseversuch positiver verlaufen ist. Bereits das Xanthogenat weist eine orange Farbe auf und stellt eine klebrige,

teils durchscheinende Masse dar, die sich anschließend fast nahezu vollständig auflösen lässt. Es entsteht allerdings keine homogene Lösung, sondern es sind Gelteilchen vorhanden.

Die Reaktivitätsverbesserung ist sicherlich in der Abwesenheit von Methanol zu suchen. Allerdings ist die Konzentration der nach der Methanolspülung verwendeten Natronlauge mit 10 % recht hoch. Somit stellt diese Methode keine praktikable Lösung zur Alkalireduktion vor der Xanthogenierung dar.

Bei allen Xanthogenierungsversuchen mit den verschiedenartigen Spülungen zur Reduktion der Alkalimenge, wurde niedermolekularer Zellstoff Cellunier F mit einem DP von ca. 480 angewandt und auf die Vorreife, die hauptsächlich dem DP-Abbau dient, verzichtet. Nach Abpressen der überschüssigen Natronlauge kommt es während der Reife neben den Abbaureaktionen auch noch zu einer gleichmäßigen Alkaliverteilung und zur Vervollständigung des kristallinen Umwandlungsprozesses. Im Allgemeinen sollte eine Alkalisierdauer von 30 min in 20 %iger Natronlauge ausreichend sein, so dass die Natronlauge in alle kristallinen Bereiche vordringen und die Umwandlung von Cellulose I in Na-Cellulose I vollständig ablaufen kann. Hinsichtlich des Einflusses der Vorreife wurden hier orientierende Versuche unternommen. Ausgehend von dem Xanthogenierungsversuch, bei dem die methanolgespülte Alkalicellulose vor der Xanthogenierung in 6 %iger wässriger Natronlauge suspendiert und abgepresst wurde, wurde die Dauer der Alkalisierung in 20 %iger Natronlauge vor der Methanolspülung von 30 min auf 3 h bzw. 6 h erhöht. Die Ergebnisse der Xanthogenierung nach unterschiedlicher Alkalisierungsdauer wurden in Bezug auf das Aussehen des Xanthogenates vor Zugabe der 4 %igen Natronlauge und das Aussehen der Lösung miteinander verglichen. Zusammenfassend lässt sich hierzu sagen, dass hinsichtlich des Löseverhaltens keine Verbesserung auftritt. Sowohl nach 30 minütiger als auch nach 3 bzw. 6 stündiger Alkalisierung kommt es zu keiner homogenen Lösung. In allen drei Fällen sind Gelteilchen und nicht umgesetzte Faserreste, deren Anteil aber mit Zunahme der Alkalisierdauer abnimmt, zu beobachten. Lediglich bei der opt. Beurteilung des Xanthogenates vor Zugabe der Löselauge ließen sich deutliche Unterschiede erkennen. So ist das Xanthogenat bei einer Alkalisierdauer von 30 min beispielsweise gelborange und krümelig und ab einer Alkalisierdauer von 3 h bildet es eine orange klebrige und teilweise durchscheinende Masse.

Zusammenfassend lässt sich zu allen Xanthogenierungsversuchen nach Alkalisierung in konzentrierter Natronlauge sagen, dass die Methanolspülung zwar eine Möglichkeit darstellt, überschüssiges Alkali vor der Sulfidierung zu entfernen, wobei allerdings eine kontrollierte

Einstellung des Restalkaligehaltes kaum möglich ist. Im Allgemeinen wird zuviel Alkali entfernt und es muss nach geeigneten Mitteln gesucht werden, um die für die Folgereaktion notwendige Alkalimenge wieder zuzuführen. Die Spülung mit methanolischer Natronlauge hat den Nachteil, dass sich entweder vorhandenes Methanol oder fehlendes Wasser im System negativ auf den Reaktionsumsatz auswirken.

### **3.4.2.3 Einfluss der Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Alkalisierung und Xanthogenierung**

Nachdem die Zellstoffaktivierung mit fl. Ammoniak auf die Reaktivität bei der Acetylierung wie auch bei der Carboxymethylierung einen positiven Einfluss hat, sollen hier die Auswirkungen einer solchen Voraktivierung auf die Xanthogenierung untersucht werden.

Bereits in früheren Arbeiten von Schleicher, Daniels und Philipp [88] wird berichtet, dass eine Aktivierung mit flüssigem Ammoniak und dessen vollständigem Entfernen durch trockenes Abdampfen bei Raumtemperatur vor der Alkalisierung positive Auswirkungen auf die Xanthogenierung hat. So soll die Flüssigammoniak-Behandlung eine Verschiebung des Löse- bzw. Umwandlungsintervalles zu niedrigeren NaOH-Konzentrationen bewirken. Gleichzeitig verbreitert sich das Umwandlungsintervall und die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung steigt an. Zusätzlich konnte unter bestimmten Bedingungen der maximal erreichbare Umsetzungsgrad erhöht werden.

Einem US-Patent aus dem Jahre 1916 [89] zufolge, soll eine Xanthogenierung nach Flüssigammoniak-Aktivierung sogar ganz ohne Natronlauge möglich sein.

In vorliegender Arbeit wurde zunächst der Einfluss der Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Xanthogenierung und Alkalisierung ausgehend von dem US-Patent 1,173,336 und den Experimenten von Schleicher et al. [88] untersucht werden. Für alle nachfolgenden Xanthogenierungen kam niedermolekularer Zellstoff Cellunier F (DP = 480), der in gemahlener Form vorlag, zum Einsatz.

Die ersten Experimente erfolgten in Analogie zu dem US-Patent. Hierzu wurde der Zellstoff 30 min in flüssigem Ammoniak gequollen, welches vor der Zugabe von Schwefelkohlenstoff vollständig im Vakuum entfernt wurde. Nach einer fünfstündigen Reaktionszeit wurde kaltes Wasser, wie im Patent beschrieben, bzw. gekühlte 4 %ige Natronlauge zugegeben, um eine Lösung erhalten. Das nach Beendigung der Xanthogenierung erhaltene Umsetzungsprodukt

---

war eine hellgelbe krümelige und trockene Masse. In beiden Fällen wurde nach der Zugabe von Wasser bzw. verdünnter Natronlauge eine Fasersuspension erhalten, die nicht umgesetzten Zellstoff enthielt. Das im Patent beschriebene Experiment konnte nicht nachvollzogen werden. Auch bei Verwendung von verdünnter Natronlauge zur Auflösung des Xanthogenates konnte kein Reaktionsumsatz, etwa in Form eines Viskositätsanstiegs, beobachtet werden. Um den aktivierten Zustand der Cellulose, der nach der Flüssig-ammoniak-Behandlung vorliegt, aufrechtzuerhalten, wurde der Zellstoff in einem nachfolgenden Xanthogenierungsversuch direkt nach der 30 minütigen Quellungsbehandlung im noch ammoniakfeuchten Zustand mit Schwefelkohlenstoff versetzt und die Masse verknetet. Die Xanthogenierung wurde in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt. Im Falle der Xanthogenierung wirkt das Ammoniak nicht störend, da sich kein stabiles Reaktionsprodukt zwischen Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bildet, welches den Schwefelkohlenstoff inaktiviert

Zwei weitere auf diesem Patent basierende Experimente wurden dahingehend abgewandelt, dass das Ammoniak nach der Quellbehandlung nicht mehr vollständig entfernt wurde, sondern durch trockenes Abdampfen bei Raumtemperatur auf einen Restgehalt von 10 Gew.-%  $\text{NH}_3$  bzgl. eingesetzten Zellstoffes verringert wurde. In einem Versuch wurde die Xanthogenierung nach direkter Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu diesem noch ammoniakhaltigen Zellstoff gestartet. In einem zweiten Versuch wurde der ammoniakhaltige Zellstoff mit einer geringen Menge an 8 %iger wässriger Natronlauge verknetet und dann der Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde bei allen Experimenten gekühlte 4 %ige Natronlauge zugegeben, um eine Rohviskose-Lösung zu erhalten.

Die Ergebnisse der Xanthogenierungsversuche in Anlehnung an das US-Patent sind in Tabelle 3-15 zusammengestellt.

**Tabelle 3-15: Xanthogenierung von ammoniakalisch voraktiviertem Cellunier F nach vollständiger bzw. teilweiser Entfernung des Ammoniaks**

	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung
NH <sub>3</sub> , trocken abgedampft	hellgelb, krümelige Masse	kein Umsatz
NH <sub>3</sub> -Restgehalt: 10 Gew.-%	gelb, krümelige Masse	kein Umsatz
NH <sub>3</sub> -feucht	intensiv rot, krümelige Masse	kein Umsatz
NH <sub>3</sub> -Restgehalt: 10 Gew.-%; Zugabe von 8 %iger NaOH	orange, krümelige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste

Obige Ergebnisse machen deutlich, dass eine Xanthogenierung nach Ammoniak-Aktivierung und allein in Gegenwart von NH<sub>3</sub> nicht möglich war. Auch die Zugabe einer geringen Menge niedrig konzentrierter Natronlauge vor der Xanthogenierung führte zu keiner homogenen Lösung von Rohviskose. Allerdings konnte hier eine Steigerung der Reaktivität beobachtet werden, indem nicht nur eine Fasersuspension, wie bei den voran gegangenen Versuchen erhalten wurde, sondern ein geringer Viskositätsanstieg beobachtet wurde. Dies deutet auf einen teilweisen Umsatz von Cellulose zu Cellulosexanthogenat hin. Dies zeigt, dass Natronlauge im System zugegen sein muss, um Cellulosexanthogenat zu bilden.

In Anlehnung an die oben genannten Experimente von Schleicher, Daniels und Philipp [88] wurde der Zellstoff Cellunier F vor der Xanthogenierung ebenfalls einer Flüssigammoniak-Behandlung unterworfen. Nach 30 minütiger Quellung wurde das Ammoniak zum einen durch trockenes Abdampfen bei Raumtemperatur und zum andern durch Wasserspülung entfernt. Der Zellstoff wurde anschließend in 6 %iger wässriger Natronlauge suspendiert, abgepresst und nach zweistündiger Lagerung mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Die Lagerung dient hier nicht dem DP-Abbau, wozu 6 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur nicht fähig ist, sondern der gleichmäßigen Verteilung des Alkalis in der Cellulose. Nach Ablauf der fünfstündigen Reaktionszeit wurde das erhaltene Xanthogenat optisch beurteilt und gekühlte 4 %ige Natronlaugen zur Lösung zugegeben. Nach dem Abpressen weist die Alkalicellulose folgende Zusammensetzung auf: Cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 28.6 : 4.3 : 67.1 Gew.-%.



Die opt. Beurteilung des Xanthogenates und der Lösung ist in nachfolgender Tabelle 3-16 aufgeführt.

**Tabelle 3-16: Xanthogenierung von Cellunier F nach einer Flüssig-Ammoniak-Behandlung und Entfernung des Ammoniaks durch trockenes Abdampfen bzw. Wasserwäsche ( $\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) analog Lit. [88]**

	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung
$\text{NH}_3$ , trocken abgedampft	gelb, krümelige Masse	kaum Umsatz, viele Faserreste
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	orange, krümelige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste, Gelteilchen

Das Ergebnis der Versuche von Schleicher et al. konnte nicht zufrieden stellend nachvollzogen werden.

Frühere Arbeiten von Dürsen [50] am Institut für Textil- und Faserchemie hatten gezeigt, dass die Reaktivität von Zellstoffen bzgl. der Acetylierung nach einer trockenen Ammoniakentfernung, bedingt durch die auftretende Verhornung wieder verloren geht. Durch eine  $\text{NH}_3$ -Entfernung mittels Wasserspülung und anschließendem Lösungsmitteltausch kann der reaktive Zustand aufrechterhalten werden. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde auch in Bezug auf die Xanthogenierung nach einer Flüssig-Ammoniak-Behandlung vorgenommen. Nach der Wasserspülung wurde der aktivierte Zellstoff mehrmals in 6 %iger Natronlauge suspendiert, um das Wasser gegen die verdünnte Lauge auszutauschen. In diesem Fall konnte die Reaktivität zwar etwas verbessert werden, es wurde aber dennoch keine homogene Lösung von Rohviskose erhalten (Tabelle 3-16).

Diese Ergebnisse bilden die Grundlagen für weitere Untersuchungen. Die trockene Entfernung des Ammoniaks bewirkt ein Zusammenfallen der aufgelockerten Struktur, so dass die gute Zugänglichkeit für die Reaktanden, die nach der Ammoniakaktivierung gegeben ist, wieder verloren geht. Die Wasserspülung kann zwar den Quellungszustand aufrechterhalten, es zeigt sich aber, dass dies bei Verwendung von niedrig konzentrierter Natronlauge für die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff nicht ausreichend ist. Selbst ein Restgehalt an Ammoniak in Gegenwart der zugesetzten niedrig konzentrierten Lauge lässt nur eine geringe

Zunahme der Reaktivität erkennen, wie bei den Versuchen in Analogie zum US-Patent (TabelleTabelle 3-14) zu beobachten war.

Die Reaktivität von in flüssigem Ammoniak vorgequollenem Zellstoff kann nur aufrechterhalten werden, wenn dieser noch im ammoniakfeuchten Zustand weiter umgesetzt wird. Neben einer Wasserspülung des ammoniakalisch voraktivierten Zellstoffes bietet der Einsatz von Spacern eine Möglichkeit den reaktiven Zustand nach der Ammoniakentfernung aufrecht zu erhalten. Unter Spacern versteht man Moleküle, die dem Zusammenfallen der gelockerten Struktur und somit der Verhornung entgegen wirken. Sie können mit dem flüssigen Ammoniak zugegeben werden und so in die aufgelockerten Bereiche eindringen. Sie wirken als Abstandhalter, wenn das Ammoniak nach und nach entfernt wird und der Zellstoff bleibt für die Reagenzien zugänglich.

Solch ein mögliches Spacer-Molekül ist das Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B). Es ist in flüssigem Ammoniak löslich und lässt sich daher leicht mit dem Ammoniak in den Zellstoff einbringen. Durch das hohe Molekulargewicht besteht keine Gefahr des Verdampfens bei der Ammoniakentfernung. Die Molekülgröße sollte es ermöglichen, in die gequollenen Poren einzudringen um dort das Zusammenfallen zu verhindern. So ist es anschließend möglich, dass die niedrig konzentrierte Natronlauge in diese Bereiche vordringen kann, die sie sonst aufgrund ihrer geringen Quellwirkung nicht erreichen würde.

Ein Teil des Triton B wird sicherlich bei der Alkalisierung und anschließendem Abpressen mit der Natronlauge entfernt, aber noch vorhandene Reste stören die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff nicht.

Bei den nachfolgenden Experimenten wird der Zellstoff in flüssigem Ammoniak, dem verschiedene Mengen an Triton B zugesetzt sind, gequollen. Das Ammoniak wird im N<sub>2</sub>-Strom entfernt und der trockene Zellstoff in 6 %iger Natronlauge suspendiert. Nach Abpressen und zweistündiger Lagerung wird die Xanthogenierung durchgeführt.

Nachfolgende Tabelle 3-17 zeigt die Beurteilung der Xanthogenate nach Alkalisierung in niedrig konzentrierter Natronlauge und erfolgter Voraktivierung unter Zusatz von Triton B als Spacer.

**Tabelle 3-17: Xanthogenierung nach Flüssig-Ammoniak-Behandlung und Zusatz von Triton B als Spacer in unterschiedlicher Konzentration**

Konzentration an Triton B bzgl. Cell-OH	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung
(a) 1 Gew.-% (0.6 mmol)	orange, durchscheinende klebrige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste
(b) 5 Gew.-% (3 mmol)	orange, durchscheinende klebrige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste, Gelteilchen
(c) 8 Gew.-% (5 mmol)	orange, durchscheinende klebrige Masse	klare, viskose Lösung, 3-4 Tage stabil

Die Verwendung von Triton B als Spacer ermöglicht es, den reaktiven Zustand von Zellstoff nach einer Aktivierung mit flüssigem Ammoniak auch noch nach dessen Entfernung aufrechtzuerhalten. Die Xanthogenierung nach Alkalisierung in niedrig konzentrierter Natronlauge führte zu einer stabilen und klaren Rohviskose-Lösung, wenn während der Aktivierungsphase mit dem flüssigen Ammoniak Triton B eingebracht wurde. Durch das Eindringen der Triton B-Moleküle in die Poren der gelockerten Cellulosestruktur wird das Zusammenfallen der Struktur beim Entfernen des Ammoniaks verhindert. Bei der nachfolgenden Zugabe von 6 %iger Natronlauge kann diese in die aufrecht erhaltenen, gelockerten Bereiche vordringen, die sie aufgrund ihrer nicht vorhandenen Quellwirkung sonst nicht erreichen würde. Dies ermöglicht eine homogene und nicht nur an der Oberfläche stattfindende Reaktion mit Schwefelkohlenstoff zu Cellulosexanthogenat. In Experiment (c) wurde nach Einbringen von 8 Gew.-% Triton B bezogen auf Cellulose eine klare Rohviskose-Lösung erhalten, die eine Stabilität von 3 – 4 Tagen aufwies. Molar betrachtet, handelt es sich mit 5 mmol um eine geringe Menge, die für das Aufrechterhalten des aktivierten Zustandes notwendig ist. Die eingesetzte Menge bzgl. der Masse an Zellstoff liegt mit 8 Gew.-% aber relativ hoch. Eine offene Frage bleibt, inwiefern andere quarternäre Ammoniumhydroxide, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{OH}^-$  als Spacer eingesetzt werden können. Quarternäre Ammoniumhydroxide in wässriger Lösung haben das Potential in Abhängigkeit ihrer Konzentration Cellulose zu lösen und sind auch aufgrund ihres Quellvermögens in der Diskussion als mögliche Zusatzstoffe im Holzaufschluss-Verfahren.

Um den Einsatz von Spacer-Molekülen zu umgehen und dennoch den gelockerten Verbund des gequollenen Systems auszunutzen, wurde der Zellstoff direkt nach der Ammoniakaktivierung, d.h. noch im ammoniakfeuchten Zustand mit niedrig konzentrierter Natronlauge versetzt. Wenn die Natronlauge noch in Gegenwart von flüssigem Ammoniak zum Zellstoff zugegeben wird, kann der inter- und intrakristalline Quellungszustand, hervorgerufen durch das Ammoniak, ausgenutzt werden und das Alkali kann in diese gequollenen Bereiche vordringen.

In Anlehnung an Arbeiten von Haßfurth [90] am gleichen Institut zur Alkalisierung von Zellstoffen mit Natronlauge in Gegenwart von flüssigem Ammoniak wurde der Zellstoff in folgenden Versuchen ebenfalls direkt im ammoniakfeuchten Zustand mit Natronlauge versetzt, um so die Alkalicellulose zu erhalten. Dazu wurde nach der Quellung in fl. Ammoniak eine definierte Menge wässriger Natronlauge unterschiedlicher Konzentration zum Zellstoff gegeben und die Mischung gründlich in einer Reibschale verrieben, um eine gute Durchmischung zu bewirken. Hierbei dampfte bereits eine große Menge an Ammoniak ab. Das restliche Ammoniak wurde anschließend im Vakuum entfernt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass gezielt die Menge an Natronlauge zugegeben werden kann, die für die Reaktion notwendig ist, bzw. die beim kommerziellen Prozess nach dem Abpressen im Zellstoff verbleibt. Dies bietet eine gute Möglichkeit zur Einsparung von Natriumhydroxid, da kein Überschuss an Lauge vorliegt, der abgepresst werden muss.

Da auch bei nachfolgenden Xanthogenierungsversuchen der niedermolekulare Zellstoff Cellunier F zum Einsatz kam, wurde die Reifezeit auf zwei Stunden verkürzt, um eine gleichmäßige Verteilung des Alkalis zu erreichen aber den DP nicht zu verringern. Nach fünfstündiger Reaktionszeit wurde das erhaltene Cellulosexanthogenat mit 4 %iger Natronlauge versetzt und die erhaltene Rohviskose bzgl. ihrer Faserreste bzw. Homogenität und nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur die Stabilität der erhaltenen Lösung beurteilt.

Die Zusammensetzung der auf diesem Wege erhaltenen Alkalicellulose beträgt ungefähr  $\text{Cell-OH} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 28.6 : 4.3-15.7 : 67.1-55.7$  Gew.-%. Die definiert zugegebene Menge an unterschiedlich konzentrierter Natronlauge variiert somit zwischen dem Verhältnis des notwendigen Gehaltes an Natronlauge (4.3 Gew.-%) bzw. des Gehaltes, der nach kommerziellem Abpressen erreicht wird (15.7 Gew.-%).

In folgender Tabelle 3-18 sind die Ergebnisse der Xanthogenierungen nach Zusatz definierter Mengen an verschieden konzentrierter Natronlauge zusammengefasst. Zusätzlich aufgeführt sind die jeweilige Zusammensetzung der erhaltenen Alkalicellulose (AC) mit dem Verhältnis

von Cell-OH zu NaOH zu H<sub>2</sub>O in Gew.-% und das Alkaliverhältnis (AV) in der Lösung nach Zusatz der 4 %igen Natronlauge. Das Alkaliverhältnis in der Lösung bezeichnet das Verhältnis von NaOH zu Cell-OH in molaren Mengen.

Bei diesen Ergebnissen wird deutlich, dass eine Ammoniakvorbehandlung nur bedingt Vorteile bringt. Die Verwendung von niedrig konzentrierter Natronlauge (6 und 10 %) führte zu keinem zufrieden stellenden Ergebnis. Die einzig stabile Lösung wurde unter Zusatz von 22 %iger Natronlauge erreicht. Wobei hier die Konzentration der eingesetzten Lauge mit 22 % relativ hoch ist, verglichen zu der in der Technik für die Alkalisierung verwendeten 18 - 20 %. Ebenso ist der NaOH-Gehalt (15.7 Gew.-%) in der erhaltenen Alkalicellulose vergleichbar mit dem bei herkömmlicher Prozessführung. Das Alkaliverhältnis liegt mit AV = 1.2 über den in der Technik (AV = 0.5 - 0.9) üblichen Werten

**Tabelle 3-18: Xanthogenierung von Cellunier F nach Alkalisierung im ammoniakfeuchten Zustand. Variation der Natronlaugekonzentration, Zusammensetzung der Alkalicellulose (AC) und Alkaliverhältnis (AV) der Lösung**

Konzentration der zugesetzten Lauge (Gew.-%) und Zusammensetzung der AC [Gew.-%]	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung und (AV)
- 6 % NaOH Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O = 28.6:4.3:67.1	gelb, klebrige Masse	unvollständiger Umsatz, Faserreste; AV = 0.8
- 10 % NaOH Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O = 28.6:7.1:64.3	gelb, klebrige Masse	viskose Lösung, Gelteilchen; AV = 0.9
- 18 % NaOH Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O = 28.6:12.9:58.5	gelborange, klebrige durchscheinende Masse	viskose Lösung, Gelteilchen; AV = 1.1
- 22 % NaOH Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O = 28.6:15.7:55.7	orange, klebrige durchscheinende Masse	klare viskose Lösung, 1-2 Tage stabil; AV = 1.2

Durch den hohen Gehalt an Natriumhydroxid in der Lösung wird die Stabilität aufgrund bevorzugt stattfindender Nebenreaktionen verringert. Das zu hohe Alkaliverhältnis beeinflusst den Nachreifeprozess und die hierbei stattfindende Transxanthogenierung negativ. Dies macht

sich hier möglicherweise bereits in der kurzen Stabilität der Rohviskose von nur 1 – 2 Tagen bemerkbar.

Da sich bei diesen Experimenten keine Möglichkeit zur Reduktion des NaOH-Gehaltes geboten hat, wurde in einem weiteren Versuch reines Wasser zum Erhalt der Lösung eingesetzt. Dadurch lässt sich das Alkaliverhältnis in der Rohviskose-Lösung reduzieren. Nach Alkalisierung mit 22 %iger Natronlauge in Anschluss an die Flüssig-Ammoniak-Behandlung, wo einzig eine stabile homogene Lösung erhalten werden konnte, wurde das Xanthogenat mit kaltem Wasser in Lösung gebracht. Hierbei konnte ebenfalls eine klare homogene und viskose Lösung von Rohviskose erhalten werden, die 1 – 2 Tage stabil war. Das Alkaliverhältnis in der Lösung konnte durch den Wasserzusatz auf einen Wert von  $AV = 0.6$  gesenkt werden, der somit im Rahmen der technisch üblichen Werte liegt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Verwendung von 22 %iger Natronlauge zwar keine Möglichkeit gefunden wurde, die Konzentration des Natriumhydroxids in der Alkalicellulose zu senken, um damit die Nebenreaktionen zu verringern. Aber dadurch, dass nur ein definierter Teil zugesetzt wird, wird kein Überschuss an Alkalisierungslauge benötigt. Des Weiteren entfällt die aufwendige Reinigung der Alkalisierungslauge, die vor der Weiterverwendung notwendig ist. Ein Nachteil dieser Versuchsführung ist allerdings in dem fehlenden Pressvorgang nach der Alkalisierung zu sehen. Die Alkalisierung dient nicht nur der Quellung der Zellstoffe sondern beinhaltet auch eine Reinigungsstufe. Bei deren Wegfall müssen größere Ansprüche an die Reinheit der einzusetzenden Zellstoffe gestellt werden. Eine direkte Möglichkeit zur Reduktion der Natronlaugekonzentration wurde bei obigen Versuchen nicht gefunden. Aber es bot sich die Möglichkeit zur Verwendung von reinem Wasser statt 4 %iger Natronlauge zum Herstellen der Rohviskose, was zur Einsparung an Natronlauge führt.

Mögliche Gründe, warum die Verwendung von niedrig konzentrierter Natronlauge (6 und 10 %) nicht zu gewünschtem Erfolg geführt hat, sind sicher in der experimentellen Handhabung zu suchen. Es wurde vermutet, dass durch das Verreiben in einer Reibschale die Durchmischung des aktivierten, ammoniakhaltigen Zellstoffes nicht so gleichmäßig erfolgen konnte, wie es in einem mechanischen Knetter möglich gewesen wäre und dadurch nicht alle Bereiche von der Natronlauge durchdrungen werden konnten.

Um die Möglichkeit einer besseren Durchmischung des Zellstoffes mit der Natronlauge bei vorhandener experimenteller Einrichtung zu gewährleisten, wurde der Zellstoff im

ammoniakfeuchten Zustand in 10, 8 und 6 %iger Natronlauge gründlich suspendiert, abgepresst und nach zweistündiger Vorreife der fünfstündigen Xanthogenierung unterworfen. Nach Ende der Reaktionszeit erfolgte, wie schon in den vorangegangenen Experimenten, die Zugabe von gekühlter 4 %iger Natronlauge, um das Xanthogenat zu lösen. Tabelle 3-19 zeigt die zusammengefassten Ergebnisse der optischen Beurteilungen der Xanthogenate und Lösungen sowie die entsprechenden Zusammensetzungen der Alkalicellulose und das Alkaliverhältnis in Lösung.

**Tabelle 3-19: Xanthogenierung von Cellunier F nach ammoniakalischer Voraktivierung und anschließender Suspension in wässriger, niedrig konzentrierter Natronlauge. Variation der Natronlaugenkonzentration, Zusammensetzung der Alkalicellulose (AC) und Alkaliverhältnis (AV) in Lösung**

Konzentration der zugesetzten Lauge (Gew.-%) und Zusammensetzung der AC [Gew.-%]	opt. Beurteilung des Xanthogenates	opt. Beurteilung der Lösung und AV
- 10 % Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O =28.9:7.5:63.6	orange, durchscheinende klebrige Masse	klare, viskose Lösung, 4-5 Tage stabil; AV = 0.7
- 8 % Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O =28.9:5.8:65.3	orange, durchscheinende klebrige Masse	klare, viskose Lösung, 4-5 Tage stabil; AV = 0.7
- 6 % Cell-OH:NaOH:H <sub>2</sub> O =29.5:4.2:66.3	orange, teils durchscheinende klebrige Masse	klare, viskose Lösung, 3-4 Tage stabil; AV = 0.6

Die Zusammensetzung der Alkalicellulose schwankt ein wenig aufgrund der unterschiedlichen Pressfaktoren, aber die Menge des enthaltenen Natriumhydroxids liegt zwischen 7.5 Gew.-% bei Verwendung der 10 %igen Natronlauge und 4.2 Gew.-% bei der 6 %igen Natronlauge. Das bedeutet ein molares Verhältnis von etwa 1 zu 1.2 für Cell-OH zu NaOH. Unter Verwendung von 6 %iger Natronlauge liegt dieses sogar nur bei Cell-OH : NaOH = 1 : 0.6. Das Alkaliverhältnis in Lösung beträgt in allen drei Ansätzen AV = 0.6 - 0.7. Bei allen drei Konzentrationen konnte eine klare, viskose Lösung der

Rohviskose erhalten werden, die eine Stabilität von 3 - 5 Tagen aufwies. Die Stabilität der Rohviskose über einen gewissen Zeitraum ist von Bedeutung, da sich in dieser Zeit die Nachreife anschließt, bevor es zum Verspinnen der Lösung und der Regeneration von Cellulose kommt.

Zusammenfassend lässt sich bei diesen Ergebnissen feststellen, dass eine Vorbehandlung mit flüssigem Ammoniak den Zellstoff so aktivieren kann, dass die Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge ausreichend ist, um eine klare stabile Lösung zu erhalten. Die Bedingung für eine zufrieden stellende gleichmäßige Reaktion ist die homogene Verteilung der Natronlauge im Zellstoff. Dies wird durch Zugabe von wässriger Natronlauge zu dem gequollenen, noch ammoniakfeuchten Zustand erreicht. So kann auch die gering konzentrierte Natronlauge, die eine geringe Quellwirkung hat, in die kristallinen Bereiche eindringen und diese für die Reaktanden zugänglich machen. Eine Voraussetzung für gute Durchmischung ist die Suspension des ammoniakfeuchten Zellstoffes in überschüssiger Lauge, um alle aktivierten Bereiche möglichst gleichmäßig zu erreichen. So wird dem Zusammenfallen der aufgelockerten Struktur und der Verhornung durch das Verdampfen des Ammoniaks entgegengewirkt.

Die Verwendung der Flüssigammoniak-Behandlung macht es möglich die eingesetzte Menge an Natronlauge zu reduzieren. Der Natriumhydroxid-Gehalt in der Alkalicellulose kann deutlich gesenkt werden, was die Nebenreaktionen vermindert. Das Alkaliverhältnis in Lösung liegt mit einem AV von 0.6 liegt im unteren Bereich der in der Technik üblichen Werte.

Der Vorteil dieses Verfahrens mit Suspension von ammoniakfeuchten Zellstoff in einem Überschuss an 6 %iger Natronlauge gegenüber dem Verkneten mit einer definierten Menge konzentrierter Lauge ist, dass der Einsatz von Zellstoffen mit nicht so hoher Reinheit ermöglicht wird. Beim Verkneten mit einer definiertem Menge an konzentrierter Lauge bleibt diese im System enthalten und durch den fehlenden Abpressvorgang auch die noch im Zellstoff vorhandenen Hemicellulosen. Dies erfordert den Einsatz von Zellstoffen mit hohem  $\alpha$ -Cellulosegehalt. Wenn dagegen der ammoniakgequollene Zellstoff in 6 %iger Natronlauge suspendiert wird, besteht die Möglichkeit noch vorhandene Hemicellulosen herauszulösen. Wie in Kapitel 3.2.4 untersucht, vermag niedrig konzentrierte wässrige Natronlauge Hemicellulosen aus ammoniakaktiviertem Zellstoff zu lösen. Durch die Quellung in flüssigem Ammoniak wird der Cellulose/Hemicellulosen-Verbund gelockert, so dass die zur Alkalisierung verwendete 6 %ige Natronlauge ausreicht, um Hemicellulosen aus dem Zellstoff zu entfernen.



---

Bei kühler Lagerung (4°C) und unter Sauerstoffausschluss lässt sich diese nach ammoniakalischer Voraktivierung mit 6 %iger Natronlauge hergestellte Alkalicellulose bis zu zwei Wochen ohne Reaktivitätsverluste und DP-Abbau lagern. Sie kann somit auch zu einem späteren Zeitpunkt oder an anderem Ort der Xanthogenierung unterworfen werden.

### **3.4.3 Analytische Untersuchungen zur Alkalisierung NH<sub>3</sub>-vorbehandelter Cellulose**

Nach der erfolgreichen Xanthogenierung von ammoniakalisch vorbehandeltem und in niedrig konzentrierter Natronlauge alkalisiertem Zellstoff interessieren einige Fragen bezüglich der Strukturcharakterisierung. Das ist z.B. die Frage nach den Möglichkeiten zum Abbau des Polymerisationsgrades. Die Reife in Anschluss an die Alkalisierung dient in erster Linie der Einstellung auf den für das Endprodukt gewünschten durchschnittlichen Polymerisationsgrad. Ammoniak hat keinerlei abbauende Wirkung auf Cellulose und auch 6 %ige Natronlauge ist nicht dazu in der Lage. Daher muss entweder ein Zellstoff eingesetzt werden, der schon vor der Alkalisierung auf den gewünschten DP abgebaut wurde oder es muss nach einer anderen Möglichkeit zum DP-Abbau gesucht werden. Denkbar wäre eine Behandlung der Alkalicellulose bei erhöhter Temperatur oder der Einsatz eines Oxidationsmittels.

Für den homogenen Ablauf einer Derivatisierungsreaktion und die hierfür ausreichende Reaktivität ist die Zugänglichkeit der Cellulose für die Reaktanden von großer Bedeutung. Die Zugänglichkeit wird hauptsächlich durch das Verhältnis von amorphen zu kristallinen Anteilen und die Kristallitbreite bestimmt. Die Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens zeigt recht gut die Zugänglichkeit der amorphen Bereiche, die durch interfibrilläre Quellung mit Wasser geweitet werden können.

Zur Bestimmung des kristallinen Anteils bietet die Bestimmung des Iodsorptionsvermögens eine gute Annäherung. Durch Adsorption von Iod in den amorphen Bereichen der Cellulose lässt sich der kristalline Anteil in guter Näherung abschätzen. Zur genauen Bestimmung des kristallinen bzw. amorphen Anteils der Cellulose sowie der Kristallitbreite eignet sich die Röntgenweitwinkelmessung.

Durch diese strukturellen Untersuchungen sollen Aussagen über die Veränderung in der Kristallstruktur nach den verschiedenen Alkalisierungen möglich sein und in Bezug auf die erzielten experimentellen Ergebnisse diskutiert werden.

### 3.4.3.1 Abbau des durchschnittlichen Polymerisationsgrades (DP) der Cellulose

Die Voraktivierung des Zellstoffes mit flüssigem Ammoniak führt zu keinerlei Abbau des durchschnittlichen Polymerisationsgrades. Auch nach der anschließenden Alkalisierung mit 6, 8 bzw. 10 %iger Natronlauge und Lagerung an Luft erfolgt bei Raumtemperatur kein nennenswerter DP-Abbau. Dies macht den Einsatz von Zellstoffen mit maßgeschneiderten DP für eine Xanthogenierung nach diesem Verfahren erforderlich.

Untersuchungen zu den Möglichkeiten eines DP-Abbaus wurden an höhermolekularem Zellstoff bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Die Vorbehandlung erfolgte wie oben, Quellung in flüssigem Ammoniak und Suspension in 6 %iger Natronlauge, anschließend erfolgte die Reife nach Entfernung des Ammoniaks bei Raumtemperatur, 40°C bzw. 60°C während mehrerer Stunden. Der DP wurde ermittelt und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3-20 und Tabelle 3-21 zusammengestellt.

**Tabelle 3-20: DP-Werte nach unterschiedlicher Reifedauer bei Raumtemperatur (NH<sub>3</sub> → 6 %ige NaOH)**

	<i>Ausgangs-DP</i>	<i>1 Tag</i>	<i>3 Tage</i>	<i>5 Tage</i>	<i>7 Tage</i>
Cellunier	480	450	430	420	400
RHM	1300	1020	900	800	630

**Tabelle 3-21: DP-Werte nach unterschiedlicher Reifedauer bei 40°C bzw. 60°C (NH<sub>3</sub> → 6 %ige NaOH) von Zellstoff RHM**

	<i>30 min</i>	<i>1 h</i>	<i>1.5 h</i>	<i>2 h</i>	<i>16 h</i>	<i>24 h</i>
40°C	1300	-	-	1120	-	850
60°C	1100	940	760	670 <sup>*)</sup>	350	270

<sup>\*)</sup> nach 2 h Reife bei 60°C tritt Vergilbung des Zellstoffes ein; nach 16 h ist der Zellstoff bereits deutlich braun gefärbt

Eine Temperaturerhöhung bei der Reife macht auch bei diesen Alkalisierungsbedingungen einen DP-Abbau möglich. Allerdings kommt es bei Temperierung auf 60°C bereits nach 2 h zu einer Vergilbung des Zellstoffes, was nicht erwünscht ist. Bei einer Reifetemperatur von

40°C ist die Vergilbung erst bei 16 stündiger Reifezeit zu beobachten, aber gleichzeitig ist der Effekt des DP-Abbaus nicht so ausgeprägt. Um diesen Effekt der Vergilbung bei höheren Temperaturen zu umgehen, wäre der Zusatz eines Oxidationsmittels denkbar, der hier aber nicht weiter untersucht wurde.

### 3.4.3.2 Untersuchungen zur übermolekularen Struktur

Um eine Aussage über die strukturellen Veränderungen machen zu können, die durch die verschiedenen Alkalisierungsbehandlungen hervorgerufen werden, wurden einige Zellstoffproben auf ihr Wasserrückhalte- und IodSORPTIONSVERMÖGEN hin untersucht. Zur Untersuchung kamen hierbei der Ausgangszellstoff Cellunier F, der klassisch alkalisierte Zellstoff und die beiden Proben, die nach der Flüssigammoniak-Behandlung positive Ergebnisse bei der Xanthogenierung gezeigt hatten. Das war zum einen der noch im ammoniakfeuchten Zustand in niedrig konzentrierter Lauge alkalisierte Zellstoff. Und zum anderen die Zellstoffprobe, bei der die Flüssigammoniak-Behandlung in Gegenwart von Triton B als Spacer erfolgte und das Ammoniak vor der Alkalisierung durch Abdampfen trocken entfernt wurde.

Die Zellstoffproben wurden analog den Zellstoffen behandelt, an denen die Xanthogenierungsversuche durchgeführt wurden, d.h. die Alkalisierungen wurden wie oben erwähnt durchgeführt. Im Anschluss daran wurden die Proben mit Wasser bis zur Alkalifreiheit gespült, getrocknet und auf ihr Wasserrückhaltevermögen und IodSORPTIONSVERMÖGEN hin untersucht. Nach Gl. (1) [91] steht das IodSORPTIONSVERMÖGEN im direkten Zusammenhang mit dem krist. Anteil der Cellulose:

$$\text{kristalliner Anteil [\%]} = 100 - \frac{ISV}{4.12} \quad (1)$$

Vergleichend dazu wurden von den alkalisierten Zellstoffen Röntgenweitwinkelmessungen angefertigt und der kristalline bzw. amorphe Anteil der Cellulose bestimmt.

In Tabelle 3-22 sind die ermittelten Werte für das Wasserrückhaltevermögen (WRV) und das IodSORPTIONSVERMÖGEN (ISV) der untersuchten Celluloseproben zusammengestellt. Außerdem sind die aus dem IodSORPTIONSVERMÖGEN gemäß Gl. (1) berechneten Werte der kristallinen Anteile denen, die durch Röntgendiffraktionsanalysen erhalten wurden, gegenübergestellt.

Vergleichend dazu sind die Strukturparameter des unbehandelten Zellstoffs Cellunier F mit aufgeführt.

**Tabelle 3-22: Strukturparameter von Alkalicellulose, die durch verschiedene Vorbehandlungen erhalten wurde**

Behandlung	WRV [%]	ISV [mg/g]	krist. Anteil [%] (aus ISV)	krist. Anteil [%] (aus XRD)	Kristallitbreite* [Å]
keine	49.0	44.5	89.2	71.0	44.5
20 %ige NaOH → MeOH	60.4	128.8	68.7	54.7	53.0
NH <sub>3</sub> fl. → 6%ige NaOH	63.7	400.6	2.8	0.0	-
NH <sub>3</sub> fl./Triton B → 6%ige NaOH	69.9	410.1	0.5	0.0	-

\* Durchschnittswert aller krist. Anteile; gemittelt über d(101), d(101'), d(002)

Die Werte für das Wasserrückhaltevermögen zeigen deutlich, dass die Zugänglichkeit des Zellstoffes durch eine Alkalisierungsbearbeitung zunimmt. So ließ sich das WRV des unbehandelten Zellstoffes von 49 % durch die verschiedenen Alkalisierungen auf über 60 % erhöhen. Ein hohes Quellvermögen alleine ist zwar nicht für gute Reaktivität verantwortlich, aber dennoch bedeutet ein großer Quellwert gute Zugänglichkeit für Reaktanden, was für eine gleichmäßig verlaufende Reaktion wichtig ist. Auch das Iodsorptionsvermögen des Zellstoffes lässt sich durch Alkalisierung vergrößern. Durch das ISV wird die Menge an Iod bestimmt, die der Zellstoff zu adsorbieren in der Lage ist. Durch die Größe der Iodmoleküle ist deren Adsorption auf die amorphen Bereiche der Cellulose beschränkt. Daher ist das ISV als ein Maß für den amorphen bzw. kristallinen Anteil der Cellulose. Der Vergleich mit den aus Röntgenweitwinkelmessungen errechneten kristallinen Anteilen zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Die Alkalisierung in 20 %iger Natronlauge bewirkt die Verringerung des krist. Anteils von 71 % auf 55 %, wohingegen die Kristallitbreite von 44 Å auf 53 Å zunimmt. Wird dagegen zur Alkalisierung 6 %ige Natronlauge im Anschluss an eine Flüssigammoniak-Behandlung verwendet, zeigt sich, dass in beiden Fällen (Alkalisierung im ammoniakfeuchten Zustand bzw. nach Zusatz eines Spacers und NH<sub>3</sub>-Entfernung) der Ordnungsgrad so weit verringert werden konnte, dass vollständig amorphe Cellulose vorlag.

In den folgenden Abbildungen 3-15 bis 3-18 sind die Profilanalysen der Röntgendiffraktogramme zu sehen.

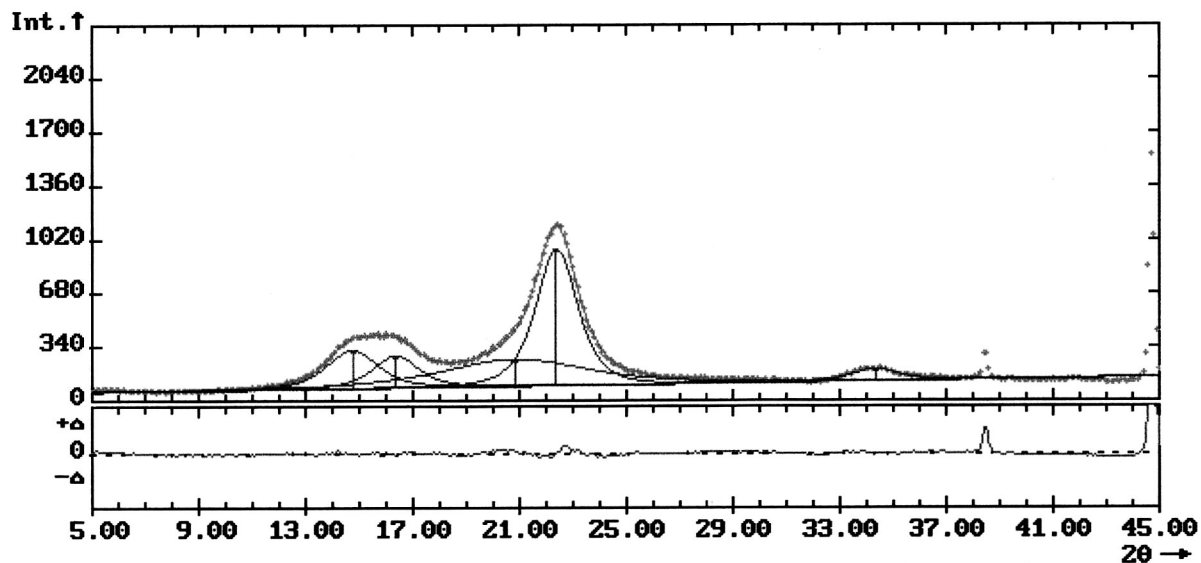


Abbildung 3-15: Profilanalyse des Röntgendiffraktogramms von Zellstoff Cellunier F, unbehandelt.

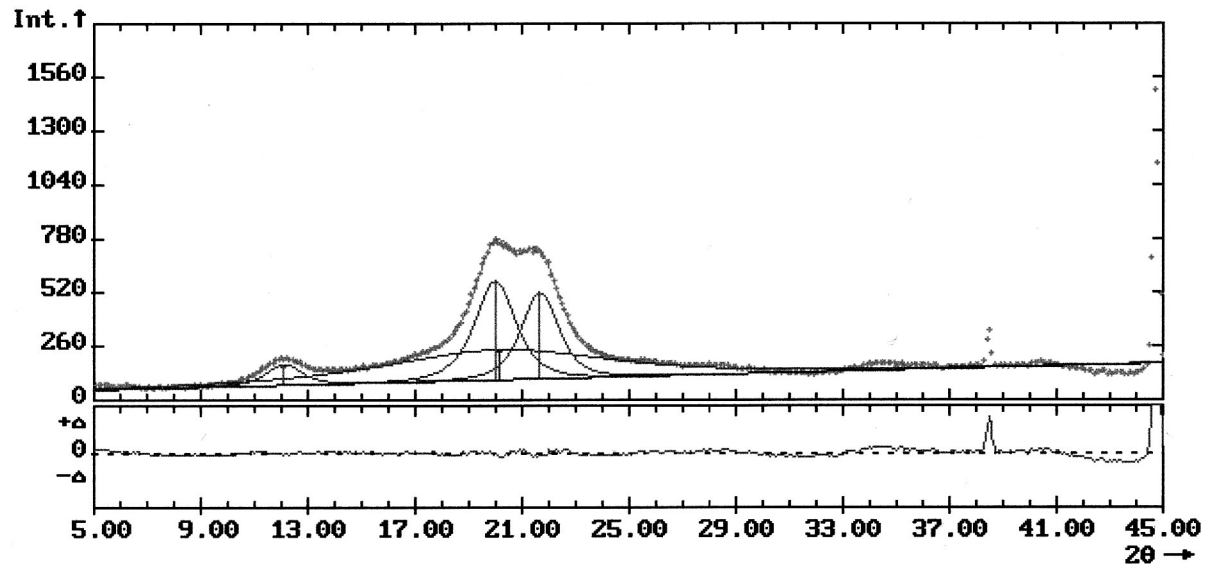


Abbildung 3-16: Profilanalyse des Röntgendiffraktogramms von Zellstoff Cellunier F, alkalisiert in 20 %iger NaOH (20 % NaOH → MeOH → H<sub>2</sub>O).

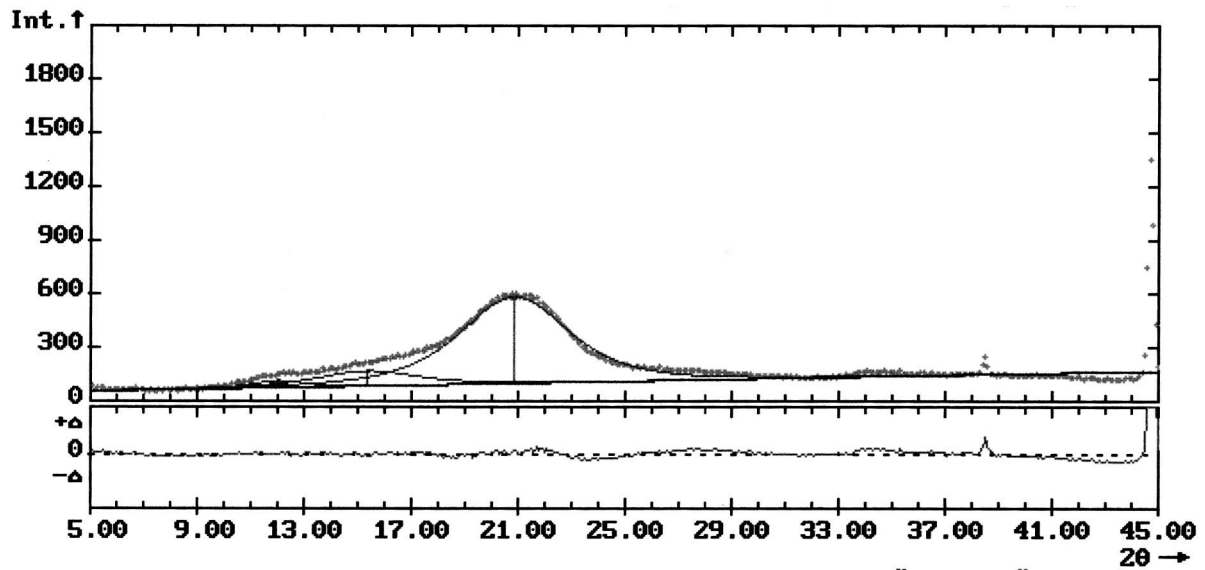


Abbildung 3-17: Profilanalyse des Röntgendiffraktogramms von Zellstoff Cellunier F; alkalisiert in 6 %iger NaOH nach Flüssigammoniak-Behandlung (fl.  $\text{NH}_3 \rightarrow 6\% \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ )

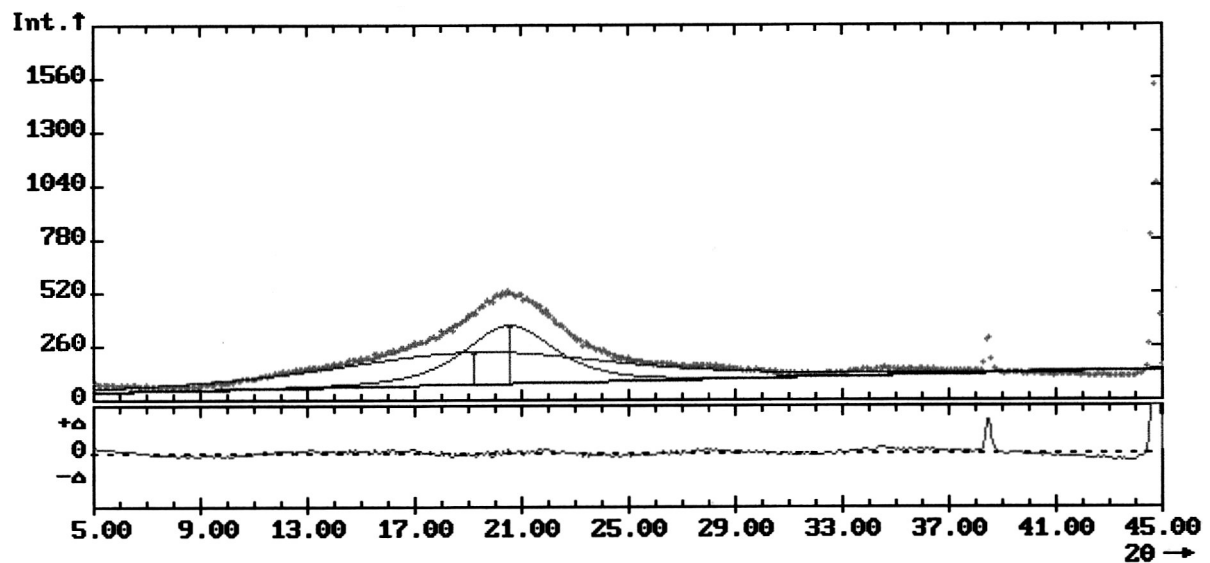


Abbildung 3-18: Profilanalyse des Röntgendiffraktogramms von Zellstoff Cellunier F; nach Flüssigammoniak-Behandlung mit Zusatz von 8 Gew.-% Triton B (fl.  $\text{NH}_3/\text{Triton B} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow \rightarrow 6\% \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ).

Bei Betrachtung der Aufnahmen in den Abbildung 3-15 und Abbildung 3-16 zeigt sich, dass die Alkalisierung in 20 %iger Natronlauge zur vollständigen Umwandlung der im Ausgangszellstoff vorhandenen Cellulose I-Struktur in die Cellulose II-Struktur geführt hat. Der Ordnungsgrad konnte dabei gesenkt werden.

---

Nach den Alkalisierungen in 6 %iger Natronlauge im Anschluss an eine Flüssigammoniak-Aktivierung (Abbildung 3-17 und Abbildung 3-18) zeigt die Röntgenweitwinkelmessung kaum noch eine Gitterstruktur, die Cellulose ist nahezu röntgenamorph. Die kleinen kristallinen Anteile, die noch vorhanden sind, weisen eine gestörte Struktur des Cellulose II-Gitters auf. Dieser geringe kristalline Anteil wird vom Auswertungsprogramm nicht erfasst, weshalb der kristalline Anteil mit 0 % angegeben wird. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit dem aus Iodsorptionsmessungen berechneten kristallinen Anteil (2.8 %). Analog verhält es sich, wenn dem flüssigen Ammoniak Triton B zugesetzt wurde und das Ammoniak vor der Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge trocken entfernt wurde. Diese Behandlung führt ebenfalls zu einer nahezu vollständig amorphen Cellulose.

## 4 Zusammenfassung

Bedingt durch die langsame Verknappung der fossilen Rohstoffe auf der Erde besteht ein großes Interesse daran, die heute viel genutzten polymeren Stoffe auf Erdölbasis durch natürlich nachwachsende Rohstoffe zu ergänzen. Cellulose bietet hierfür eine gute Alternative. Cellulose ist der wichtigste Bestandteil pflanzlicher Zellwände und entsteht jährlich in der enormen Menge von  $10^{11}$  t. Durch Aufschlussprozesse wird die Cellulose aus Holz und Einjahrespflanzen gewonnen.

Aus ökologischen Gründen und wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit, insbesondere der Zellstofffabriken in Deutschland, besteht ein verstärktes Interesse an der Entwicklung neuer umweltfreundlicher und effektiver Holzaufschlussmethoden zur Gewinnung von Chemiezellstoffen. Eines dieser neuen Verfahren zur Gewinnung von Zellstoffen aus Holz ist das Alkanolamin-Verfahren, das von der Rhodia Acetow GmbH entwickelt wurde. Es ist gleichermaßen für Laub- und Nadelhölzer anwendbar. Das Delignifizierungsmittel, Monoethanolamin, wirkt sowohl auf Cellulose als auch auf die im Holz enthaltenen Hemicellulosen schonend und bewirkt keinerlei Abbau. Das herausgelöste Lignin kann quantitativ gewonnen werden. Damit besteht die Möglichkeit, alle Holzbestandteile einer weiteren Verwendung zuzuführen. Die erhaltenen Zellstoffe weisen nach dem Aufschluss einen niedrigen Lignin-Restgehalt auf und lassen sich leicht chlorfrei bleichen. Die Einsatzmöglichkeit als Chemiezellstoff ist an einige Reinheitskriterien gebunden, wobei es sich dabei in erster Linie um einen hohen  $\alpha$ -Cellulosegehalt und niedrige Anteile an Hemicellulosen handelt.

In dieser Arbeit wurden zunächst Möglichkeiten der Extraktion von Hemicellulosen aus Monoethanolamin-Zellstoffen unter besonderer Berücksichtigung von flüssigem Ammoniak untersucht, um sie für den Einsatz als Chemiezellstoff tauglich zu machen. Als Extraktionsmittel kamen hierbei konzentrierte (10 und 18 %ige) und verdünnte (2 %ige) Natronlauge zum Einsatz. Konzentrierte Natronlauge besitzt eine hohe Quellwirkung auf Zellstoff und ist in der Lage den Faserverbund von Cellulose und Hemicellulosen zu lockern, um so die Extraktion zu erleichtern. Verdünnter Natronlauge fehlt diese Quellwirkung und deshalb wurde der Zellstoff vor der Extraktion in 2 %iger Natronlauge mit flüssigem Ammoniak behandelt. Flüssiges Ammoniak, das ein ausgezeichnetes Quellmittel für Cellulose darstellt, soll die fehlende Quellwirkung der verd. Natronlauge ausgleichen und den Faserbund lockern und damit die Extraktion der Hemicellulosen erleichtern. Bei den



untersuchten Zellstoffen handelte es sich um Fichten- und Buchen-Monoethanolamin-Zellstoffe, die zuvor schwach sauer vorhydrolysiert wurden, um bereits einen Teil der Hemicellulosen abzubauen und zu extrahieren. Der Fichten-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff lag getrocknet vor und wies mit einer Kappa-Zahl von ca. 80 einen relativ hohen Restlignin-Gehalt auf. Der  $\alpha$ -Cellulosegehalt lag bei 61.3 %, der Anteil an Xylose bei 6.6 % und der von Mannose bei 16.0 %. Ferner lagen noch geringe Anteile Arabinose (3.0 %) und Galactose (1.3 %) vor. Die Extraktion mit 2 %iger Natronlauge im direkten Anschluss an die Flüssigammoniak-Behandlung brachte keinen großen Erfolg. Der  $\alpha$ -Cellulosegehalt konnte nicht erhöht und die Hemicelluloseanteile nur geringfügig verringert werden. Die Extraktionssequenz zeigte kaum Auswirkungen auf den Mannosegehalt, der nach der Extraktion bei 15.1 % lag und eine geringe auf Xylose, die auf 4.5 % reduziert werden konnte. In diesem Fall ist die schlechte Extrahierbarkeit sicher auf den hohen Restanteil an Lignin zurückzuführen, dass eine verklebende Wirkung auf Cellulose und Hemicellulosen besitzt.

Die Extraktion von Buchen-Vorhydrolyse-Monoethanolamin-Zellstoff erfolgte in einer Kaltkaliextraktion mit konz. Natronlauge und der Extraktionssequenz fl.  $\text{NH}_3 \rightarrow$  2 %ige NaOH bei 65°C. Der Ausgangszellstoff lag ebenfalls getrocknet vor und besaß einen  $\alpha$ -Cellulosegehalt von 90.7 %, einen Xylose-Anteil von 8.2 % und einen Mannosegehalt von 1.1 %. Der höhere Xylose- und niedrigere Mannosegehalt im Vergleich zu dem Fichten-VH-MEA-Zellstoff ist durch die Ausgangszusammensetzung der Hölzer bedingt. Bei diesem Zellstoff konnte durch Extraktion ein recht reiner Zellstoff erhalten werden, der mit  $\alpha$ -Cellulosegehalten zwischen 96.0 und 97.4 % den Anforderungen eines Chemiezellstoffes ( $\alpha$ -Cellulosegehalt  $> 95$  %) entsprechen würde. Der Restxyloseanteil lag bei 2.8 %. Auch ein Buchensulfit-Papierzellstoff, der eine Ausgangszusammensetzung von 86.6 % Glucose, 11.5 % Xylose und 1.9 % Mannose hatte und ein gebleichter Buchen-VH-MEA-Zellstoff mit 93.2 % Glucose, 5.9 % Xylose und 1.0 % Mannose ließen sich durch die Extraktionssequenz  $\text{NH}_3 \rightarrow$  2 %ige NaOH sehr gut reinigen. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Wirkung von flüssigem Ammoniak positiv auf die Extraktion von Hemicellulosen aus Zellstoffen zu bewerten ist. Durch eine vorangeschaltete Flüssigammoniak-Behandlung kann die Konzentration der extrahierenden Natronlauge von 10 % auf 2 % gesenkt und eine genügend hohe Reinheit für Chemiezellstoffe erreicht werden.

Um den Einsatz von Flüssigammoniak zu umgehen, wurde initialfeuchter Buchen-VH-MEA-Zellstoff mit verd. NaOH (2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff) extrahiert. Die geringe NaOH-Konzentration hätte zusätzlich den Vorteil, dass sie nicht gereinigt und zurückgewonnen

werden muss, sondern verworfen werden kann. Die Extraktionen führten aber nicht zu erwünschtem Ziel.

Eine wichtige Frage, die im Anschluss an die Extraktionen untersucht wurde, war die Frage nach der Reaktivität der gereinigten Zellstoffe in Bezug auf eine Acetylierung. Hemicellulosen wirken störend bei der Acetylierung. Mannane, die schneller acetyliert werden als Cellulose sind zum einen in Essigsäure nicht löslich und führen zur Gelteilchenbildung, die außerdem die Filtriereigenschaften der Acetatlösung verschlechtert, und zum anderen behindern sie durch Auffällung auf die Cellulosefibrillen deren Acetylierung. Xylane bewirken eine Vergilbung der Acetatlösung und des gewonnenen Endproduktes. Die Vergilbung wird durch Umwandlung des Hexenuronoxylans, welches im Alkalischen aus 4-O-Methylglucuronoxylan gebildet wird, in Furanderivate, die im Säuren zur Polymerisation neigen, hervorgerufen. Deshalb ist die Entfernung von Xylan und Mannan vor der Acetylierung notwendig.

Die extrahierten Zellstoffe wurden einer Laboracetylierung unter Schwefelsäure-Katalyse unterzogen. Es handelte sich hier um die Acetylierung des gebleichten Buchen-VH-MEA-Zellstoffes, die im Ausgangszustand und nach verschiedenen Extraktionen, jeweils im initialfeuchten Zustand nach erfolgtem Lösemitteltausch und im zuvor getrockneten Zustand, durchgeführt wurde. Zu den Acetylierungen lässt sich sagen, dass die Entfernung der Hemicellulosen durchaus als positiv zu bewerten ist. Der Ausgangszellstoff lässt sich im initialfeuchten als auch im getrockneten Zustand faserfrei zum Cellulosetriacetat acetylieren, allerdings war die erhaltene Lösung trüb und wies Gelteilchen auf. Der Reaktionsverlauf war in beiden Fällen in etwa gleich, die faserfreie Lösung wurde nach 13 min im initialfeuchten Zustand bzw. nach 15 min im getrockneten Zustand erhalten. Nach 120 min bzw. 135 war der Kettenabbau so weit voran geschritten, dass die Zielviskosität erreicht war. Die extrahierten Zellstoffe zeigten aus dem initialfeuchten Zustand eine rasche und homogene Reaktion zum faser- und gelteilchenfreien Cellulosetriacetat, die innerhalb 10 – 12 min nach der Kaltalkaliextraktion bzw. nach ca. 30 min nach der Extraktionssequenz fl.  $\text{NH}_3 \rightarrow 2\%$ ige NaOH (65°C) erhalten werden konnte. Auffällig hierbei ist, dass die Klarlöslichkeit und das Erreichen der Zielviskosität in etwa zum gleichen Zeitpunkt auftraten, was dafür spricht, dass die Zugänglichkeit der Cellulosefibrillen nach Entfernen der Hemicellulosen nicht mehr blockiert war und der Kettenabbau nicht behindert wurde. Hat die Acetylierung des initialfeuchten und getrockneten Ausgangszellstoffes keine nennenswerten Unterschiede gezeigt, so war bei den extrahierten Zellstoffen ein enormer Rückgang der Reaktivität zu bemerken. Die extrahierten Zellstoffe konnten aus dem getrockneten Zustand nicht mehr

acetyliert werden. Das spricht für eine Spacerwirkung der Hemicellulosen, die eingebettet zwischen Cellulosefibrillen, eine bessere Zugänglichkeit ermöglichen, was sich auch in dem höheren Essigsäurerückhaltevermögen zeigt. Nach Entfernung der Hemicellulosen fällt die gelockerte Struktur infolge des Trocknungsprozesses zusammen und bildet Wasserstoffbrücken zwischen den Cellulosemolekülen aus, die zur Verhornung führen. Diese konnte durch die Vorbehandlung mit Essigsäure vor der Acetylierung nicht wieder rückgängig gemacht werden.

Eine andere Aufgabenstellung dieser Arbeit betraf die Direktacetylierung von Zellstoffen zum acetonlöslichen Cellulose-2.5-acetat. Die Herstellung von Celluloseacetat ist ein zweistufiger Prozess, in dem erst das vollständig acetylierte Triacetat erhalten wird, welches durch eine anschließende partielle Hydrolyse in das Cellulose-2.5-acetat umgewandelt wird. Hier geht es um den Einsatz eines genügend aber nicht zu reaktiven Zellstoffes, der es ermöglicht, die Reaktion in einem Schritt durchzuführen, aber auch die Möglichkeit zulässt, den Punkt der partiellen Acetylierung zu erkennen und die Reaktion zu stoppen. Zum Einsatz kam ein Zellstoff, der vorher aktiviert und schon partiell acetyliert ( $DS < 1$ ) worden war. Das niedrig substituierte Celluloseacetat wurde ohne Katalysatorzusatz direkt in Acetanhydrid hergestellt. Die Aktivierung des Zellstoffes wurde durch Quellung in flüssigem Ammoniak und anschließender Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge vorgenommen. Überschüssiges NaOH wurde dann vor der Acetylierung durch Methanolspülung entfernt. Das niedrig substituierte Celluloseacetat kam getrocknet zum Einsatz. Die Acetylierung fand in Gegenwart von 10 Gew.-% Titansalz-Katalysator in einem siedenden Essigsäure/Acetanhydrid-System statt. Nach ca. 4 h konnte eine faserfreie Lösung von Cellulose-2.5-acetat erhalten werden. Die 20 %ige Lösung in Aceton wies allerdings Gelpartikel auf, was auf eine nicht gleichmäßig erfolgte Substitution hindeutet. Vergleichend dazu konnte bei unaktiviertem Zellstoff keine faserfreie Lösung erhalten werden. Bei dem aktiviertem Zellstoff, der nach einer Flüssig-Ammoniak-Behandlung, Wasserspülung und Lösemitteltausch initialfeucht zum Einsatz kam, wurde in ungefähr der gleichen Zeit ebenfalls eine faserfreie Cellulose-2.5-acetat-Lösung erhalten, die ebenfalls nach Lösung in Aceton Gelpartikel aufwies. Der Vorteil des Einsatzes von niedrig substituiertem Zellstoff liegt darin, dass er lagerfähig und trocken einsetzbar ist. Der initialfeuchte ammoniakaktivierte Zellstoff muss vor der Reaktion hergestellt werden und erfordert den aufwendigen Schritt des Austausches von Wasser gegen Essigsäure. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der Einsatz einer großen Menge an Katalysator, die 10 Gew.-% bzgl. Zellstoff betrug. Eine offene Frage bleibt, inwiefern sich die Substituentenverteilung durch

---

Variation der Umsetzungsreaktion und/oder Einsatz anders aktivierter Zellstoffe beeinflussen lässt.

Ein weiterer Punkt der Untersuchungen betraf die Anwendbarkeit einer Aktivierung mit flüssigem Ammoniak auf die Xanthogenierung von Zellstoffen. Über 60 % der Chemiezellstoffe werden heute zur Herstellung von Viskosefasern, der weitaus wichtigsten Klasse der cellulosischen Chemiefasern verwendet. Beim Viskoseprozess wird Cellulose intermediär zum Xanthogenat umgesetzt, aus dem im Nassspinnprozess Cellulosefäden regeneriert werden. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist es wünschenswert, bei der Cellulosexanthogenat-Herstellung die üblicherweise benötigte hohe NaOH-Menge zu reduzieren. Damit lassen sich auch Nebenreaktionen bei der Xanthogenierung verringern und somit der zugesetzte Schwefelkohlenstoff effizienter nutzen. Bei der Herstellung von Alkalicellulose nach klassischen Alkalisierung von Zellstoff in 18 - 20 %iger Natronlauge verbleibt ein großer Anteil an NaOH im Zellstoff, der für die Derivatisierung mit Schwefelkohlenstoff nicht benötigt wird, aber während der Xanthogenierung zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann, die zusätzlich Schwefelkohlenstoff verbrauchen. Außerdem hat ein zu hoher Gehalt an Natriumhydroxid negative Auswirkungen auf die Stabilität der Rohviskose-Lösung. Einerseits besteht die Möglichkeit zur Reduktion der Natriumhydroxidmenge in der Alkalicellulose vor der Xanthogenierung durch eine geeignete Spülung oder andererseits bereits bei der Herstellung von Alkalicellulose, indem hierzu verdünnte Natronlauge verwendet wird. Zur Spülung ist Methanol gut geeignet, da es sich aufgrund seines niedrigen Siedepunktes leicht destillativ abtrennen und wieder verwenden lässt. Die in dieser Arbeit angewandten Spülmethode zur Verringerung des NaOH-Gehaltes vor der Xanthogenierung führten nicht zum Erfolg. Daher wurde der andere Weg gewählt und die Alkalisierung in verd. wässriger Natronlauge (6 %) im Anschluss an eine Quellung in flüssigem Ammoniak vorgenommen. Die klassisch eingesetzte 20 %ige Natronlauge bewirkt nicht nur eine interkristalline sondern auch eine intrakristalline Quellung, die die Zugänglichkeit der Cellulose für Reaktanden sowohl in den ungeordneten als auch geordneten Bereichen ermöglicht. Durch die intrakristalline Quellung wird der Ordnungszustand der Cellulose erniedrigt, was für eine gleichmäßige Reaktion von Vorteil ist. 6 %ige Natronlauge kann nur eine interkristalline Quellung bewirken und hat daher keinerlei Einfluss auf die Veränderung des Kristallgitters oder auf die Verringerung des Ordnungszustandes. Flüssiges Ammoniak hingegen ist ein gutes Quellmittel, welches ebenfalls die kristallinen Bereiche der Cellulose erreicht und den Ordnungsgrad beeinflussen

kann. Die Alkalisierung mit 6 %iger NaOH erfolgte dann direkt im ammoniakfeuchten Zustand. Durch die Kombination einer Flüssigammoniak-Behandlung mit der Alkalisierung in verdünnter Natronlauge, wird der 6 %igen Natronlauge das Eindringen in die gequollenen kristallinen Bereiche ermöglicht. Röntgendiffraktionsanalysen an den alkalisierten Zellstoffen zeigten, dass die Alkalisierung mit verdünnter Natronlauge im ammoniakfeuchten Zustand zu einem vollständigen Abbau des nativen Cellulose I-Gitters führt und weitgehend amorphe Cellulose mit geringem Anteil an Cellulose II vorliegt. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn dem flüssigen Ammoniak als Spacersubstanz Benzyltrimethylammoniumhydroxid zugesetzt und das Ammoniak vor der Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge vollständig trocken entfernt wurde. Der Zusatz von Spacern kann dem Zusammenfallen der gelockerten Struktur entgegenwirken. Durch Behandlung mit 6 %iger Natronlauge wird auch hier eine vollständig amorphe Cellulose erhalten. Bei einer Alkalisierung in 20 %iger Natronlauge wird das Cellulosegitter von Cellulose I in Cellulose II umgewandelt, wobei der Ordnungszustand der Cellulose allerdings nur von 71 % im Ausgangszustand auf ca. 55 % nach der Alkalibehandlung verringert wird.

Die anschließenden Xanthogenierungsversuche ergaben, dass die Alkalisierung in verdünnter Natronlauge im Anschluss an eine Flüssig-Ammoniak-Behandlung zu einer faserfreien und homogenen Rohviskoselösung mit einer Stabilität von 3 – 4 Tage führt. Durch die Alkalisierung mit 6 %iger Natronlauge im ammoniakfeuchten Zustand ließ sich der NaOH-Gehalt in der Alkalicellulose gegenüber dem von technischer Alkalicellulose deutlich senken. Hier wurde eine Zusammensetzung von Cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 29.5 : 4.2 : 66.3 Gew.-% und einem Gesamtalkaliverhältnis von NaOH : Cell-OH von 0.6 erhalten. Demgegenüber stehen die Werte des kommerziellen Viskoseprozesses mit der Alkalisierung konzentrierter Natronlauge mit einem Gesamtalkaliverhältnis von 0.5 – 0.9 und der Zusammensetzung von ungefähr Cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 34 : 15 : 51 Gew.-%. Das Alkaliverhältnis der Rohviskoselösung liegt somit am unteren Bereich des technisch üblichen Intervalls. Der NaOH-Gehalt der Alkalicellulose vor der Xanthogenierung konnte deutlich reduziert werden. Durch ein effektiveres Pressverfahren, als hier im Labormaßstab angewandt, ließe sich der Wassergehalt sicher ebenfalls noch reduzieren, was eine geringere Diffusionsbarriere für das Xanthogenierungsreagenz darstellen würde.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Behandlung mit flüssigem Ammoniak eine gute Möglichkeit darstellt, den Zellstoff für eine ausreichende Reaktivität für die Alkalisierung in verdünnter Natronlauge und die anschließende Xanthogenierung hinreichend zu aktivieren. Dadurch lässt sich Natriumhydroxid einsparen und als Folge davon können die

Nebenreaktionen während der Xanthogenierung und auch bei der Nachreife verringert werden. Allerdings ist der DP-Abbau des Zellstoffes in einem Reifeprozess nach der Ammoniak-Aktivierung und Alkalisierung in verdünnter Natronlauge nicht möglich. Das bedeutet, dass der für die Xanthogenierung optimale DP bereits vorher eingestellt werden muss, was während oder im Anschluss an die Zellstoffgewinnung erfolgen kann. Eine andere denkbare Möglichkeit zum Abbau des Polymerisationsgrades ist der Einsatz von Oxidationsmitteln, die der Alkalicellulose zugesetzt werden.

---

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Zellstoffe

Für die Untersuchungen kamen der Zellstoff RHM der Firma Rayonier, der nach dem Sulfit-Verfahren aus Hemlocktanne gewonnen wurde, der Zellstoff Cellunier F, ein gemahlener Fichtensulfit-Zellstoff der Firma Rayonier, ein Buchensulfit-Papierzellstoff, von der Rhodia Acetow GmbH zur Verfügung gestellt, und die verschiedenen ungebleichten Vorhydrolyse-Monoethanolamin (VH-MEA)-Zellstoffe aus Buchen- und Fichtenholz der Rhodia Acetow GmbH, zum Einsatz. Die Zellstoffe RHM, Cellunier F, welcher ebenfalls von der Rhodia Acetow GmbH zur Verfügung gestellt wurde, und der Papierzellstoff lagen im getrockneten Zustand vor. Von den Buchen-VH-MEA-Zellstoffen lagen Rhocell III, IV und V im kochfeuchten Zustand, der Buchen- und Fichten-VH-MEA-Zellstoff im getrockneten Zustand vor. Der Buchen-VH-MEA-Zellstoff Rhocell III lag zusätzlich noch in gebleichter Form vor.

### 5.2 Charakterisierung von Zellstoffen

#### 5.2.1 Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades

Der Durchschnittspolymerisationsgrad der eingesetzten Zellstoffe wurde aus den Grenzviskositäten nach der Vorschrift DIN 54 270 Teil 4 (Nitratverfahren) bestimmt [92].

Dazu wurden ca. 100 mg des lufttrockenen Zellstoffs in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit 20 ml eisgekühlter Nitriersäure übergossen und unter gelegentlichem Umschütteln 2 h bei Raumtemperatur nitriert. Anschließend wurde der Zellstoff abgesaugt (Glasfildertiegel) und in ca. 300 ml eisgekühltem Wasser 1 min kräftig gerührt. Nach ca. 5 minütigem Spülen in kaltem Wasser wurde die Probe zweimal je 30 min in 300 ml kaltes Wasser und 1 h in 30 ml Methanol gelegt. Der nitrierte Zellstoff wurde an Luft getrocknet.

Von der getrockneten Probe wurden ca. 20 mg in 100 ml Aceton unter Schütteln gelöst und die Durchflusszeit  $t$  der Lösung nach Temperierung auf  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$  im Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Die Durchflusszeit  $t_0$  des reinen Acetons wurde auf die gleiche Weise bestimmt.

Die Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  errechnet sich aus der Schulz-Blaschke-Gleichung nach:

$$[\eta] = \frac{(\eta_{\text{rel}} - 1) / c}{1 + k_{\eta}(\eta_{\text{rel}} - 1)}$$

mit  $\eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0}$

$$k_{\eta} = 0.315$$

$c$  = Konzentration in g/ml

Daraus ergibt sich der Durchschnittspolymerisationsgrad DP zu:

$$DP = [\eta] * 0.909$$

### 5.2.2 Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens

Das Wasserrückhaltevermögen wurde nach der Vorschrift DIN 53 814 bestimmt und dient zur Ermittlung der von Fasern aufgenommenen bzw. festgehaltenen Wassermenge nach Quellung [93]. Dazu wurden ca. 500 mg Zellstoff in 50 ml netzmittelhaltigem Wasser (Nekal BX  $c = 1\text{g/l}$ ) suspendiert, nach einer Quellzeit von 2 h in ein Schleudergefäß überführt und 20 min bei einer Drehzahl von 3900 U/min zentrifugiert. Anschließend wurde das Schleudergefäß ausgewogen, um das Feuchtgewicht  $m_f$  des Zellstoffes und nach Trocknung im Trockenschrank bei 105°C (12 h) das Trockengewicht  $m_t$  zu bestimmen.

Das Wasserrückhaltevermögen in % berechnet sich nach der Formel:

$$WRV = \frac{mf - mt}{mt} * 100$$

Die Bestimmung des Essigsäurerückhaltevermögens ERV von Zellstoffen erfolgte in analoger Vorgehensweise, hier wurde zur Quellung der Zellstoffprobe konz. Essigsäure verwendet.



### 5.2.3 Bestimmung des Iodisorptionsvermögens

Zur Bestimmung des Iodisorptionsvermögens wurden ca. 0.3 g Zellstoff (lutro) in einen 200 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Nach Zugabe von ca. 2 ml der 0.6n I<sub>2</sub>/KI-Lösung (5 g I<sub>2</sub> + 40 g KI/50 ml dest. H<sub>2</sub>O), die exakte Menge wurde gravimetrisch bestimmt, wurde der Zellstoff mit Hilfe eines Glasstabes mit der Lösung vermengt. Anschließend wurden 100 ml gesättigte Natriumsulfat-Lösung (200 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserfrei/1 l dest. H<sub>2</sub>O) zugegeben und die Suspension 1 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wurde die iodhaltige Lösung abgetrennt und davon 3 Proben zu je 10 ml zur Bestimmung des überschüssigen Iodgehaltes entnommen. Die Proben wurden mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt und die so erhaltene verdünnte Lösung mit 0.01 n Thiosulfatlösung gegen Stärklösung als Indikator (1 g/200 ml dest. H<sub>2</sub>O) titriert. Parallel dazu wurde eine Blindprobe unter den gleichen Bedingungen angesetzt und deren Iodgehalt bestimmt. Das Trockengewicht des untersuchten Zellstoffes wurde bestimmt [90].

Das Iodisorptionsvermögen in mg/g berechnet sich nach folgender Formel:

$$ISV = \left[ T_b \frac{I_s}{I_b} - T_s \right] * N * 10.2 \frac{126.91 \text{ mg / ml}}{W}$$

T<sub>s</sub> = Verbrauch an Thiosulfat-Lösung für die Probe in ml

T<sub>b</sub> = Verbrauch an Thiosulfat-Lösung für die Blindprobe in ml

I<sub>s</sub> = Masse der I<sub>2</sub>/KI-Lösung in der Probe in g

I<sub>b</sub> = Masse der I<sub>2</sub>/KI-Lösung in der Blindprobe in g

N = Normalität der Thiosulfat-Lösung

10.2 = Umrechnungsfaktor auf das Gesamtvolumen

W = Trockengewicht der Probe in g

### 5.2.4 Röntgenweitwinkelmessungen

Die Röntgendiffraktionsaufnahmen zur Bestimmung des kristallinen und amorphen Anteils der Cellulose wurde am Institut für Chemiefasern in Denkendorf angefertigt.

### 5.2.5 Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades

Der Substitutionsgrad (DS) des Celluloseacetats wurde aus dem prozentualen Anteil der Acetylgruppen durch Esterverseifung bestimmt. Hierzu wurden 100 – 200 mg des getrockneten Acetats in einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen mit ca. 40 ml 75 %igem Ethanol 30 min auf 50 – 60°C erhitzt. Es wurden 20 ml 0.5n Natronlauge zugegeben und weitere 15 min bei gleicher Temperatur erhitzt. Anschließend blieben die gut verschlossenen Proben 48 h bei Raumtemperatur stehen und der Alkaliüberschuss wurde mit 0.5n Salzsäure unter Phenolphthalein-Indikation rücktitriert. Vergleichend wurde parallel zu den Proben eine Blindprobe angesetzt, bei der unter den gleichen Bedingungen verfahren wurde, jedoch ohne Acetatprobe [94].

Bei Bestimmung des Substitutionsgrades von niedrig substituierter Cellulose, wie sie nach dem Acetylierungsverfahren ohne Katalysator erhalten wurde, wurden ca. 500 mg eingewogen und zur Verseifung 0.1n NaOH und zur Rücktitration 0.1n HCl verwendet. Ansonsten war die Vorgehensweise analog.

Der prozentuale Acetylgehalt berechnet sich aus:

$$\% \text{ Acetyl} = [(A-B)n - (C-D)n] * 4.3/W$$

A = ml NaOH, zugegeben zur Probe

B = ml NaOH, zugegeben zur Blindprobe

C = ml HCl, zugegeben zur Probe

D = ml HCl, zugegeben zur Blindprobe

n = Normalität der verwendeten NaOH bzw. HCl

W = eingewogene Acetatmenge in g

4.3 = Rechenfaktor für Acetylgruppe (Äquivalentgewicht 43 g/mol)

Somit errechnet sich der durchschnittliche Substitutionsgrad DS bzgl. Anhydro-D-Glucose-Einheit zu:

$$DS = \frac{3.86 * \%Acetyl}{102.4 - \%Acetyl}$$

---

## 5.3 Zellstoffaktivierung

### 5.3.1 Zellstoffaktivierung mit flüssigem Ammoniak

10 g lufttrockener Zellstoff wurden in einem Dewar-Gefäß mit ca. 150 ml flüssigem Ammoniak übergossen, so dass die gesamte Zellstoffprobe mit flüssigem Ammoniak bedeckt war. Das Dewar-Gefäß wurde mit einem Uhrglas bedeckt. Nach einer Quellzeit von 30 min wurde das Ammoniak aus dem Zellstoff entfernt. Dazu wurde der Zellstoff entweder in 4 l dest. Wasser gegeben und bis zur Neutralität des Waschwassers ausgewaschen, oder aber das Ammoniak wurde durch trockenes Abdampfen im Abzug vollständig bzw. bis zu einem Restanteil von 10 Gew.-% bzgl. Zellstoff entfernt.

Bei manchen Experimenten kam der Zellstoff ammoniakfeucht zum Einsatz. Hierzu wurde er dann direkt in einem genügend großen Gefäß in der verdünnten Lauge suspendiert bzw. mit 10 g der verschieden konzentrierten Natronlauge in einer Reibschale mit dem Mörser während 30 min intensiv verrieben.

#### **Zellstoffaktivierung mit fl. Ammoniak mit Zusatz von Triton B als Spacer in unterschiedlicher Konzentration:**

Hierfür wurden 0.25 g, 1.25 g bzw. 2.0 g einer wässrigen Benzyltrimethylammoniumhydroxid Lösung (40 Gew.-%) zu ca. 150 ml fl. Ammoniak gegeben und 10 g lufttrockener Zellstoff während 30 min darin gequollen. Danach wurde das Ammoniak im N<sub>2</sub>-Strom durch Abdampfen entfernt.

### 5.3.2 Alkalisierung von Zellstoff

#### **Alkalisierung in konz. Natronlauge:**

10 g lufttrockener Zellstoff wurde in einem Becherglas in 200 ml 20 %iger Natronlauge bei Raumtemperatur während 30 min gequollen. Anschließend wurde der Zellstoff in einem Glasfiliertiegel (Por. 1) abgesaugt und zwischen Filterpapieren abgepresst. Der Pressvorgang wurde so lange wiederholt, bis ein Abpressfaktor von ca. 4 erreicht war. Das bedeutet eine Zusammensetzung der Alkalicellulose mit der Zusammensetzung von 1 Teil Zellstoff auf ca. 3 Teile Natronlauge. Anschließend wurde der Alkalicellulose-Presskuchen mit Hilfe zweier

Pinzetten zerpfückt und in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen bei Raumtemperatur der Reife unterzogen. (Dauer: s. Tabellen im speziellen Teil).

#### **Spülung der Alkalicellulose:**

Um den Natriumhydroxidgehalt der Alkalicellulose zu reduzieren, wurde diese mit reinem Methanol oder NaOH-haltigem Methanol gespült. Dazu wurde die Alkalicellulose in einen 500 ml Glasfiltertiegel (Por. 1) überführt und mit 400 ml Methanol übergossen, das ohne Anlegen von Unterdruck durchlaufen gelassen und am Ende durch Anlegen von Vakuum vollständig entfernt wurde. Entweder kam die gespülte Alkalicellulose so zum Einsatz oder sie wurde anschließend noch in 6 bzw. 10 %iger wässriger Natronlauge suspendiert, über dem Glasfiltertiegel abgesaugt und abgepresst.

#### **Alkalisierung in niedrig konzentrierter Natronlauge:**

10 g des vorbehandelten Zellstoffes wurden in einem großen Becherglas in 300 ml 6 - 10 %iger Natronlauge während 30 min gerührt, in einem Glasfiltertiegel (Por. 1) abgesaugt und zwischen Filterpapieren abgepresst, bis ein Pressfaktor von ca. 3 erreicht wurde.

## **5.4 Extraktionsverfahren**

#### **Alkaliresistenz von Zellstoffen (R10- und R18-Wert):**

Die Bestimmung des R10- und R18-Wertes von Zellstoff erfolgte nach einer Vorschrift der Zellchemie (Prüfung von Zellstoff – Beständigkeit gegen Natronlauge – Merkblatt IV/39/63) [95]. Hierzu wurden ca. 2.5 g lufttrockener, falls notwendig, zerfaserter Zellstoff, in ein temperiertes ( $20^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ) 250 ml Becherglas genau (0.001 g) eingewogen und mit 50 ml auf  $20^{\circ}\text{C}$  temperierter 10 bzw. 18 %iger Natronlauge versetzt und das Becherglas in ein temperiertes Wasserbad ( $20^{\circ}\text{C}$ ) gestellt. Während dreiminütigem Quellen wurde der Zellstoff mit einem Glasstab zerfasert und nach Zugabe weiterer 100 ml temperierter Natronlauge gleicher Konzentration suspendiert. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas bedeckt und 60 min (ab Beginn der ersten Laugenzugabe) im Wasserbad temperiert. Nach dieser Zeit wurde die Suspension aufgerührt und der Zellstoff vorsichtig über einen Glasfiltertiegel (Por. 1) abgesaugt. Das erste Filtrat ist zum Ausspülen des Bechers zu verwenden und wird

nochmals filtriert, anschließend wird der Filterkuchen mit zweimal 25 ml der temperierten Natronlauge gleicher Konzentration gespült. Bei der Filtration ist darauf zu achten, dass die Fasermasse stets mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, um das Einsaugen von Luft zu vermeiden. Zum Abschluss des Filtrieren wird ganz kurz, aber kräftig abgesaugt und der erhaltene Filterkuchen portionsweise mit verdünnter (20 Gew.-%) Essigsäure überschichtet. Diese soll ohne Anlegung von Vakuum durchfließen. Danach wird vollständig abgesaugt und mit heißem Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen. Der Filterkuchen wird vollständig in ein Wägegglas überführt und bei 105°C mind. 12 h getrocknet. Parallel dazu wird der Trockengehalt des lufttrockenen zu prüfenden Zellstoffes bestimmt.

Die Alkaliresistenz R der Probe in Prozent errechnet sich wie folgt:

$$R = \frac{m * 100}{E * T} * 100\%$$

mit m = Auswaage in g

E = Einwaage in g

T = Trockengehalt der Zellstoffprobe in %

Die Ergebnisse von zwei Bestimmungen sollen auf 0.3 Gew.-% übereinstimmen, andernfalls sind weitere Bestimmungen durchzuführen. Der erhaltene R-Wert wird mit einem Index, 10 bzw. 18 für die verwendete Natronlaugekonzentration, auf die erste Dezimalstelle gerundet angegeben.

#### **Extraktion von Zellstoffen in niedrig konz. Natronlauge:**

Die Extraktion in niedrig konz. Natronlauge erfolgte analog der der R10/R18-Bestimmung unter Verwendung von 2 %iger Natronlauge oder Natronlauge in der Konzentration, dass 2 Gew.-% NaOH bzgl. Zellstoff (atro) im System enthalten waren. Zur Spülung des alkalihaltigen Zellstoffes wurde 5 Gew.-%ige Essigsäure verwendet.

Die Berechnung des Rx-Wertes erfolgt wie oben. Bei Extraktion von initialfeuchtem Zellstoff wurde das darin enthaltene Wasser bei der Zugabe von Lauge berücksichtigt.

**Extraktion nach Flüssig-Ammoniak-Behandlung:**

Zur Extraktion nach einer fl. Ammoniak-Behandlung wurden ca. 2.5 g Zellstoff genau eingewogen und mit so viel fl.  $\text{NH}_3$  übergossen, dass die gesamte Probe bedeckt war. Nach einer Quellzeit von 30 min wurde der ammoniakfeuchte Zellstoff vollständig in ein Becherglas mit 150 ml 2 %iger Natronlauge gegeben, suspendiert und im temperierten Wasserbad entweder bei 20°C oder 65°C extrahiert.

Die Berechnung des ungelösten Anteils erfolgt wie oben.

**5.5 Reaktivität von Zellstoffen****5.5.1 Acetylierung****Partielle Acetylierung mit niedrigem Substitutionsgrad:**

DS = 0.3

Die partielle Acetylierung erfolgte direkt in Acetanhydrid ohne Zusatz von Katalysatoren. Hierzu wurde die Alkalicellulose aus 10 g Zellstoff nach Ammoniak-Aktivierung und Alkalisierung in 6 %iger Natronlauge abgepresst, mit Methanol gespült und in einem großen Erlenmeyer-Kolben in 300 ml Acetanhydrid gegeben, unter kräftigem Rühren suspendiert und während 1 h mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Aufgrund des exothermen Reaktionsverlaufes wurde die Acetylierung und unter Kühlung bei 25°C durchgeführt. Anschließend wurde der Zellstoff in einem Glasfiltertiegel (Por. 1) abgesaugt und mit kaltem dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen. Der DS wurde nach Verseifen in 0.1 n NaOH bestimmt. Alternativ dazu wurde auf die Methanolspülung verzichtet und die nach dem Abpressen erhaltene Alkalicellulose direkt in Acetanhydrid unter Eiskühlung bei 25°C acetyliert.

DS = 0.7-0.8

Hierbei wurde die Alkalicellulose nach Voraktivierung in fl.  $\text{NH}_3$  und Alkalisierung in 6 %iger NaOH abgepresst (Pressfaktor ca. 3) und ohne Methanol-Spülung direkt in Acetanhydrid acetyliert. Die Reaktion verläuft stark exotherm und wurde unter Temperaturkontrolle und gegebenenfalls Kühlung bei  $T = 65^\circ\text{C}$  wie oben beschrieben durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt analog.

---

**Acetylierung unter Schwefelsäure-Katalyse:**

Die Acetylierung erfolgte nach einer Vorschrift der Rhodia Acetow GmbH. Hierbei wurden 10 g Zellstoff in 100 ml konz. Essigsäure 1 h unter Schütteln vorgequollen und nach Zusatz von 50 ml Aktivierungssäure (6 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1000 ml HOAc) weitere 2 h geschüttelt. Anschließend wurde die Zellstoffsuspension in ein temperierbares Doppelmantelgefäß überführt und der Zellstoff nach Zugabe von 50 ml Acetanhydrid bei  $35^\circ\text{C}$  unter Rühren (Flügelrührer) acetyliert. Die Reaktionskontrolle erfolgte durch Messen der Viskosität und optischer Beurteilung bzgl. Faserfreiheit. Zur Viskositätsmessung wurde die Auslaufzeit der Reaktionsmischung aus einem Glasrohr (20 cm Länge, 0.5 cm Durchmesser) bestimmt. Bei einer Auslaufzeit  $< 30$  s und Klarlöslichkeit wurde die Reaktion durch Zugabe des Abbruchreagenzes (15 ml 60 %ige Essigsäure mit 2 Gew.-% Natriumacetat) abgebrochen und eine Probe in Wasser ausgefällt. Das Celluloseacetat wurde bis zur Säurefreiheit gewaschen und bei  $60^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet [96].

**Acetylierung unter Titansalz-Katalyse in Essigsäure:**

10 g Zellstoff wurden in 100 ml Essigsäure unter Schütteln 1 h bei Raumtemperatur vorgequollen. Die Zellstoffsuspension wurde in einen 250 ml Rundkolben, der 125 ml Essigsäureanhydrid (21 eq bzgl. AGU der Cellulose) enthielt, überführt und nach Zusatz von 500 mg (5.0 Gew.-% bzgl. Eingesetztem Zellstoff) Tetraisopropyl-orthotitanat unter Rühren zum Siedepunkt der Reaktionsmischung erhitzt und unter Rückfluss gerührt bis eine klare Lösung entstand. Die Reaktionslösung wurde nach Abkühlen auf ca.  $30 - 40^\circ\text{C}$  unter Rühren in 1 l dest. Wasser gegeben, das ausgefallte Celluloseacetat in einem Glasfiltertiegel (Por. 1) abfiltriert und bis zur Säurefreiheit gewaschen. Anschließend wurde im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet [83].

### **5.5.2 Xanthogenierung von Zellstoff**

Die Alkalicellulose, aus 10 g Zellstoff (lutro) nach verschiedenen Verfahren hergestellt, wurde in einem 250 ml Erlenmeyer-Kolben mit 4g Schwefelkohlenstoff versetzt und im Koben eines Rotationsverdampfers während 5 h bewegt. Die Reaktionsmischung wurde im Wasserbad auf 35°C temperiert. Nach Ablauf der 5 h wurden 140 ml eisgekühlte 4 %ige Natronlauge zugegeben und die erhaltene Mischung durch Rotation des Kolbens weitere 2 - 3 h bewegt. Konnte eine Lösung erhalten werden, so wurde diese bei Raumtemperatur gelagert und auf ihre Stabilität hin beobachtet [97].



## 6 Summary

Cellulose a natural grown polymeric raw material, is available in a nearly unlimited amount. Today, there is a demand for complementing the polymeric raw materials based on mineral oil with natural grown materials because of the shortage of the fossil fuels.

Dissolving pulps, base material for many cellulose derivatives or directly used in a dissolution process are made by various pulping methods either out of soft- and hardwoods or out of non-woods like rice or wheat straw and sugarcane bagasse.

Among these pulping methods only the prehydrolysis-kraft and the sulphite-process are relevant for manufacturing pulps.

Based on new ecologic and economic standards, especially in Germany, there is a request in development of new ecological and efficient pulping methods. The alkanolamine-process developed by Rhodia Acetow GmbH is one of these new pulping methods. Pulp is produced by delignification of either soft- or hardwood using Monoethanolamin (MEA). Delignification with MEA is efficient and causes no depolymerization of cellulose and hemicelluloses. This makes the use of all elements of wood possible. The obtained pulps show low content of residual lignin and are easy to bleach in a totally chlorine free (TCF) process.

In this work the possibilities of using this alkanolamine (MEA)-pulp as dissolving pulp is examined. Dissolving pulps have a higher standard in purity than paper-grade pulps and especially a high content of  $\alpha$ -cellulose and low content of hemicelluloses are demanded. In this connection the possibility of using liquid ammonia in manufacturing and in activating dissolving pulps is discussed.

Furthermore the behaviour of different MEA-pulps towards extraction of hemicelluloses was examined and compared. Caustic soda was used in two different high concentrations (10 and 18 % of weight) and in one low concentration (2 % of weight) as extractive agent. The high concentrated caustic soda has apart from a high swelling power good dissolution property. It is possible to remove the physical bonding between cellulose and hemicelluloses by swelling the pulp; further the dissolution of hemicelluloses out of the fibre network is facilitated. Using diluted caustic soda (e. g. 2 % of weight) for extraction, the pulp first is treated with liquid ammonia to simplify the extraction of hemicelluloses. 2 % NaOH has no swelling property at all but liquid ammonia is a powerful and efficient swelling agent which also is able to get into the crystalline parts of cellulose. After the liquid-ammonia-treatment, the fibre network will be lost and the diluted NaOH can get into the swollen material for dissolving hemicelluloses.

The examined MEA-pulps, made out of spruce and beech wood, has also undergone a week acid hydrolysis for partially depolymerization of hemicelluloses, leading to a better extraction of hemicelluloses and lignin.

Extracting the spruce-MEA-pulp which still had a high residual lignin content (kappa-number of 80),  $\alpha$ -cellulose content of 61.3 %, xylose content of 6.6 % and mannose content of 16.0 % with diluted caustic soda (65°C) after swelling in liquid ammonia, was not successful. Neither the content of hemicelluloses could be reduced nor the content of cellulose increased in a remarkable manner. This can be the consequence of residual lignin which is responsible for good cohesion in the fibre-network caused by the interactions between all parts.

The beech-MEA-pulps which were extracted by concentrated (10 and 18 % of weight) and diluted (2 % of weight) caustic soda after liquid-ammonia-treatment showed contents of 90 - 93 % ( $\alpha$ -cellulose), 6 - 8 % (xylose) and ca. 1 % (mannose). The different xylose to mannose ratio compared to the spruce-MEA-pulp is found in the compounds of the raw wood materials of which hardwoods like beech shows a higher content of xylose and lower content of mannose as softwoods like spruce. By cold caustic soda extraction (20°C) the contents of  $\alpha$ -cellulose could be increased to values  $> 95$  % and the content of hemicelluloses reduced to values  $< 4$  %. A comparable result could be reached by using diluted caustic soda after swelling in liquid ammonia. Extraction of a beech-sulphite paper-grade pulp with even higher hemicelluloses content of about 14 % showed also a similar result.

To sum it up it can be said that the extraction of pulps which are rich on hemicelluloses by diluted caustic soda after swelling in liquid ammonia was as successful as by treatment with concentrated (10 mass-%) caustic soda and lead to pulps which would fulfil the request for dissolving pulps with a content of  $\alpha$ -cellulose  $> 95$  % and content of hemicelluloses  $< 5$  %.

An important question concerned the reactivity of the extracted pulps in the acetylating process; Hemicelluloses are responsible for many troubles during acetylating cellulose. Mannanes which are faster acetylated than cellulose are insoluble in acetic acid and lead to gel particles and bad properties in filterability. Furthermore, the gel particles hinder the acetylating of cellulose by coating the fibrils. The presence of xylane results in yellowing of the acetate-solution and cellulose triacetate. This yellowing is caused by conversion and acid degradation of hexenuronoxylan into furan derivatives.

To judge the reactivity of the extracted MEA-pulp the bleached one is acetylated under catalysis with sulphuric acid out of the dried and the never-dried state after various extraction methods. The results were compared with the acetylating experiments of unextracted pulp.

---

It can be said that extraction of hemicelluloses was positive in view of reactivity while acetylating and reducing the gel particles if the acetylation takes place out of the never-dried state. The unextracted bleached MEA-pulp both never-dried and dried state, could be acetylated to a fibre free but cloudy solution with gel particles within ca. 15 min. The depolymerization of the cellulose triacetate chains to the intended viscosity needs another 120 min, but there was no remarkable difference between the dried and the never-dried pulp in reactivity. If the extracted and never-dried pulp is used, a clear and gel particle free solution with the intended viscosity was reached within about 10 min after extraction by concentrated caustic soda and within 30 min in case of the treatment liquid ammonia → diluted caustic soda. It should be mentioned that solution point and viscosity were reached at nearly the same time. This leads to the statement that reactivity could be increased by removing hemicelluloses, since the accessibility of cellulose fibrils is no more blocked by coating with hemicelluloses. The dried extracted pulp however could not be acetylated any more. This might be the consequence of hornification during the drying step. Hemicelluloses can act as spacer molecules. Embedded between cellulose fibrils, they are responsible for loose structure and better accessibility for reactants. After their removal the structure is condensed because of forming hydrogen bonds between cellulose fibrils while drying.

Another part of this dissertation dealt with the question of producing cellulose-2.5-acetate in a direct acetylating process. Cellulose-2.5-acetate, the most important derivative of cellulose which has its main use as filter tow, is normally produced by a two step reaction. First the full acetylating to cellulose triacetate takes place which is partially hydrolysed into acetone soluble cellulose-2.5-acetate in the second step. Concerning this subject, the question is about dissolving pulps with enough potential in reactivity to get the cellulose acetylated in one step which on the other hand are moderate enough to stop the reaction exactly at the point of partially acetylating to 2.5-acetate. In further examinations titanium salt was used as catalyst. This catalysis system has the advantage of not depolymerising cellulose even if the reaction takes place at high temperature and also leads to products with thermal stability. As starting material, modified cellulose was brought in. This modified cellulose was first acetylated partially in a former reaction to bring it to low substitution with  $DS < 1$ . It is assumed that acetylation takes place at the non-acetylated parts first and finally leads to regular substitution along the cellulose chain. The solubility of cellulose-2.5-acetate in acetone is depending on a regular distribution of the substituents. The acetylating reaction took place in boiling acetic acid/acetic anhydride mixture with 10 % of weight of titanium catalyst. After 4 h of boiling a clear fibre free solution was reached and cellulose-2.5-acetate could be produced by

precipitating. Although it was soluble in acetone as a 20 % of weight solution, the solution showed gel particles which are supposed to be irregular distributed in the acetate groups. Another gel particle containing solution was obtained by using liquid ammonia activated pulp. If the dissolving pulp was used under same conditions without any modifying or other activation, no clear solution could be obtained. It can be noted that acetone soluble cellulose-2.5-acetate could be made in a one step acetylating process with titanium catalyst, if activated dissolving pulp is used. This activation can be made by liquid ammonia swelling or by modifying. The advantage of modified cellulose is that it is storable without loss of reactivity and need not to be activated directly before using like is has to be done in activation by liquid ammonia. The disadvantage of this acetylating reaction will be the high content of catalyst of about 10 % of weight. As an open question the improvement of solubility in acetone without any gel particles is remaining.

The third part of this work was covering the potential of liquid ammonia in the xanthation process to manufacture viscose rayon. More than 60 % of world's dissolving pulp production is used for viscose rayon which is made by regeneration of cellulose from cellulose xanthate. The main use is as technical fibres, e. g. for tyres, and to a lower extent as textile fibres. Cellulose xanthate is built by reaction of alkali cellulose with carbon disulfide, afterwards diluted in low concentrated caustic soda. From this solution cellulose is regenerated after a process of ripening in a wet spinning process. For manufacturing alkali cellulose concentrated caustic soda (18 to 20 % of weight) is used. This high concentration is needed to activate the dissolving pulp as well as a cleaning step to remove the impurities e. g. hemicelluloses. Activation takes place by swelling cellulose in concentrated caustic soda which is also able to reach the crystalline parts not only the amorphous ones. This leads to good accessibility for carbon disulfide. Additionally the crystalline lattice cellulose I of native cellulose is transformed into Na-cellulose I with some stretched distances. Regeneration in the wet spinning process leads to cellulose with cellulose II lattice. Considering ecology and economy, it is worth to reduce the amount of caustic soda in the alkalization step. After subsequent pressing a lot of caustic soda is remaining which is not needed for the further reaction. On the contrary it leads to undesirable side reactions and increased consumption of carbon disulfide. There are two possible ways for reducing the content of caustic soda discussed in this work. One possibility is to remove it out of the cellulose system by rinsing with methyl alcohol after alkalization with concentrated caustic soda. This was no successful way to obtain a viscous solution. After diluting the xanthate a lot of fibres are still present.

---

Another possibility is to reduce the concentration of caustic soda solution used in the activating step. This is done by activation with liquid ammonia and the following treatment of cellulose, still containing ammonia, by diluted (6 % per weight) caustic soda. Liquid ammonia is a perfect swelling agent that can penetrate and transform the crystalline parts of cellulose like concentrated caustic soda. Diluted caustic soda such as 6 % has no swelling properties but is able to reach the swollen and widened structure after liquid ammonia treatment. After pressing, the alkali content could be reduced to a composition of cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 29.5 : 4.2 : 66.3 % of weight. In comparison, commercial alkalization by concentrated caustic soda leads to a composition of cell-OH : NaOH : H<sub>2</sub>O = 34 : 15 : 51 % of weight. The total alkali ratio NaOH : cell-OH = 0.6 in spinning solution is in the range of 0.5 – 0.9 for commercial process. Alkalization in diluted (6 % of weight) caustic soda also lead to a stable (3 – 4 days) homogenous viscous solution after liquid ammonia treatment like it is obtained after swelling in concentrated caustic soda (20 % of weight). This is a possible way to reduce the alkali content in xanthation process to a very low level. Swelling in liquid ammonia followed by alkalization in diluted caustic soda also is a way to remove impurities like hemicelluloses like it is discussed in the first part of this work.

To sum it up, liquid ammonia treatment could be used for activating cellulose in a way that diluted caustic soda (2 % of weight) could be used to remove hemicelluloses out of pulps for a higher purity and in an activating step to reduce the alkali content in the xanthation process for manufacturing viscose. It is noteworthy that by this treatment (liquid ammonia → 6 % NaOH) the grade of crystallization could not only be reduced, even nearly completely amorphous cellulose was obtained. But it is necessary to use pulps with low degree of polymerization in xanthation process after liquid ammonia treatment, because this kind of alkalization has no depolymerizing character. The DP has to be optimized while or afterwards pulping process. Another possibility is to add an oxidizing agent to the alkali cellulose received after alkalization in diluted caustic soda.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] O. Kordsachia, R. Patt, H. Sixta, *Das Papier*, 1999(2), 96.
- [2] A. Schütte, Symposium der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., 1996.
- [3] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 1.3.
- [4] L. Salmén, A.-M. Olsson, *J. of Pulp and Paper Science* **24**(3), 1998, 99.
- [5] H. Sixta, *Lenz. Berichte* **61**, 1986, 5.
- [6] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 7.2.5.
- [7] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 7.3.4.
- [8] J. Lenz, H. Wutzel, *Rheol. Acta* **23**(5), 1984, 570.
- [9] B. Philipp, D. Stscherbina, *Acta Polym.* **42**(8), 1991, 345.
- [10] Y. Naoshima et al., *J. Macromol. Sci. Chem.* **A25**(8), 1988, 553.
- [11] Y. Naoshima et al., *Polym. Mat. Sci & Eng.* **61**, 1989, 442.
- [12] R. Patt, O. Kordsachia, *Das Papier*, 1997(1), 3.
- [13] P. N. Williamson, *Pulp Paper Can.* **88**, (1987), 12.
- [14] D. Schliephake, *Lenz. Berichte* **69**, 1990, 21.
- [15] N. Neumark, K. Balsler, *Das Papier* **47**(10A), 1993, V16.
- [16] Saake, S. Lummitsch, *Das Papier* **49**(10A), 1995, V1
- [17] J. Sundquist, *Paperi ja Puu* **78**(3), 1996, 92.
- [18] S. Siegle, *Chem. Technik* **48**(4), 1996, 221.
- [19] WO 02/29155 A1, April 2002.
- [20] A. Pfeifer, I. Tanczos, H. Schmidt, *Lenz. Berichte* 2000, 88.
- [21] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap.3.3.
- [22] H. Meier, *Svensk Papperstidning* **62**(19), 1959, 687.
- [23] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 4.2.
- [24] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **11**, 197, 169.
- [25] H. Nimz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 1974, 313.
- [26] D. Fengel, *Wood Sci. Technol.* **4**, 1970, 15.

- 
- [27] L. Leloir, *Science* **172**, 1971, 1299.
- [28] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 3.1.
- [29] D. Delmer, L. Peng, Y. Kawagoe, P. Hogan, *Science* **295**, 2002, 147.
- [30] S. M. Read, T. Bacic, *Science* **295**, 2002, 59.
- [31] J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci.* **28**, 1958, 432.
- [32] J. Schurz, *Lenz. Berichte* **9**, 1994, 37.
- [33] K. H. Meyer, L. Misch, *Helv. Chim. Acta* **20**, 1937, 232.
- [34] J. Blackwell, K. H. Gardner, F. J. Kolpak, *Cellulose Chemistry and Technologie*, ACS Symp. Series **48**, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1977, 42.
- [35] H. Chanzy, B. Henrissat *FEBS Letters* **184**, 1985, 285.
- [36] K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biochim. Biophys. Acta* **343**, 1974, 232.
- [37] D. Fengel in W. Burchard (Hrsg.), *Polysaccharide, Eigenschaften und Nutzung, Eine Einführung*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985, 15.
- [38] E. Treiber, *Das Papier* **37**(12), 1983,
- [39] R. Patt, O. Kordsachia, *Das Papier*, 1997 (12), 637.
- [40] U. Weise, *Paperi ja Puu, Paper and Timber* **80**(2), 1998, 110.
- [41] H. Schleicher, *Plaste und Kautschuk* **28**, 1981, 495.
- [42] H. Schleicher, F. Loth, B. Lukanoff, *Acta Polymerica* **40**(3), 1989, 170.
- [43] C. Michels, H. Kramer, E. Taeger, *Das Papier* **48**(3), 1994, 107.
- [44] H. Schleicher, H. Lang, *Das Papier* **48**(12), 765.
- [45] T. Lindström, *Nordic Pulp and Paper Res. J.* **7**, 1992, 181.
- [46] O. A. Battista, *Text. Res. J.* **41**, 1971, 647.
- [47] K. Fischer, I. Schmidt, S. Fischer, *Das Papier* **51**(12) 1997, 629.
- [48] D. F. Caulfield, R. A. Steffes, *Tappi* **52**(7), 1969, 1361.
- [49] Ch. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, Second Edition, Academic Press, 1996, 71.
- [50] F. Dürsen, Dissertation, Institut für Textil- und Faserchemie, Universität Stuttgart, 1998.
- [51] K. Hess, J. Gundermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1937, 1788.
- [52] T. Karstens, A. Stein, H. Steinmeier, *Das Papier*, 1998(12), 731.
- [53] D. Fengel, H. Jakob, C. Strobel, *Holzforschung* **49**, 1995, 505.

- [54] H.-J. Purz, H. P. Fink, *Acta Polymerica* **34**(9), 1983, 546.
- [55] J. O. Warwicker, A. C. Wright, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1967, 659.
- [56] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 1984, Kap. 4.3.
- [57] E. Heuser, R. Bartunek, *Cellulosechemie* **6**, 1925, 19.
- [58] H.-P. Fink, E. Walenta, *Das Papier*, **53**(1), 1999, 25.
- [59] A. Blüher, Dissertation, Institut für Textil- und Faserchemie, Universität Stuttgart, 1993.
- [60] M. L. Nelson, M. A. Rousselle, S. J. Cangini, P. Trouard, *Text. Res. J.* **40**, 1970, 872.
- [61] J. Schurz, A. János, *Holzforschung* **36**, 1982, 307.
- [62] Abschlussbericht „Entwicklung einer neuen Verfahrenskette zur Derivatisierung von Chemiezellstoff ausgehend von der steam explosion von Holz“ FKZ: 95NR166-, 2000.
- [63] A. Leser, *Das Papier* **24**(12), 1970, 910.
- [64] J. E. Luce, *Pulp Paper Magazine Canada* **65**(10), 1964, T-419.
- [65] G. Jayme, A. v. Koeppen, *Das Papier* **4** (23/24), 1950, 455.
- [66] D. W. Clayton, *Svensk Papperstidning* **66**, 1963, 115.
- [67] A. Teleman, T. Hausalo, M. Tenkanen, T. Vuorinen, *Carbohydr. Res.* **280**, 1996, 197.
- [68] Z. H. Jiang, B. v. Lierop, R. Berry, *Tappi Journal* **83**(1), 2000, 167.
- [69] A. Eberingová, *Das Papier*, 1992(12), 726.
- [70] E. Treiber, *Das Papier* **37**(12), 1983, 591.
- [71] M. Luo et al., Paper to the 4th International Symposium „Alternative Cellulose Manufacturing, Forming, Properties, September 2000, Rudolstadt.
- [72] P. Cafferty, C. P. J. Glaudemans, R. Coalson, R. H. Marchessault, *Svensk Papperstidning* **67**(21), 1964, 845.
- [73] H. Sixta, G. Schild, T. Baldinger, *Das Papier* 1992(9), 527.
- [74] Eero Sjöström: *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1981, Kap. 9.5.
- [75] C. J. Malm, G. D. Hiatt, in E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin: *High Polymers, Vol. 5, Cellulose and Cellulose Derivatives, Part II*, Interscience Publishers, New York, London, 1954, 767.



- 
- [76] G. D. Hiatt, W. H. Rebel, in N. M. Bikales, L. Segal: *High Polymers, Vol. 5, Cellulose and Cellulose Derivatives*, Part V, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1971, 747.
- [77] C. J. Malm, L. J. Tanghe, J. T. Schmitt, *Ind. Eng. Chem.* **53**, 1961, 363.
- [78] H. Sihtola, L. Laamanen, *Das Papier* **18**, 1964, 60.
- [79] T. Eicher, W. Fischer: Celluloseester, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße, Band **9**, 1975, 227.
- [80] H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, Vol. **3**, 1985, 209.
- [81] S. Müller, Diplomarbeit, Institut für Textil- und Faserchemie, Universität Stuttgart, 1999.
- [82] Forschungsbericht „Acetonlösliche Cellulose-2.5-acetate durch heterogene Substitution“, Institut für Chemiefasern, DITF, 1996.
- [83] US Patent 2,976,277, März 1961.
- [84] *Melliand Textilberichte* **80**(6), 1999, 483.
- [85] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter Verlag Berlin, New York, 1984, Kap. 17.3.
- [86] B. Törnell, *Svensk Papperstidning* **70**, 1967, 449.
- [87] H. Mark, N. Bikales, C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, Vol. **16**, 1985, 45.
- [88] H. Schleicher, C. Daniels, B. Philipp, *Faserforschung und Textiltechnik* **24**(9), 1973, 371.
- [89] US Patent 1,173,336, Februar 1916.
- [90] G. Haßfurth, Dissertation, Institut für Textil- und Faserchemie, Universität Stuttgart, 1986.
- [91] L. E. Hessler, R. E. Power, *Text. Res. J.* **24**, 1954, 822.
- [92] DIN 54 270 Teil 4.
- [93] DIN 53814.

- [94] R. L. Whistler, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, **III** (Cellulose), Academic Press, New York and London, 1963, 201.
- [95] Prüfung von Zellstoff, Merkblatt IV/39/67.
- [96] Laborverfahren zur Acetylierung der Rhodia Acetow GmbH.
- [97] Laborverfahren zur Xanthogenierung von Acordis.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Susanne Müller
Geburtsdatum	07.02.71
Geburtsort	Stuttgart-Bad Cannstatt
Familienstand	ledig
Eltern	Edith Müller, geb. Meier Werner Müller

## Schulbildung

1977 - 1981	Carl-Benz-Grundschule in Stgt-Bad Cannstatt
1981 – 1990	Johannes-Kepler-Gymnasium in Stgt-Bad Cannstatt

## Hochschulausbildung

Oktober 1990	Immatrikulation an der Universität Stuttgart
April 1994	Abgeschlossenes Vordiplom
November 1998	Hauptdiplomprüfungen
November 1998 – Mai 1999	Diplomarbeit („Reaktionsverhalten aktivierter Zellstoffe“) am Institut für Textil-und Faserchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Bredereck
Juli 1999 – Juni 2002	Dissertation am gleichen Institut unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Bredereck
Seit September 2002	Mitarbeiterin des Steinbeis-Transferzentrums für angewandte Systemanalyse (STASA)