

# LENZINGER BERICHTE

---

## Inhaltsverzeichnis

(Herstellung von cellulosischen Chemiefasern nach optimierten und denkbaren neuen Verfahren)

	Seite
Vorwort zur Standortbestimmung der Cellulosefasern und ihre Zukunftschancen durch Neuentwicklungen Prof. Dr. W. Albrecht, Wuppertal, Bundesrepublik Deutschland .....	5
Modifikation von Pflanzen durch Gen-Transfer: Ergebnisse und Perspektiven Prof. Dr. J. Schell, Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung, Köln 30, Bundesrepublik Deutschland .....	7
The Place of Cellulosics in the Fibre Industry: The Future Dr. N. S. Wooding, Courtaulds PLC, London (UK) .....	10
Dissolving Cellulose Situation and Development Trends Louis A. Hiatt, The Buckeye Cellulose Corporation, Memphis, U.S.A. ....	18
Preisgünstige Viskosezellstoffe und Probleme bei deren Verarbeitung Doz. Dr. Erich Treiber, Schwedisches Holzforschungsinstitut, Stockholm, Schweden .....	25
Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung Prof. Dr. K. Fischer, Dipl.-Chem. W. Goldberg, Dipl.-Chem. M. Wilke, VEB Filmfabriken Wolfen, Wolfen (DDR) .....	32
Improving Pulp Reactivity with Surface Active Agents in Viscose Production Ingemar Uneback, Per-Axel Creutz, Berol Hemi AB, Surface Chemistry Divison, Stenungsund, Schweden .....	40
Neuere Ergebnisse zur Bildung und Reaktionsweise von Alkalicellulose Prof. Dr. Harry Schleicher, Dr. Burkhard Philipp, Dr. Jürgen Kunze und Dr. Hans-Peter Fink Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie Erich Correns Teltow-Seehof, DDR .....	45
Die kontinuierliche Herstellung von Viskosefilamentgarnen Dr. Dipl.-Ing. Ivan Diačik, Dipl.-Ing. Ivan Kollár, CSC., Forschungsinstitut für Chemiefasern, Svit/ČSSR, Prof. Dr. Dipl.-Ing. Martin Jambrič, Slowakische Technische Hochschule, Chemisch-technologische Fakultät, Bratislava/ČSSR .....	52
Erspinnen von Viskosefasern nach dem Rohrspinnverfahren A. V. Gribanekov, A. T. Serkov, Allunionsforschungsinstitut für synthetische Fasern, Mytischtschi, UdSSR .....	57
Die automatische Reifebestimmung beim Viskosespinnprozeß M. E. Schwab, Dr. R. Kloss, Enka tecnica, Enka AG, Heinsberg, Bundesrepublik Deutschland .....	65
Are Stronger Cellulose Fibres Feasible? Dr. Dipl.-Ing. M. G. Northolt, Akzo Research Laboratories, Corporate Research Department, Arnhem, Niederlande .....	71
Verfahren zur Viskoseabgasreinigung Dipl.-Ing. M. G. Illmer, Ing. G. Baurhenne, Davy-Bamag GmbH., Butzbach, Bundesrepublik Deutschland .....	80
Zur Natur der Wechselwirkungen beim Lösen von Cellulose am Beispiel nichtwäßriger Lösungsmittelsysteme Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Berger, Dr. rer. nat. Mathias Keck, Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Prof. Dr. rer. nat. habil. Burkard Philipp, Prof. Dr. sc. nat. Harry Schleicher, Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof, DDR .....	88
Verhalten von Cellulose in nichtkonventionellen Lösungsmitteln Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. M. Hengstberger; Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung, Institut für Chemiefasern, Denkendorf, Bundesrepublik Deutschland .....	96
An Experimental Approach of Spinning New Cellulose Fibres with NMMO (N-Methylmorpholine-oxide) as Solvent of Cellulose Ing. D. Loubinoux, Institut Textile de France, Lyon; Ing. S. Chaunis, Centre Technique de L'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, Grenoble, Frankreich .....	105
Some Aspects on the Spinning of the Cellulose Carbamate O. T. Turunen, M. Sc., J. Fors, M. Sc., J. I. Huttunen, M. Sc., Neste Oy, Kullo, Finnland .....	111
Celluloseaktivierung: Geeignete Behandlungen und Strukturveränderungen Prof. Dr. G. Prati, Dr. B. Focher u. Dr. V. Sarto, Stazione Sperimentale per la Cellulosa, Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, Milano, Italien .....	118
The Relationship between Swelling Behavior and Structure of Cellulosic Fibres Baojun Qian, Fanting Li and Tong Sun, East China Institute of Textile Science and Technology, Shanghai, PR China .....	125

## Herstellung von cellulosischen Chemiefasern nach optimierten und denkbaren neuen Verfahren

### Vorwort zur Standortbestimmung der Cellulosefasern und ihre Zukunftschancen durch Neuentwicklungen

Prof. Dr. W. Albrecht, Wuppertal, Bundesrepublik Deutschland

Die cellulosischen Chemiefasern stellen mit über 20% einen beachtlichen Anteil der gesamten Chemiefaserproduktion. Trotzdem ist es still um die Cellulose regeneratfasern geworden. Nur selten sind Veröffentlichungen über sie in der Literatur zu finden, was eigentlich überraschend ist, weil sie doch noch im Gespräch sind. Vielleicht sind aber die Gesprächsthemen – Verbesserungen oder Lösungen für die Umweltschutzprobleme des Viskoseverfahrens und die Nutzbarmachung nachwachsender Rohstoffe – nicht forschungsträchtig genug und ist ihre Tragweite bei der zur Zeit gegebenen Sicherheit der Versorgung der Textilmärkte mit Rohstoffen nicht ganz leicht zu erkennen. Hinzu kommt wohl auch noch, daß die Petrochemie die chemische Forschung in den Bereich exakter Analysen und Synthesen geführt hat, während der Naturstoffchemie die bekannten Probleme anhängen.

Dies alles sind zwar verständliche Gründe für die Förderung der Petrochemie, aber auch gleichzeitig Herausforderungen für Forscher, die sich mit neuartigen Methoden alter Fragestellungen annehmen, um Lösungen zu erarbeiten, die die notwendigen Bedürfnisse auch in etwas fernerer Zukunft zu befriedigen helfen. Um diesen Gruppen wieder ein Diskussionsforum zu geben, wurde im Rahmen der 23. Internationalen Chemiefasertagung Dornbirn 1984 eine entsprechende Veranstaltung organisiert. Sie war von circa 100 Teilnehmern aus 20 Ländern besucht, umfaßte 2 Plenar- und 16 Fachvorträge, die eingehend diskutiert wurden. Wenngleich die anstehenden Probleme hierdurch auch nicht sofort gelöst werden konnten, so diente der Workshop doch einer Standortbestimmung, die wiederum zu neuen Ansätzen führen wird, zumal auch zwischen den Teilnehmern neue Kontakte geknüpft wurden. Wie notwendig die Einrichtung dieser Arbeitsgruppe war, haben dem Veranstalter das Echo und der Wunsch nach Wiederholung in drei bis vier Jahren gezeigt.

Zur Unterstützung des Erfolges dieses wissenschaftlichen Kolloquiums sind in diesem Sammelband alle Manuskripte und die wichtigsten Diskussionsbemerkungen zusammengefaßt. Seine Herausgabe verdanken wir der Mitarbeit aller Referenten und der Lenzing Aktiengesellschaft. Unser besonderer Dank gilt Frau Dr. E. Faltlhansl, die die mit der kurzfristigen Zusammenstellung verbundenen Arbeiten übernommen hatte.

Wilhelm Albrecht

## Modifikation von Pflanzen durch Gen-Transfer: Ergebnisse und Perspektiven

Prof. Dr. J. Schell, Max-Planck-Institut für Züchtungsfor-  
schung, Köln 30, Bundesrepublik Deutschland

Wenn man eine züchterisch schon weitgehend optimierte Kulturpflanze verbessern will, geht es darum, einzelne Merkmale zu modifizieren, ohne die restlichen wertvollen Eigenschaften der Pflanze zu verändern. Die Gene für die erhöhte Krankheitsresistenz einer Wildpflanze sollen beispielsweise unter Beibehaltung aller anderen Gene der Kulturpflanze auf eine solche übertragen werden. Bei einer konventionellen Kreuzung ist dies sehr schwierig, denn bei der Befruchtung werden nicht nur die wenigen nützlichen Gene der Wildpflanze mit dem Erbgut der Kulturpflanze vereinigt, sondern etwa eine Million anderer Gene dazu. Es bedarf jahrelanger Anzucht und Auslese, um eine Pflanze mit der gewünschten Merkmalskombination zu isolieren. Deswegen ist man an Verfahren zur Einführung einzelner Gene ins Erbgut einer Pflanze interessiert. Ein System dieser Art ist von der Natur bereits erfunden worden: das Ti-Plasmid des Bodenbakteriums *Agrobacterium tumefaciens*. Am Max-Planck-Institut in Köln arbeitet man daran, dieses System zu nutzen, um die Wirkungsweise pflanzlicher Gene unter kontrollierten Bedingungen zu studieren und um die Qualität von Kulturpflanzen zu verbessern.

### Das Ti-Plasmid: ein natürliches Gentransfersystem

Wenn Pflanzen dicht am Boden verwundet werden, entstehen binnen Wochen Wucherungen an der Übergangsstelle zwischen Wurzel und Sproß, sogenannte Wurzelhalsgallen. Solche Tumore enthalten bakterielle Gene, die bei der Verwundung ins Genom der Pflanze eingeschleust wurden. Diese Fremdgene bewirken die Ausbildung des Tumors.

Der Überträger der nach Infektion eingeschleusten Fremdgene ist ein ringförmiges DNA-Molekül, ein Plasmid, das in den Bodenbakterien des Stammes *Agrobacterium* vorkommt. Die Gene, die durch das Ti-Plasmid (tumor inducing) übertragen werden, kodieren Proteine, welche die pflanzlichen Wirtszellen zum Wucherwachstum und zur Herstellung seltener Stoffwechselprodukte anregen. Letztere bestehen aus exotischen Aminosäurederivaten, sogenannten Opinen, die von Agrobacterien als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle verwertet werden können. Die Wirtszellen der Pflanzen werden also durch das Erbgut der Agrobacterien gewissermaßen „versklavt“.

Um dieses System für nützliche Zwecke zu verwenden, mußte die Übertragung der Fremdgene und ihre Etablierung im Wirtsgenom systematisch untersucht werden. Weiterhin mußten einige Gene des Ti-Plasmids „entschärft“ werden, um die Tumorbildung zu verhindern. Die mußte gewarriest sein. Und schließlich sollten interessante Pflanzengene anstelle von Bakteriengenens ins Ti-

spektrum der Agrobacterien: Fast alle zweikeimblättrigen und einige einkeimblättrige Pflanzen sind infizierbar!

### Das Gentransfersystem von Agrobacterium auf molekularer Ebene

Zur Untersuchung der Genübertragung durch das Ti-Plasmid wird eine Schnittstelle einer Pflanze mit pathogenen Agrobacterien infiziert. Das undifferenzierte Kallusgewebe, das an der Schnittstelle der behandelten Pflanze entsteht, wird entfernt und auf festen Nährböden weiter kultiviert. Dabei muß gesichert werden, daß nur die transformierten Zellen, aber keine anderen Zellen der Wirtspflanze weiter wachsen. Hierfür bietet sich eine einfache Selektionsmethode an. Normale Pflanzenzellen brauchen bestimmte Hormone für das Wachstum auf künstlichen Medien. Mit Ti-DNA transformierte Pflanzenzellen dagegen teilen sich auch in Abwesenheit solcher Hormone. Das infizierte Gewebe wird deshalb auf hormonfreiem Medium kultiviert. Unter bestimmten Bedingungen, die weiter unten erläutert werden, ist es auch möglich, ganze Pflanzen aus dem transformierten Kallusgewebe zu regenerieren.

Die Untersuchung der Genübertragung beim Ti-Plasmid ist durch die Methoden der Gentechnologie wesentlich erleichtert worden. Mit diesen Methoden ist es möglich, die Ti-DNA zu isolieren, analysieren, modifizieren und ins Bakterium wieder einzuführen. Mit Standardverfahren der Gentechnologie können definierte Abschnitte des Plasmids entfernt oder neue hinzugefügt werden. Hierfür werden Restriktionsenzyme verwendet, welche die DNA an spezifischen Stellen schneiden, sowie das Enzym Ligase, welches DNA-Fragmente miteinander verkleben kann. Andere Methoden erlauben es, die Nukleotidsequenz entscheidender Bereiche des Ti-Plasmids genau zu bestimmen.

Ein großes Hindernis für die Anwendung dieses Systems für nützliche Zwecke ist die Tumorbildung. Schließlich möchte man ganze Pflanzen mit nützlichen Fremdgenen gewinnen, nicht eine undifferenzierte Zellmasse. Glücklicherweise stellte man fest, daß die Übertragung und Integration der T-DNA auch ohne Tumorbildung erfolgen kann. Man kann nämlich einen großen Teil der T-DNA deletieren, so daß nur die Grenzsequenzen übrigbleiben. Dieses Restfragment wird ohne weiteres übertragen und in pflanzliche Wirtszellen etabliert. Für die Übertragung und Integration der T-DNA sind Funktionen in anderen Bereichen des Ti-Plasmids zuständig. Dies ist besonders wertvoll, denn damit können die tumorinduzierenden Gene eliminiert werden. Zellen, die mit einem deletierten Stück T-DNA transformiert werden, wachsen auf geeigneten Medien zu ganzen Pflanzen heran. Die regenerierten Pflanzen sind gesund und vollkommen fertil. Das ursprünglich übertragene Stück T-DNA kann in allen Zellen der regenerierten Pflanze nachgewiesen werden. Daraus schließt man, daß die Fremdgene bei der Zellteilung ordnungsgemäß weitergegeben werden und sich funktionell in den Haushalt der Zelle einfügen können. Weitere Untersuchungen zeigten, daß die T-DNA auch auf die Keimzellen der regenerierten Pflanzen übertragen wird. In Kreuzungen wird sie an die Nachkommen der Pflanzen korrekt weitergegeben, wie man es nach den Mendel'schen Vererbungsregeln erwartet. Damit sind einige der wichtigsten Voraussetzungen für die praktische Nutzung des Ti-Systems erfüllt. Der nächste Schritt ist dann die Integration und Übertragung von anderen, nützlicheren Genen anstelle der Gene zwischen der 25 bp Duplikation der T-Region.

### Die Expression fremder Gene in Pflanzen

Es hat sich gezeigt, daß praktisch jedes beliebige Stück baut und mit Hilfe des Ti-Plasmids übertragen werden kann. Bis zu 50 kb Fremd-DNA sind auf diese Weise in Ta-

Mikroorganismen und aus tierischen Zellen blieben in den pflanzlichen Wirtszellen stumm.

Als Erklärung vermutete man, daß die Kontrollsequenzen der eingeführten Gene von den Übersetzungsenzymen der Pflanze nicht erkannt werden konnten. Es mußten also „chimäre“ Gene (Mischgene) mit anderen Kontrollsequenzen konstruiert werden, die in der Pflanze mit Sicherheit wirksam sein würden.

Zur Herstellung eines chimären Gens wurde die Kontrollsequenz des Nos-Gens einschließlich des Promotors vor ein Fremdgen gesetzt. Am anderen Ende des Fremdgens koppelte man die 3' Schlußsequenz des Nos-Gens. Als Fremdgen wählte man zunächst ein bakterielles Gen, das Resistenz gegen die hemmende Wirkung eines Antibiotikums bedingt. Verwendet wurden das *cat*-Gen (Chloramphenicol acetyl transferase), das Resistenz gegen Chloramphenicol hervorruft, und die APH(3')I- und APH(3')II-Gene (aminoglycosid phosphotransferase), welche Kanamycinresistenz bedingen. Diese Fremdgene wirkten nach Übertragung anstandslos. Als Kallusgewebe von infizierten Pflanzen auf antibiotikahaltiges Medium übertragen wurde, teilten sich die transformierten Zellen weiter, während die normalen Pflanzenzellen eingingen.

Da das Ti-Plasmid recht groß und unhandlich ist, wurde eine Verfeinerung des Systems eingeführt, wodurch es möglich wird, die genchirurgische Vorarbeit mit einem anderen Plasmid durchzuführen. Gewählt wurde das gentechnologisch bewährte pBR322-Plasmid des Darmbakteriums *E. coli*. In dieses kleine, sehr leicht zu isolierende Plasmid wurden die Grenzsequenzen der T-Region sowie der Promotor und die 3' Schlußsequenz des Nos-Gens eingebaut. Ein anderer Abschnitt des Plasmids wurde ausgetauscht, um die selbständige Vermehrung (Replikation) des Plasmids in *Agrobacterium* zu ermöglichen. Mit diesem modifizierten *E. coli*-Plasmid wird nun die Konstruktion von chimären Genen vorgenommen. Anschließend wird das Plasmid in *Agrobacterien* eingeführt. Unter der Fernwirkung eines „entschärften“ Ti-Plasmids kann dann das *E. coli*-Plasmid samt des eingebauten chimären Gens auf Pflanzenzellen übertragen werden.

Auf diese Weise wurden chimäre Resistenzgene auf Tabakzellen übertragen. Aus den transformierten Zellen des Kallusgewebes wurden ganze Tabakpflanzen regeneriert, deren Zellen alle die entsprechende Antibiotikaresistenz aufwiesen.

Der Erfolg dieser Versuche zeigt, daß im Grunde jedes beliebige Gen ins Pflanzengenom integriert und übersetzt werden kann. Aber für einen harmonischen Ablauf des Stoffwechsels muß das neu eingeführte Genprodukt in wohl dosierten Mengen und zu den passenden Zeiten in der Pflanzenentwicklung auftreten. Hier weist das bisher beschriebene System gewisse Unzulänglichkeiten auf. Denn die Kontrollsequenzen des Nos-Gens, die zur Konstruktion von chimären Genen verwendet wurden, erlauben zwar die Übersetzung des Fremdgens, aber die Expression des Gens in der Pflanzenzelle ist niedrig und konstitutiv (kontinuierlich). Deswegen ist man bemüht, chimäre Gene mit anderen Kontrollsequenzen zu konstruieren, die eine regulierbare Expression ermöglichen. Viele Pflanzengene sind beispielsweise lichtinduzierbar, d. h., sie werden nur dann übersetzt, wenn die Pflanze im Licht steht. Hierfür sind spezielle Kontrollsequenzen verantwortlich, die diesen Genen vorgeschaltet und nur im Licht aktivierbar sind. Die Etablierung von chimären Genen mit solchen Kontrollsequenzen in Pflanzenzellen gäbe einerseits Aufschlüsse über den Mechanismus der Lichtinduktion, zum anderen erlaubt sie die Steuerung der Genexpression von außen durch Licht.

In einer ersten Versuchsreihe dieser Art ist das bakterielle

wachsen, so erfolgt eine 20fache Erhöhung der *cat*-Aktivität im Vergleich zu dunkel gehaltenem Gewebe. Neuere Untersuchungen zeigen, daß eine Ergrünung des Gewebes für die Ausprägung dieses Effektes notwendig ist. Offensichtlich hängt die Übersetzung des chimären Gens sowohl vom Licht als auch von der Chloroplastenentwicklung ab. In weiteren Versuchen werden auch andere Kontrollsequenzen lichtinduzierbarer Gene getestet, so etwa die Kontrollsequenz des im vorigen Abschnitt erwähnten *chs*-Gens.

Die ersten Aminosäuren der kleinen Untereinheit des RuBisCo-Enzyms bilden einen Fortsatz mit Signalcharakter. Dieser Fortsatz sorgt dafür, daß die Peptidkette vom Cytoplasma, wo sie synthetisiert wird, in die Chloroplasten transportiert wird. Hier schließt sie sich mit einer zweiten, größeren Untereinheit zum fertigen Enzym zusammen, wobei die Signalsequenz entfernt wird. Die Aminosäuresequenz dieses Fortsatzes ist in den ersten Nukleotiden der entsprechenden Gensequenz im Kern kodiert. In neueren Versuchen wurde die Signalsequenz der kleinen Untereinheit an die Gensequenz des APH(3')II-Enzyms gekoppelt. Nach Übertragung durch das Ti-Plasmid konnte die gesamte Sequenz in der DNA des Kerns einer Tabakzelle integriert werden. Es konnte nachgewiesen werden, daß das neusynthetisierte Enzym vom Cytoplasma in die Chloroplasten der transformierten Zellen transportiert wird. Dies zeigt, daß man die Anhäufung bestimmter Proteine in den Chloroplasten durch gentechnologische Kunstgriffe sichern kann.

Noch andere Gene der Pflanze sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in bestimmten Gewebetypen übernet, in anderen aber nicht. So gibt es Gene, die nur in Blättern aktiv sind, und solche, die nur im Wurzelgewebe angedreht sind. Auch hier vermutet man, daß vorgeschaltete Kontrollsequenzen verantwortlich sind. Man nimmt an, daß diese Sequenzen mit bestimmten gewebespezifischen Stoffen reagieren, wodurch die Übersetzung der angeschlossenen Gene begünstigt wird. Mit Hilfe des Gentransfersystems von *Agrobacterium* soll geklärt werden, welche Nukleotidsequenzen für eine gewebespezifische Expression verantwortlich sind und mit welchen Stoffwechselprodukten der Zelle sie interagieren.

Es ist geplant, die bisher beschriebenen Untersuchungen zur Genexpression in Pflanzen als Grundlage für praktische Anwendungsmöglichkeiten zu nutzen. Um sowohl die Quantität als auch die Qualität mancher Pflanzenprodukte zu verbessern, sollen die entsprechenden Gene isoliert, gentechnologisch modifiziert und im Genom geeigneter Pflanzen mittels Gentransfer etabliert werden. Ein Forschungsschwerpunkt dieser Art ist die Verbesserung des Proteingehaltes der Kartoffel, insbesondere des Speicherproteins Patatin. Dieses Protein wird ausschließlich in Kartoffelknollen synthetisiert. Um die Menge an Patatin in der Knolle zu erhöhen, wäre es denkbar, die Anzahl an Patatingenen im Kartoffelgenom zu erhöhen. Gentechnologische Veränderungen der vorgeschalteten Kontrollsequenzen könnten ebenfalls zu einer verbesserten Übersetzung des Gens und folglich zur erhöhten Synthese des Proteins führen. Ein anderes wichtiges Ziel der angewandten Forschung im Bereich des Gentransfers ist die Verbesserung der Resistenz moderner Kulturpflanzen gegen Pilz- und Viruserkrankungen. Eine Möglichkeit besteht in der Identifizierung von Genen, welche die natürliche Resistenz mancher Pflanzenarten bedingen (siehe folgendes Kapitel). Sollte es gelingen, solche Gene zu isolieren, wird man als Nächstes versuchen, sie durch Gentransfer in andere Pflanzen einzuführen.

Andere, noch weitgehend hypothetische Pläne, zielen darauf hin, Resistenz mit Mitteln der Gentechnologie künstlich zu erzeugen. Hierzu sollen bestimmte Gene des Erre-

und an weiteren Vermehrungsschritten gehindert werden. Auch viruseigenes Repressorprotein könnte benutzt werden, um eingedrungene Virus-DNA zu inaktivieren. Solche Proteine werden normalerweise nach Infektion produziert, indem entsprechende Gene des Virus übersetzt werden. Sie werden in geringen Mengen synthetisiert und sorgen für

das geregelte Ablesen des restlichen Virusgenoms. Durch Kopplung solcher Repressorgene an anderen Kontrollsequenzen im Pflanzengenom könnte der Pegel an Repressorprotein in der Pflanzenzelle erhöht werden. Dies würde wiederum die Ablesung von eingeschleuster Virus-DNA blockieren.

---

## The Place of Cellulosics in the Fibre Industry: The Future

Dr. N. S. Wooding, Courtaulds PLC, London (UK)

The position of cellulosic fibres and particularly of man-made cellulosic fibres in the world industry is described. The trends which have become apparent in recent years are analysed and possible future developments for demand and production are considered.

The likely developments affecting major raw materials for cellulosic man-made fibres are outlined together with their impact upon the production economics and geographical distribution.

The unique flexibility of the viscose process is illustrated by a description of some of the newer developments in fibres exhibiting special characteristics. The exploitation of these properties in end-use is described.

The prospects for the research into new solvent systems for regenerated cellulose are reviewed.

The future of individual man-made cellulosic fibres is reviewed in relation to their acceptability and adaptability in end-use.

Die Bedeutung der Cellulosefasern und insbesondere der *man-made*-Cellulosefasern in der Weltindustrie wird beschrieben. Tendenzen, die in den letzten Jahren sichtbar geworden sind, werden analysiert und mögliche zukünftige Entwicklungen bezüglich Nachfrage und Herstellung in Erwägung gezogen.

Wahrscheinliche Entwicklungen, die die Hauptrohmaterialien für Cellulosefasern beeinflussen, werden zusammen mit den Folgen auf die Produktionersparnisse und die geographische Verteilung angesprochen. Die Forschungsmöglichkeiten nach neuen Lösungsmittelsystemen (solvent systems) für regenerierte Cellulose werden betrachtet.

Die Zukunft von einzelnen *man-made*-Cellulosefasern wird beschrieben, und zwar bezüglich der Aufnahme und Adaptierfähigkeit im Endverbrauch.

### Introduction

During this century man-made fibres have developed from a minor curiosity to a major player in the world textile industry. Against a background of an eightfold increase in the total world production of all fibres, natural and man-made, since the beginning of the century, man-mades have grown to the point where by 1983 they accounted for nearly 50% of total world fibre production. In total tonnage man-made fibre production in 1983 was 14 mn tonnes. Of this, synthetics accounted for 11 mn tonnes and cellulosics for 3 mn tonnes.

The continued growth of man-made fibres, both in absolute terms and as a proportion of the total, has in recent years been fueled by synthetics (Fig. 1). Cellulosics have been losing share for a number of years and are now exhibiting absolute decline. Nevertheless, cellulosics with a total production of 3 mn tonnes per annum continue to be an important part of the man-made fibre industry (Fig. 2).

This paper will examine some of the changes and trends apparent in the cellulosic fibre scene and will address possibilities for the future.

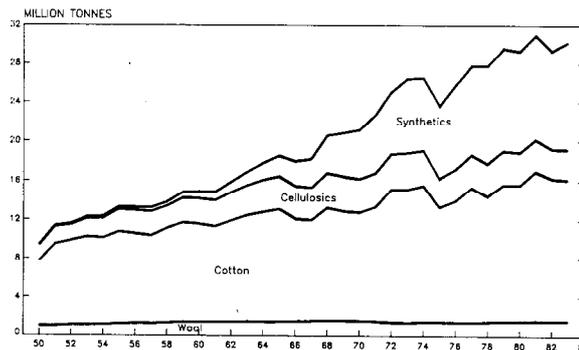


Fig. 1: World fibre production by major type (1950 – 1983)

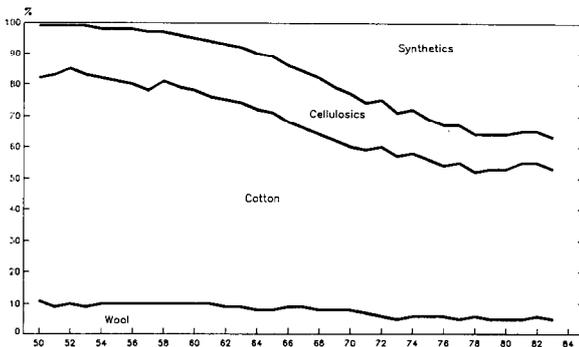


Fig. 2: Share of world fibre production by major type (1950 – 1983)

### Man-made Cellulosic Fibres

The fibres making up the total cellulosic man-made fibre group are shown in figure 3. It will be seen that with the sole exception of cellulose acetate cigarette tow all of these have in recent years been in decline. In seeking to look into the future it is instructive to examine the broad trends for each of the cellulosic fibres in turn.

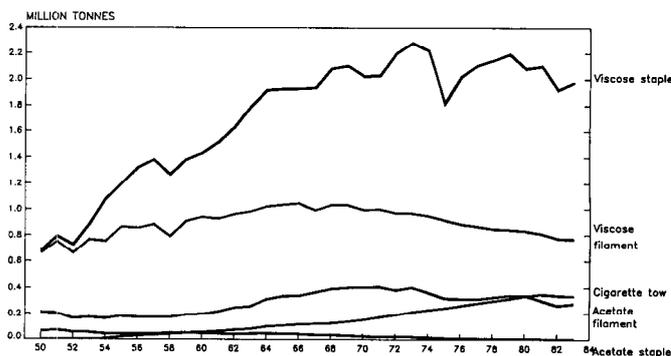


Fig. 3: World cellulosic fibre production (1950 – 1983)

### Rayon Staple

Rayon staple is by a considerable margin the largest part of cellulosic man-made fibre production and use, and for this reason, and also because of its very wide spread of end uses, it merits more detailed examination.

Although there has been a considerable fluctuation in recent years in viscose rayon staple production, latterly

there has been some indication of a decline; but the most striking trend is the shift of production from one part of the world to another. Here (Fig. 4) you can see the very pronounced reduction in Western Europe over the years, similar, slightly less dramatic reduction in North America and some reduction in Japan. By contrast East European production has grown fairly steadily and the rest of the world even more remarkably. There are two major reasons for the decline in production in the developed regions, such as Western Europe, North America and Japan. Firstly there has been the shift of production, particularly of commodity textiles, to less developed countries. The second reason is the fall in consumption of rayon caused by inter-fibre competition. It is difficult to disentangle these two influences quantitatively but I think there is no doubt that the more important of the two reasons is inter-fibre competition. Competition has taken place and continues to take place partly on cost grounds but also on fitness for purpose. Fitness for purpose is perhaps the more important point we need to concentrate on for the future.

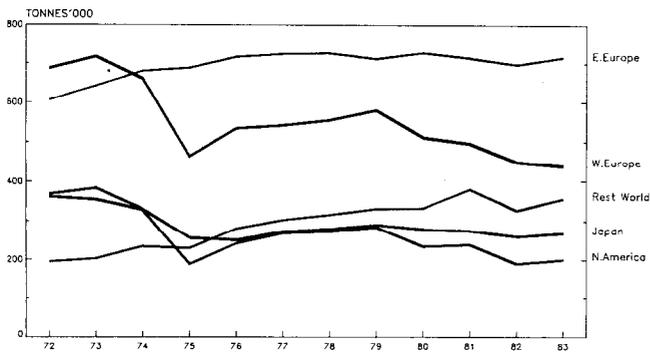


Fig. 4: World viscose staple production by region (1972 - 1983)

The changes in the consumption of rayon staple I was just looking at briefly were regional. Turning now to one part of the world subdivided by major end use, here (Fig. 5) I have plotted the consumption for the original EEC 6 nations plus the UK from 1972 to 1982. The decline shown in the upper part of the slide can be analysed into individual sectors as shown here (Fig. 6). The changes in apparel, particularly the increased penetration of synthetics - both alone and in blend, has taken place partly on grounds of minimum care and partly on grounds of fashion and of cost. In carpets the use of synthetics and in particular nylon to give high performance at low cost, has had a major impact, particularly upon crimped rayon staple which was at one time a very major player in the pile carpet field.

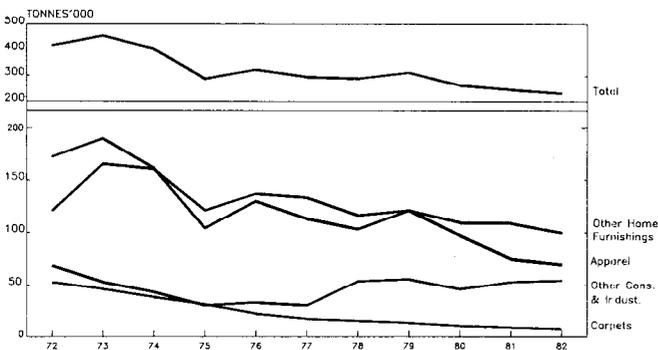


Fig. 5: Viscose staple consumption by major end use (EEC6 + UK, 1972 - 1983)

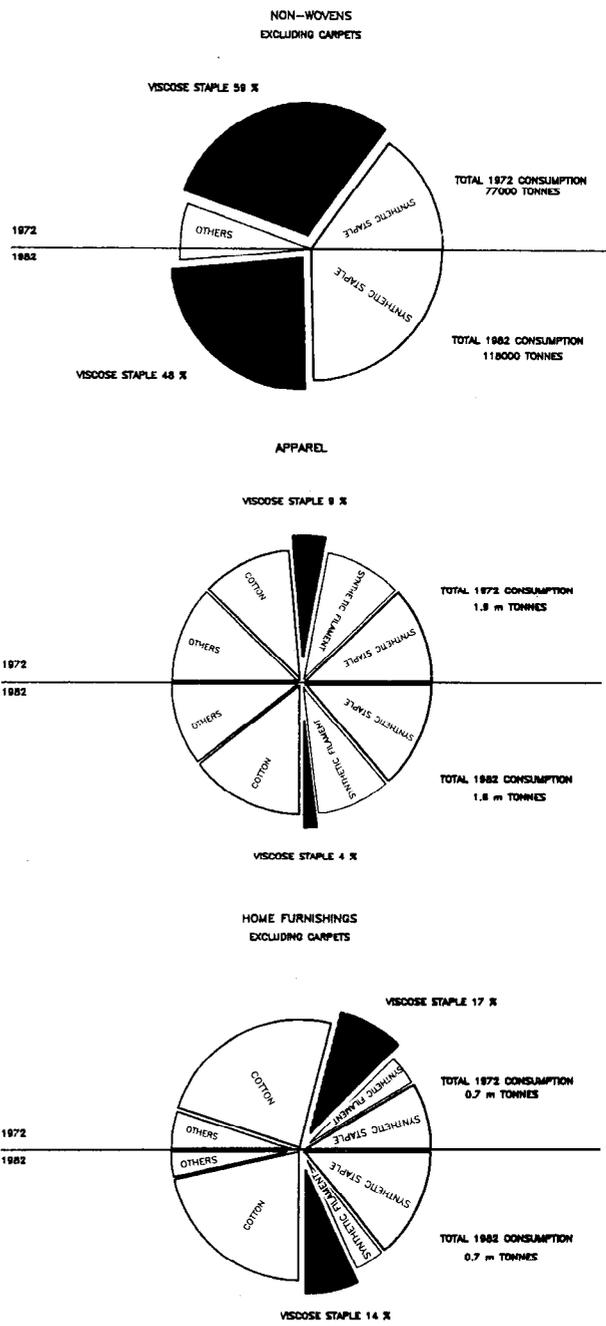


Fig. 6: Viscose staple: Share of fibre consumption by major end use (EEC6 + UK, 1972 - 1982)

Although there has been a decline in rayon's market share in home furnishings it is still a very major player although it is not, and was not in 1972, the dominant fibre in this sector.

In non-wovens viscose staple, which was the fibre holding the highest share of the market in 1972 (i.e., 58%) has lost out to synthetics, but still had a 48% market share 10 years later. It is also important to note that the overall total consumption in non-wovens (which excludes carpets) in this part of Western Europe increased from 77.000 tonnes in 1972 to 118.000 tonnes in 1982. In non-wovens which is such an important end use for rayon it is clear that it is the growth of polyester staple and of spunbonded materials which has taken the lead. The lightness, cost of production and in some cases superior product performance are all responsible for this change.

The next chart (Fig. 7) is a similar broad analysis of deliveries by the US producers of rayon staple during the last

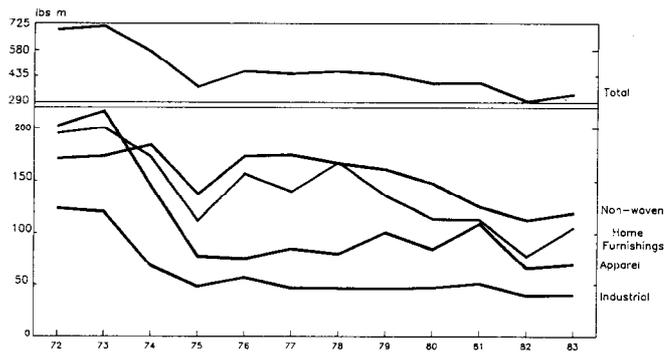


Fig. 7: U.S. producers deliveries of viscose staple (1972 - 1983)

12 years. Again we see a total decline and the pattern of movement by market segment. Fig. 8 shows how dramatic some of these moves have really been. Just as in Western Europe, apparel which was a minor part of usage of rayon staple in the US, has declined even further. Home furnishings where it has had an important but a relatively minor part again has declined. In nonwovens, where it was such a very large part of the total usage in 1972, there has been a very sharp decline as we see, from 68% in 1972 to 22% in 1982.

I am not trying to depress everybody. I am trying to bring out these facts, so that we can look those facts fairly in the face and decide what we have at our disposal to stop these trends and possibly reverse them.

Comparison of costs is particularly difficult between the cellulose and the synthetics at this time with considerable over-capacity in many of the synthetics, so that the establishment of true cost is quite difficult. Rather than do that I have taken the prices of viscose, expressed in 1982 cents per lb. (Fig. 9). The familiar fluctuation in price of cotton relative to viscose is depicted at the top right hand corner; polyester sharply decreasing in the early seventies, still in relative terms, below the price of rayon and moving along roughly at parity; polypropylene dropping sharply,

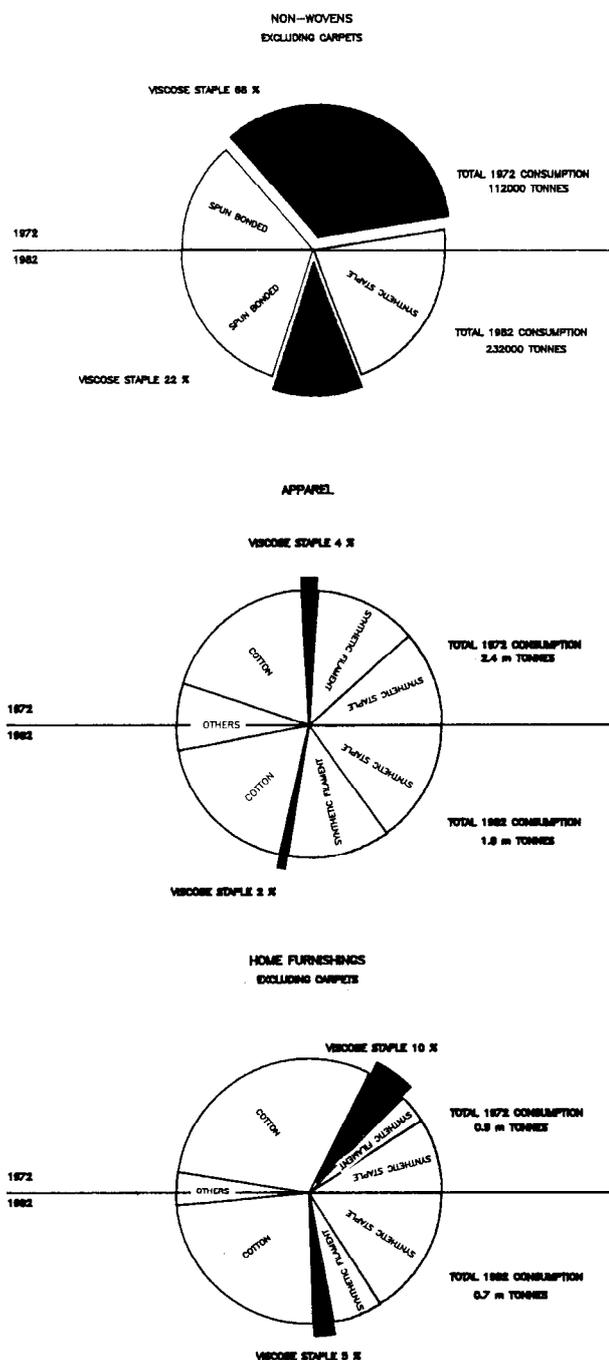


Fig. 8: Viscose staple: Share of fibre consumption by major end use (U.S.A., 1972 - 1982)

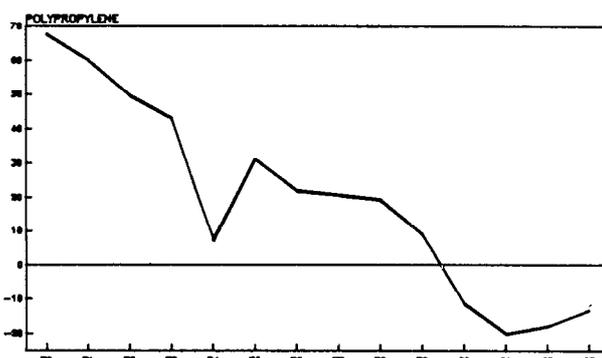
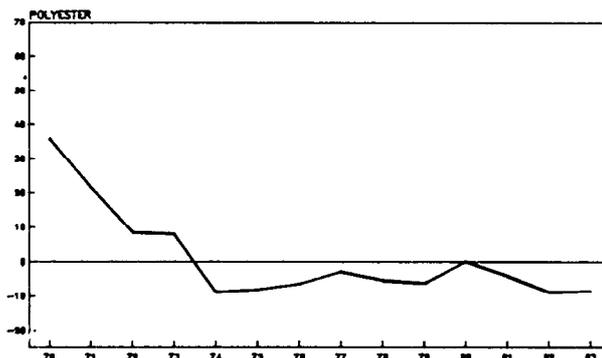
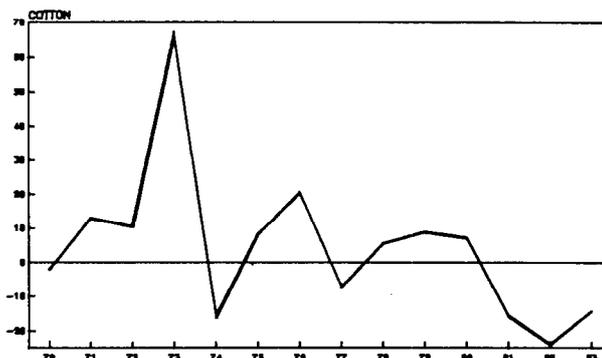


Fig. 9: U.S. staple fibre prices relative to viscose (1982 c/lb)

and it is for many of us to speculate whether it will go on dropping or not.

I think what has happened to rayon in the face of competition from polyester, needs to be kept very clearly in mind in looking at the challenge from polypropylene. We all tend to say, „Don't worry about polypropylene. It's hydrophobic. It's undyeable. It's aesthetically unpleasant.“ But I put it to you that, when a commodity fibre which can be made as we all know very easily without very large capital investments, when its achievable price – which I think is in this case related to cost – is coming down in the sort of fashion seen in figure 9, then it presents a very real threat to other fibres in the field and not least to rayon. And although there are all these deficiencies which we all stress and emphasise at every opportunity, we must not forget that many of them can be overcome by blending. I think it is very important that we should recognise the threat which is there and the challenge which this presents.

### Rayon Filament

I shall deal now rather briefly with viscose filament (Fig. 10). Again the total world production has come down slowly but very steadily. The two components viscose filament textile yarn and viscose industrial yarn have both declined. The main features of the decline are not very different in kind from those of rayon staple. Production in Western Europe of viscose rayon filament halved from 400.000 tonnes to 200.000 tonnes between 1970 and 1981, and in the USA the drop over the same period was from 330.000 tonnes to 140.000 tonnes. The production in Eastern Europe over the same period rose from 326.000 to 386.000 tonnes. The broad reasons for the changes in Western Europe and in the USA are well known. On the textile front the relatively high cost and low performance of filament rayon has caused it to be used in a narrow range of end uses, and even in those where its performance characteristics are outstanding – notably linings for outerwear – the penetration of the synthetics has been growing steadily. The factors are the same as those I have touched upon for viscose staple: cost, both of the raw material and of the conversion from yarn to fabric, fashion, and most importantly the characteristics, particularly in relation to easy care.

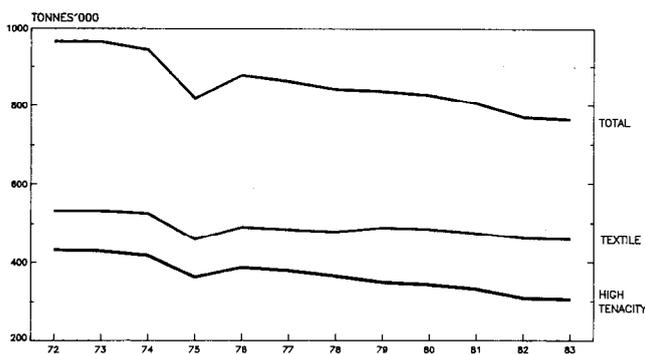


Fig. 10: World viscose filament production (1972 – 1983)

For viscose industrial yarn the scene is slightly different. The reasons for the shift to other materials do not require detailed description. Overwhelmingly the cost of unit strength in the tyre – the cost/kg of tensile strength embedded in rubber – was the overwhelming influence in shifting from rayon to nylon, to polyester, to steel and glass and so on. Indeed, had it not been for the development of the radial tyre for which rayon has interesting and useful characteristics, I think the rate of decline of high tenacity filament viscose would have been even greater and it may have even disappeared altogether. Although viscose

industrial yarn is much smaller today, it looks to me as though it is likely to command a place in the industrial textile reinforcing market for a long time to come, unless there are radical developments either in tyre building or in vehicle suspension design.

### Cellulose Acetate

I will turn now to cellulose acetate. Depicted here (Fig. 11) you will find the total world production from 1972 – 1983 and as we see there has, in fact, been an increase. The whole of that increase has come from the growth of cellulose acetate cigarette tow which has overwhelmed a steady decline in textile yarns. I again think the factors involved are a combination of high cost of a complicated process producing a rather weak yarn, and competition both in efficiency of manufacturing and in turning yarn into fabrics and garments from the alternatives, synthetic fibres. Although cellulose acetate is a minor player in the world textile scene, I think there are a number of important lessons that are to be drawn from it and I think it is worth just dwelling upon them.

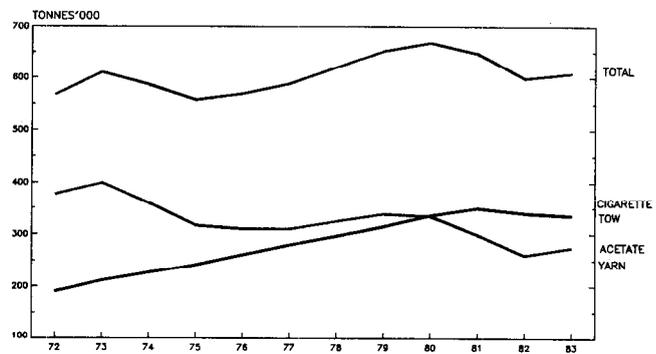


Fig. 11: World production of acetate tow and filament yarn (1972 – 1983)

Cellulose acetate filament, in both diacetate and triacetate form, has an unique combination of properties. On one hand, it has most of the dyeing and comfort characteristics of a cellulosic, but yet it possesses easy-care characteristics exhibited by the synthetics. Its lustre and its handle, particularly in fine filaments, are aesthetically attractive and there seems to be no end to the variations which can be brought about by ringing the changes on yarn structure, combination yarns and fabric finishing techniques. It seems to me therefore that, although on the straight economic facts one would expect the decline to continue, it will still at some point level out because it has characteristics which are special and which the textile producer, designer, and stylist can exploit. I think this is a lesson – a very important one – to bear in mind.

Cellulose acetate cigarette tow I don't think we should waltz upon because it is so distinctive. It stands alone as being a product with a single end use and one for which it is, as far as one can see, uniquely suitable. Certainly it has replaced earlier materials used for filters in cigarettes: paper, rayon, cotton wool, and several others. Its processing characteristics in the manufacture of rods for cigarette filter tips, the ability to be handled on very high speed automatic machinery and the characteristics of the filter seem to be unmatched by any alternative material so far, and a lot has been tried. There is another factor which I must touch upon. The acetate filter is, after all, a very small component of the total cost of a cigarette and yet one is led to believe – some of us here indeed know – that the satisfaction which the smoker obtains can be very easily modified by changes in the filter tip. Because of this curious combination of its enormous influence on the consumer receptivity of the product together with its very small

fraction of the total cost, cellulose acetate cigarette tow presents, I suggest, a very formidable barrier to the entry of any alternative material. To the extent that the total world market for tipped cigarettes is growing, I think we are likely to see further growth of cellulose acetate for this purpose.

The next chart (Fig. 12) shows the distribution of markets in 1982 for both cigarette tow and acetate filament yarns.

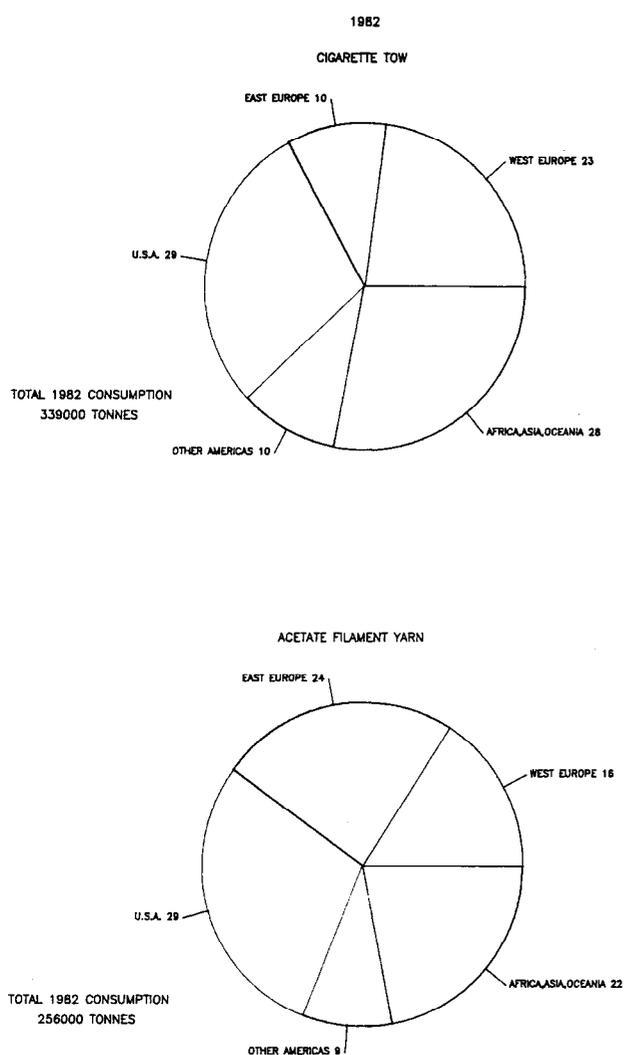


Fig. 12: World consumption of acetate fibres

## The Future

In this first part of my talk I have aimed to draw out the facts, without dressing them up, without trying to gloss over the moves that have been taking place and perhaps which will continue to take place. What I would like to do now is to talk about some of the factors which will influence the situation from here on. I want to talk briefly about some overall economic considerations, the developments in the technology of existing processes, about product development and to touch briefly on new processes.

## Overall Economic Influences

So far as the economic influences are concerned, the shift of production of commodity textiles away from the developed countries to the less developed countries we have already noted. We noted that rayon staple, the biggest player in the field, has decreased sharply in Western Europe and the USA and to some lesser extent in Japan, but has grown in

Eastern Europe and the rest of the world. One of the reasons for the decline in the developed countries has been a shift of consumption both regionally and to other fibres, and a growing excess of production capacity over demand in those self same regions. While consumption has been growing in other parts of the world, it has become increasingly less economically attractive to manufacture, say, in Western Europe and to bear the burden of escalating shipping costs in selling the product on the other side of the world. Whether the establishment of local production in Taiwan, Indonesia, Thailand and India has been economically attractive is perhaps questionable, but the fact has been established that they are competing not only for local sales but also for sales in third markets. This has made production in Western Europe, North America and Japan less attractive. Further green field investment in developing countries is in many cases not attractive on normal economic analysis but with support from national governments and in some cases from world agencies, such local production is likely to proliferate and to grow.

The excess of production over demand in Western Europe, the USA and Japan and the impact it has had upon realizable prices, and hence upon profitability, has led to considerable contraction of viscose staple in those countries. Some of that is still going on, but the restructuring that has taken place is certain to return the majority of producers to a degree of profit. Whether this is stable is quite difficult to foresee, but at least it has restored a partial balance. I would just like to touch upon dissolving pulp which is, after all, the raw material for the industry we are talking about; and a very large and important element of cost.

On the left (Fig. 13) is a pie-chart for 1965 and 1980 respectively of production and on the right a similar pair of charts for consumption.

Less than 20 years ago more than 80% of dissolving pulp was produced in Western Europe, North America and Japan, taken together. By 1980 that percentage had dropped to 60%. In the same period consumption of dissolving pulp has dropped from 77% of world total to 55% in the same three regions. A significant shift of both production and demand to developing countries and to Eastern Europe is clear. The establishment and growth of cellulosic fibre production in those areas has been the driving force for the shift of pulp consumption and to some extent for the shift of pulp production. The driving force in the future, however, could very well come the other way around. Although it is possibly a controversial point to make at this venue, it is a fact that the lowest cost dissolving pulp producers are those in tropical or semi-tropical areas: Brazil, other parts of South America and Southern Africa. And the low cost of both growing and harvesting wood in those regions confers a very distinct advantage on the producer, especially through the possibility of cultivating high growth-rate species of tree. The regions just mentioned, plus Indonesia and other parts of the Far East, are all areas in which certain species, including strains of eucalyptus, grow very much more rapidly than do soft woods in the Northern hemisphere.

It seems probable that in the next 20 years significant dissolving pulp production will be established in some or all of India, Pakistan, Indonesia and in other areas of South East Asia and maybe South America. Once that has happened the low cost base that will be provided coupled with the absence of long distance freight will provide an incentive to establish or expand man-made cellulosic production even further in those regions. We can therefore expect, I believe, to see a further shift from the developed to the less developed parts of the world in cellulosic, fibre production – certainly in staple though probably not in filament – and we may see as a result of that the pattern of total production and consumption reversed.

When I was preparing this paper I wanted to say something about genetic selection and cloning and I am glad I didn't try to say too much about it, because in view of what Prof.

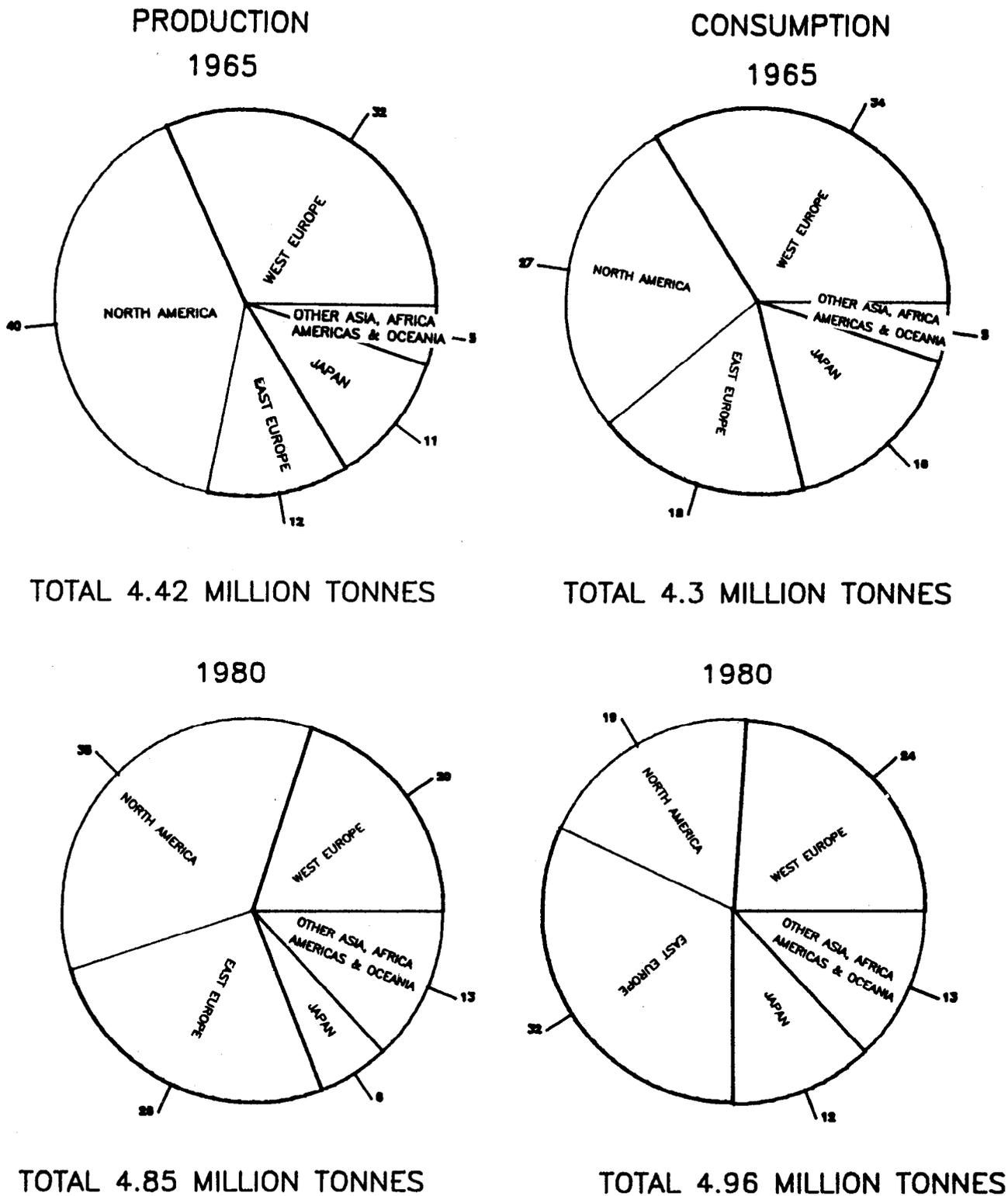


Fig. 13: Dissolving pulp supply/demand; trends by region

Schell had to say to us in the previous talk I would have felt very embarrassed about any comments which I might have made. Nevertheless, genetic selection, which has been going on for several years, is showing some remarkable results. If the very impressive techniques that Prof. Schell outlined to us can be harnessed, then it seems to me that there could be very dramatic improvements in the rate of growth of wood, and hence in its cost. It is worth dwelling upon that; because let us not forget that for all the

disadvantages, some of which I have listed in the first part of my talk and some of which are seized upon by our synthetic fibre competitors, we have a number of very clear advantages and one is that our raw material is growing as a plant; as a tree. If the sort of techniques which Prof. Schell was talking about can be deployed and if those advantages which have already been made, especially in South America, can be extended even further, then we could have a very major impact upon our raw material cost base.

## Dissolving Cellulose Situation and Development Trends

Louis A. Hiett, The Buckeye Cellulose Corporation, Memphis, U.S.A.

This paper examines the worldwide dissolving pulp production situation and the utilization of dissolving cellulose in man-made fibers, the predominant application for the „chemical that grows“. Emerging trends are noted, and future developments are projected.

Rather definite patterns of cellulose use have developed, certain pulp types being favored, respectively, for different fiber applications. Most dissolving pulp is produced by the sulfite process, but in the U.S. the sulfate process is important, especially for the production of higher purity cellulose. Sulfite hardwood pulp dominates in the viscose staple application; softwood pulp, both sulfite and sulfate, is used in viscose textile yarn; and high purity sulfate pulps are used for viscose industrial yarn. The viscose staple application is characterized by a high degree of backward integration into pulp supply.

In general, cellulose represent mature markets and technologies in the industrially developed nations of the world. There are, however, evidences of change and new vitality in cellulose, and the next one or two decades could see major shifts in the character of the industry and its principal loci.

Further cellulose capacity rationalization can be expected in Western Europe, and the viability of the remaining small European dissolving pulp producers will be threatened. The Nordic producers, feeling some of this same market shrinkage and seeking higher value-addition for their high-cost wood could convert additional dissolving pulp capacity to paper and fluff pulp or paper. The heavily-export-dependent U.S. dissolving pulp manufacturers will continue to be motivated to reduce costs by the increasing availability of lower-cost pulps in other parts of the world.

While capacity rationalization may be taking place in the West, new cellulose installations can be expected in the controlled economies of Eastern Europe and in the state-centered capitalistic economies of Asia. The U.S.S.R. has bountiful supplies of wood, and new rayon capacity and new dissolving pulp capacity can be planned jointly to provide both jobs and textiles for a better standard of living in the Soviet Union. Burgeoning populations, increasing industrialization, an abundance of fast-growing hardwoods, and climates which commend cellulose textiles, provide a confluence of favorable circumstances for important growth of cellulose in Asia in the coming years.

Dieser Vortrag untersucht die weltweite Produktionssituation von Chemiezellstoff und die Verwendung von löslicher Cellulose in Chemiefasern, dem Hauptanwendungsgebiet für den Rohstoff, der sich nachbildet. Auch werden sich abzeichnende Trends festgestellt und zukünftige Entwicklungen umrissen.

Es haben sich ziemlich genaue Strukturen der Celluloseanwendung entwickelt, wobei gewisse Zellstoffarten eine Vorrangstellung, besonders im Hinblick für verschiedene Fasernanwendungen, besitzen. Ein Großteil des Chemiezellstoffes wird durch den Sulfitprozeß erzeugt. Jedoch besitzt in den USA der Sulfatprozeß Bedeutung, besonders für die Produktion von hochreiner Cellulose. Hartholz-Zellstoff aus dem Sulfitprozeß dominiert bei Viskosestapelanwendungen; Weichholzzellstoff – sowohl aus dem Sulfit- als auch aus dem Sulfatprozeß, wird für Viskosetextilgarn verwendet; hochreine Sulfatzellstoffe werden für Viskoseindustriegarn verwendet. Die Viskosestapelanwendung ist gekennzeichnet durch einen hohen Grad an Rückeinsatz in das

Im allgemeinen stellen cellulose Fasern ausgereifte Märkte und Technologien in den Industriestaaten der Welt dar. Es gibt jedoch Hinweise auf Änderungen und auf größere Vitalität bei

den cellulose Fasern, und die nächste Dekade oder die nächsten zwei Dekaden könnten größere Verschiebungen in der Struktur der Industrie und in deren Hauptstandorten zeitigen.

Eine weitere Rationalisierung der cellulose Faserkapazität kann in Westeuropa erwartet werden, und die Lebensfähigkeit der westlichen kleinen europäischen Chemiezellstoffproduzenten wird bedroht sein. Die skandinavischen Produzenten, welche teilweise diese Schrumpfung dieses Marktes zu spüren bekommen und eine höhere Wertschöpfung für ihr teures Holz zu erreichen versuchen, könnten zusätzliche Chemiezellstoffkapazitäten in Papier- und Fluff-Zellstoff oder Papier umwandeln.

Die in hohem Maße exportabhängigen Chemiezellstoffproduzenten in den USA werden weiter motiviert sein, die Kosten durch Erhöhung des Angebotes an billigen Zellstoffen in anderen Erdteilen zu verringern.

Während es im Westen zu einer Rationalisierung der Kapazitäten kommen kann, werden in den kontrollierten Wirtschaftsregionen Osteuropas für cellulose Fasern sowie in den stark zentrierten kapitalistischen Wirtschaftsregionen in Asien neue Anlagen erwartet. Die U.S.S.R. hat genügend Holzreserven, und neue Rayon-Kapazitäten und Chemiezellstoffkapazitäten können gemeinsam geplant werden sowohl zur Schaffung von Arbeitsplätzen als auch Textilien für einen höheren Lebensstandard in der Sowjetunion. Eine rasch wachsende Bevölkerung, zunehmende Industrialisierung, ein überreiches Angebot von schnellwachsenden Harthölzern sowie klimatische Bedingungen, in welchen cellulose Textilien bevorzugt werden, alle diese Faktoren bieten ein Zusammentreffen von günstigen Umständen für das wichtige Wachstum von cellulose Fasern in Asien in der Zukunft.

Examination of the statistics which define the worldwide cellulose market reveals an apparent maturity and stability in this industry; overall, there is neither growth nor decline of major significance. Beneath this surface stability, however, there appear to be some currents of change, and the intent of this paper is to define and interpret these new directions as a part of describing the world dissolving cellulose industry of today and, perhaps, tomorrow.

The information presented here is based on a personal survey of dissolving pulp producers around the world, reputable literature references, information from industry associations, and discussions with a number of the leading dissolving cellulose consumers in Europe and the U.S.

Even though it is a relatively small part of the total pulp market, the dissolving cellulose business is quite large – about 5.5 million metric tons of capacity is in place worldwide. Although new dissolving cellulose production and cellulose conversion capacity will be installed, total world capacity will probably change little over the next few years; the expected growth in some regions is likely to be largely offset by economically- or environmentally-motivated plant closings in other areas. Most of the projected capacity increase will be accounted for by East Europe, Africa, and Asia; the cellulose industry appears to be growing to the East and South, a trend which will be discussed later.

### Dissolving Cellulose Applications

Although man-made cellulose fibers are the main outlet for dissolving pulp, chemical cellulose finds application in many other chemical and papermaking end-uses where high-purity cellulose or special fiber properties are required (Tab. 1).

Over three-fourths of the consumption of dissolving pulp is in the manufacture of man-made cellulose fibers, and most of the remaining consumption is in other chemical conversion applications. Dissolving cellulose is used in man-made fibers, viscose and acetate film; cellulose ethers, such as CMC, propellants, lacquers and coatings, plastics, sponges, and sausage casings. In addition, a small amount of such high-purity cellulose is used for filter papers,

pay a premium. It is not surprising therefore that the search continues for alternative methods by totally different methods of production.

There is a whole range of compounds which are either solvents or swelling agents for cellulose. Many of these have been known for a very long time. Recently – I suppose in the last 10 years – there has been some research and some interest in the possibility of devising a process based upon alternative solvent processes. It seems to me that reduction in cost on its own, unless massive, is unlikely to justify the sort of investments that would be required for completely new processes. On the other hand it also seems to me that minor variations in properties are unlikely to justify such an investment. But if, as seems possible from some of the work which has been done and parts of which will be

described this week, there is the prospect of generating a new range of fibres with distinctive properties yet retaining the aesthetic and raw material availability advantages of cellulosics, then the opportunities offered by solvent systems could be a very important influence on the future.

### Conclusion

In conclusion, I have attempted to outline the trends which have occurred in cellulosic fibres, and some of the factors that may continue those trends. But more important than these are the factors which can reverse those trends. There are enormous challenges and possibilities before us and I am encouraged by the fact that many of the things we shall be hearing later this week show that this challenge has been accepted.



**MAYREDER**

INGENIEURE MAYREDER, KRAUS & CO.  
MAYREDER KEIL, LIST U. CO.  
BAUGESELLSCHAFTEN M. B. H.  
LINZ / WIEN / INNSBRUCK / GRAZ

INDUSTRIEBAU  
FERTIGTEILBAU  
KRAFTWERKE  
TALSPERREN  
BRÜCKENBAU  
WASSERBAU  
STRASSENBAU  
HOCHBAU

FASSADEN-  
RENOVIERUNGEN  
TUNNELBAU  
TOTALUNTER-  
NEHMERSCHAFT  
DRUCKLUFT-  
GRÜNDUNGEN  
PROJEKTIERUNGEN

Mitglieder der Vereinigung industrieller Bauunternehmungen Österreichs



## Process Technology Development

I would now like to turn briefly to process technology developments. Although costs have continued to benefit from improvements in efficiency brought about by technological changes in the process, the products are those of a mature industry. It is an industry that, as we all know, has been in being for certainly 80 or more years. It is not surprising therefore that the improvement in costs has been more than equalled by improvements in the synthetic fibres; that is to say, newer fibres employing newer processes and having further to go down the learning curve. Nevertheless the size of our industry shows a relatively slow rate of decline. The possibilities I have just been mentioning of dramatic shifts in raw material cost base and the return to profitability in recent years all suggest that continued investment in research and development will bring about further efficiency and cost improvements which should be well worthwhile.

Looking back over the past 20 years there have been major developments in most of the cellulosic fibre processes. We should be encouraged by these, and it is very unlikely that they have come to an end. Viscose rayon manufacture using continuous or semi-continuous large reactors has become firmly established. The development of continuous filtration techniques have, because they are continuous and mechanised, lent themselves to automation of what was formerly a very labour intensive part of the process with resultant reduction in costs. The increase of output per unit of extrusion machinery, either by increasing speeds as in the case of cellulose acetate, or by the increase in total denier per unit of equipment, has been just as significant. It seems therefore to me that every further change which can result in more incremental improvements should be exploited to similarly good effect.

One of the areas which I think has hardly been touched yet is that of the application of in-line computer control. Many of you here, like myself, are very familiar with the awkwardness and complexity of man-made cellulose production processes. I think most people would agree, that if we could run that little bit closer to the control limits of temperature, of reagent concentrations, of lubricant applications, of moisture contents and so on, then we could definitely bring about certain improvements in the consistency of quality and also a significant improvement in cost. This is a possibility which is now open to us. It is not simple, but has begun to be applied, and it is proving a powerful technique.

All man-made fibre production is pretty energy intensive. Cellulosics are no more so than are the synthetics, but because the processes were established in an era of cheap energy, they have tended to use energy in a rather loose way. There should be some very big changes such as the use of multi-effect evaporators, the re-use of waste heat etc. I speak from my personal experiences and also from seeing what others have done when I say that there are still some big advances which one can make.

## Product Development

I turn now to product development. I have stressed repeatedly that what has happened within the last 15 – 20 years in cellulosic consumption has been linked very heavily with fitness for purpose of the product. I believe that in spite of the decline that we have seen overall and the geographical shifts in rayon staple, we still have a product which is both important in volume and has a future if we learn the right lessons from what has gone before. I believe this situation presents to us a challenge and an opportunity.

Our president, in his opening remarks, exhorted us during the three days of this conference to put aside pessimism and to be optimistic. I am optimistic, because I think that the challenge and the opportunity are quite real and I think we have to face it. I also think we have very fortunately the possibility of developing new products because of the inherent flexibility and versatility of many of the processes

which we use in making these fibres. Other papers in this Congress will deal in detail and specifically about some of these new product developments. I put it to you that they are the most important areas towards which we should be harnessing our efforts in the next few years. Without the product developments made within the last 20 years I believe we would see a much gloomier picture than that which I have described this morning. We would have seen a very rapid decline, but there have been some very important developments. Some of the earlier ones centred around polynosic fibres, the high wet modulus fibres and the high tenacity fibres. Some of the hopes expressed at a time on the part that they were likely to play, have not been realised. This was not because the developments themselves were unsuccessful, but because of corresponding or similar developments in the synthetic fibres and because of shifts in demand. High wet modulus fibres, however, continue to occupy an important place in the man-made fibre industry. High tenacity filament led to high tenacity staple, and further developments giving not only high strength but also high durability, which gives benefits both in processing, manufacture and in end use, are beginning to assume a new importance. The increasing sophistication of textile demand and the proliferation of variants of the synthetics has promoted the developments of a number of new cellulose – especially for blending.

Prospects for polypropylene, I touched upon earlier. Let us not forget that this is not just a threat, but a challenge and an opportunity. Recent new developments some of which we shall hear about during the course of the week include dye variant fibres, fibres with controlled cross-section giving specific appearance characteristics, finer filaments and hollow inflated fibres both to endow the product with comfort absorbency and in some cases to break into completely new fields. These are all very important. If I had more time I would like to go into more detail about some less obvious characteristics, such as the ability to colour the fibre during production. Of course you can colour any synthetic fibre during production, but the versatility which cellulose has, because of its polymer characteristics and because of the characteristics of the processes we use, make it especially suitable for mass colouration, and the ability to control that process – particularly in filament formation so as to produce small custom-made quantities – is a very powerful tool which is not so readily available to the synthetics.

There is going to be a very large part of this congress devoted to a major sector of industrial uses, therefore it is not for me to waste your time by summarising what will be presented much more expertly later during this week. The increasing demand for technical and industrial fibres is a further opportunity and a challenge.

## New Processes

Finally I would like to say a few words about new processes. If we look back 30 years ago or so, the search for improving efficiency of production and reducing cost so greatly has often led to debasing of the product, either by producing fibres with barely adequate properties or which were not consistent. On the other hand, the development of new products – new variants, novel fibres, the type I have just been touching upon – frequently resulted in processes which put a premium on cost.

The history of the textile industry is littered with examples of objectives, which have never been brought to commercial fruition because of this need for premium to balance increased cost. I suppose the glaring example, which upsets everybody in this room, is flameproof textiles. Nobody, layman or expert alike, can deny the desirability and in some cases the necessity for flameproofing. We have had flameproof fibres; we have had flameproof after treatments, not all of which were very satisfactory but some certainly conferred a degree of flame resistance without harming the aesthetics and yet none have really taken off. Why? Because at the end of the day the consumer will not

Table 1: Dissolving Cellulose

ESTIMATED DISTRIBUTION BY END-USES	
Mid-1980's 000 MT	
<i>Cellulosic Fibers</i>	
Viscose Staple	2100
Viscose Filament Yarn	
– Regular Tenacity <sup>1</sup>	490
– High Tenacity	330
Acetate Filament Yarn	310
Acetate Staple and Tow	360
Total Fibers	3590 (76 %)
<i>Other Chemical Conversions<sup>2</sup></i>	
Cellophane	348
Cellulose Ethers	271
Cellulose Nitrate	200
Molding Powders	111
Acetate Films/Moldings	47
Sponges	25
Sausage Casings	22
Total Non-Fiber Chemical Conversion	1024 (22 %)
Special Paper Pulps	100 (2 %)
TOTAL	4714

1) Includes Cuprammonium.

2) Estimates per Frost & Sullivan.

saturation paper for resin laminates, vulcanized fiber, and artificial leather. None of these categories is expected to show significant net growth in the next decade on a worldwide basis, but regional growth will take place in certain product areas.

In the world's free-enterprise economies, mid-1980's production of man-made cellulosic fibers (including cigarette tow) is estimated at about 2.3 million metric tons/year (MTPY); production in East Europe, the U.S.S.R. and the People's Republic of China of about 1.3 million MTPY results in a world total of approximately 3.6 million MTPY. These estimates are based on continued recovery from 1982 lows without reaching pre-1980 highs (in West Europe and the U.S.A., current capacities are below the 1979 production levels). At such production levels, capacity utilization should be rather high as a result of the rationalization resulting from the West European plant closings of recent years.

Other applications for dissolving pulp now require over one million MTPY, which, added to man-made fiber requirements, brings current demand for dissolving cellulose to almost five million MTPY. Worldwide dissolving pulp capacity in the mid-80's is estimated at about 5.5 million MTPY, providing a good balance with the demands of the consumers of high-purity cellulose. With such capacity and with its factories supplied by a replenishable raw material, the dissolving pulp industry can assure its customers of ongoing supplies of their raw material.

### Dissolving Cellulose Capacity

Distribution of dissolving cellulose capacity by geographic area is summarized in table 2.

With only about one-fifth of the world's population, Europe, including the U.S.S.R., and North America account for almost, 80 % of the world's dissolving cellulose

Table 2: Dissolving Cellulose Capacity

WORLD SUMMARY	
Area	Estimated Capacity 000 MTPY
West Europe (Incl. Nordic)	939
East Europe (Incl. U.S.S.R. & Yugoslavia)	1624 (U.S.S.R. ~ 1000)
U.S.A.	1711
Canada & Other Americas	310
Japan	364
Other Asia, Africa & Oceania (Incl. 410,000 MTPY in South Africa)	600
World Total	5498

East Europe, ex. U.S.S.R., is FAO<sup>1</sup> estimate of 1984 capacity – other estimates based on personal survey and Post's & Philipp's directories.

capacity. The U.S.S.R. and the U.S.A. are the largest producers, but South Africa is becoming increasingly important.

Although West Europe remains a major dissolving pulp producer, there has been some recent rationalization in the cellulose production and conversion industry of this region.

Table 3: Dissolving Cellulose Capacity – West Europe Recent Plant Closings/Conversions

Company	Estimated Capacity 000 MT	Comments
Ahlstrom Osaakeyhtio	50	Discontinuing dissolving pulp production in 1985.
Borregaard Oesterreich	45	Converted to paper pulp.
Cellulose des Ardennes	35	Converted to hardwood paper pulp.
Empresa Nacional de Celulosas	25	Discontinued dissolving, January 1983.
Iggesunds Bruk AB	75	Stromsbruk dissolving mill closed 1981.
La Cellulose D'Alizay	65	Discontinued end of 1980 – beech procurement difficulties.
La Cellulose du Pin	30	Discontinued dissolving pulp production in 1983 (very limited production may continue). Plant produces fluff pulp now.
Serlachius OY	75	Installing CTMP for August 1985 conversion at Lielahi plant. <sup>1</sup>
TOTAL	400	

1) Serlachius may continue dissolving pulp at its Mantta plant after 1985.

Several West European viscose producers have ceased operation in recent years, four of the smaller West European producers closing in that grim year 1982 alone. Correspondingly, eight of the smaller West European dissolving pulp producers will have ceased operation or converted to paper pulp in the period 1981 – 1985, reducing West European capacity by almost one-third. (Tab. 3).

Although there have been a number of plant closings, eleven companies continue to manufacture dissolving woodpulp in West Europe. (Tab. 4)

**Table 4: Dissolving Cellulose Capacity – West Europe**

Company	Process	Species	Estimated Capacity 000 MT
Bayerische Zellstoff AG	Sulfite	Spruce	54
Billerud	Sulfite	Spruce	80
Borregaard	Sulfite	Spruce	150
Lenzing AG	Sulfite	Beech (mainly) + Spruce	115
Keski-Suomen Selluloosa	Sulfite	Pine/Spruce	55
Rauma-Repola OY	Sulfite	Pine/Spruce	160
Saugbrugsforeningen	Sulfite	Spruce	70
Schwäbische Zellstoff AG	Sulfite	Spruce/Beech	40
Snia BPD-Chimica Del Frioli	Sulfite	Beech	70
Sniace	Sulfite	Eucalyptus	70
Westfälische Zellstoff AG (2 plants)	Sulfite	Beech	75
		Total	939

Most of the remaining non-integrated continental European dissolving pulp plants are also small, and their continuing economic vitality could be uncertain were it not for the special support of their mostly-local customers, who value the availability of nearby suppliers. Lenzing, the only continental producer of major size, also enjoys the advantage of integration with an adjacent viscose staple plant.

The other large European producers are in the Nordic countries, where high wood costs will continue to force emphasis on optimum wood utilization and maximum value additions. There will be pressure to integrate into paper manufacture or to convert to higher yield pulps, as Serlachius has recently announced it plans to do next year.

Interviews with major West European consumers of dissolving cellulose reveal no expectations of significant growth in consumption in the next decade. With eager U.S. exporters standing ready, with significant captive supply, and with continued encouragement and support of domestic suppliers, Western Europe should have ample supplies of dissolving pulp available for the foreseeable future – even if the Nordic suppliers continue in their trend toward increased utilization of their wood resources in higher-yield pulps or higher-value-added paper products.

It will be noted that all of the eleven West European dissolving pulp producers employ the acid bisulfite process, and most use softwoods as raw material; more will be said about the utilization of the different types of dissolving cellulose later.

In the Soviet Union dissolving cellulose is produced at six locations. In the West, the Svetogorsk plant is located on the Finnish border near Leningrad, and the Pirozersk plant is nearby; a third western plant, Kotlas, is near Akhangelsk. All of these plants use spruce and the sulfite process.

The Amursk plant on the Amur River in the Soviet Far East also uses the sulfite process to process spruce and pine.

The two Siberian plants – Bratsk and Baikalsk – use pine, plus some larch at Baikalsk, in the prehydrolysis sulfate process. Both of these plants produce viscose industrial cord pulp, as well as viscose textile pulp, but only Baikalsk employs cold alkaline extractions for higher purity pulp. Recently, the Bratsk plant has started some commercial manufacture of hardwood pulp (birch and aspen) for viscose in its continuous prehydrolysis sulfate system.

The FAO estimate of Soviet dissolving pulp capacity is shown in table 5. The actual capacity is reported to be approximately one million tons per year, and production is somewhat less. Even though the U.S.S.R. is second only to the U.S. in dissolving pulp capacity, it is, unlike the U.S., a net importer of dissolving cellulose.

**Table 5: Dissolving Cellulose Capacity – East Europe/U.S.S.R.**

Country	1984 Estimated Capacity 000 MTPY
Bulgaria	40
Czechoslovakia	65
German Democratic Republic	220
Poland	67
Romania	127
U.S.S.R.	1000
Yugoslavia	105
	<hr/> 1624

Source: FAO<sup>1</sup> revised.

Many of the other East European countries are also dissolving cellulose producers, but most have only limited capacity. Taken together, however, the socialist countries of the area constitute the world's largest dissolving pulp producing/consuming bloc.

With less than 10 % of the world's population, East Europe and the U.S.S.R. have about one-third of the world's capacity for both dissolving pulp and cellulosic man-made fibers. Evidences are that this devotion to cellulose will continue, and, in fact, the commitment to cellulose in these state-controlled economies could become relatively even more important in the years ahead. As a matter of national policy the Soviet Union can be expected to increase its cellulosic production and conversion facilities.

There appears to be a reasonable balance between dissolving cellulose supply and demand in East Europe, and, given the vast forest resources of the Soviet Union and the controlled economies of the area, this cellulose self-sufficiency can be expected to persist.

As stated in table 6, the dissolving pulp capacity in the U.S. is the largest in the world – about 1.7 million MTPY. There is substantial convertability between dissolving pulp and paper pulp in the large U.S. plants, however, and a precise assessment of real dissolving pulp capacity is difficult to make. The American Paper Institute (API) reports the U.S. dissolving cellulose capacity as 1.455 million MTPY ("Practical Maximum Basis").<sup>2</sup> Actual U.S. 1983 production, while substantially improved over 1982, was less than 1.3 million MT. U.S. dissolving pulp supply far outstrips domestic demand, and the U.S. has long been a significant exporter to the other cellulose-consuming areas of the world.

The U.S. industry is unique in that about one-half of the dissolving pulp capacity is in the prehydrolysis sulfate process, which produces cellulose purity that is higher than that from sulfite process which dominates in all other areas

**Table 6: Dissolving Cellulose Capacity – U.S.A.**

Company	Process	Species	Estimated Capacity 000 MT
Alaska Lumber & Pulp	Sulfite	Sitka spruce/ Western Hemlock	190
International Paper Co.	Sulfate	Mixed Southern Hardwoods	250
ITT-Rayonier			900 <sup>1</sup>
Fernandina, FL	Sulfite	Southern Pine – 145	
Jesup, GA	Sulfate	Southern Pine – 450	
Port Angeles, WA	Sulfite	Hemlock/Fir – 155	
Grays Harbor, WA	Sulfite	Hemlock/Fir – 150	
Louisiana Pacific	Sulfite	Softwood	125
The Buckeye Cellulose Corp.	Sulfate	Southern Pine	180
Weyerhaeuser	Sulfite	Softwood	66
		Total	1711

1) Total pulp capacity. Not all capacity is utilized for dissolving pulp. At Grays Harbor slush paper pulp is transferred to Grays Harbor Paper Company, jointly owned by ITT Rayonier & Hammermill Paper Company.

of the world. These circumstances – heavy dependence on export and substantial manufacture of higher purity pulps – place the U.S. in a special competitive relationship to other dissolving cellulose producing areas.

Recently, some of the Northwest U.S. sulfite pulp producers have been placed under considerable financial strain by weakened economies and low-priced competition, especially in the critically-important export markets. As a result, one U.S. company has required a capital transfusion from major foreign shareholders, and another has agreed to sell its dissolving pulp plant to its employees.<sup>3</sup>

About 60 % of the U.S. dissolving pulp capacity is in the Southeastern United States, one of the lowest-cost wood producing areas in the world. This capacity, which includes all of the higher-purity, prehydrolysis sulfate pulp production, is based in large efficient plants managed by major pulp producers. Evidence of the devotion of these companies to maintaining the vitality of these plants is the massive spending of recent years on environmental control and energy conservation projects. These sulfate-process plants can readily convert between dissolving pulp and fluff or paper-grade pulps, and this flexibility further strengthens their position.

Once much more important as a dissolving pulp producer, Canada currently has only two such plants operating (Tab. 7). Both are spin-offs of Canadian subsidiaries of major

**Table 7: Dissolving Cellulose Capacity**

CANADA AND OTHER AMERICAS			
Company	Process	Species	Estimated Capacity 000 MT
<i>Canada</i>			
Tembec	Sulfite	Softwood/Hardwood	160
Western Forest Products	Sulfite	Softwood	120
<i>Brazil</i>			
Riocell	Sulfate	Eucalyptus	30
			310
RECENT CANADIAN CLOSINGS			
Canadian International-Hawkesbury			
Rayonier Quebec-Port Cartier			

U.S. pulp companies. Tembec reopened the former Canadian International Paper plant in Temiscaming, Quebec in 1973, and the Western Pulp operation in British Columbia was, until its sale in 1981, owned by Rayonier Canada. The Rayonier plant at Port Cartier, Quebec, though not in production since 1979, has been maintained in standby condition, and recently it has been reported that it may be converted to kraft or high-yield paper and reopened in a joint project of Tembec and Svenska.<sup>4</sup>

The only other dissolving woodpulp producing country in the Western Hemisphere is Brazil, where Riocell includes about 30,000 MTPY of prehydrolysis sulfate eucalyptus dissolving pulp capacity in its total capacity of over 200,000 MTPY.

Although Japan has a significant dissolving woodpulp production capability, its large cellulose fibers and derivatives business is heavily dependent on imported chemical cellulose, mainly from Canada and the U.S. Northwest, but also including Scandinavia and, increasingly, South Africa (Tab. 8). Cotton linter pulp is also an important raw material in the Japanese man-made fibers market, where Asahi Chemical Industries converts its internally-processed cotton linter pulp into cuprammonium fibers.

An increasingly significant factor in world dissolving pulp supply is South Africa (Tab. 9). Although there is no

**Table 8: Dissolving Cellulose Capacity – Japan**

Company	Process	Species	Estimated Capacity 000 MT
Jujo Pulp Co. Ltd.	Sulfite		140
Kohjin Co., Ltd.	Sulfite	Imported Mangrove Domestic Oak & Beech (The Toyama Plant discontinued production in 1981)	60
Sanyo-Kokusaku Pulp Co.			164
Gotsu	Sulfite	Domestic Mixed Hardwoods	102
Iwakuni	Sulfite	Softwood (Akamatsu)	62
		Total	359

**Table 9: Dissolving Cellulose Capacity-Other Asia, Africa and Oceania.**

Company	Process	Species	Estimated Capacity 000 MT
<i>South Africa</i>			
Saiccor	Sulfite	Eucalyptus/Wattle	410 <sup>1</sup>
<i>India</i>			
Gwallor			118
Harihar	Sulfate	Tropical Hardwood/ 58 Eucalyptus	
Mavoor	Sulfate	Tropical Hardwood/ 60 Bamboo/Eucalyptus	
<i>Taiwan</i>			
Formosa Chemical & Fibre Company	Sulfite	Domestic hardwood & imported mangrove & eucalyptus	72
		Total	600

1) 1984 capacity as reported by Courtaulds – expansion program will result in 480,000 MT capacity in 1986

domestic market for dissolving cellulose, South Africa is well situated to supply both Eastern and Western export markets. Courtaulds' subsidiary, Saiccor, operates the only dissolving pulp plant in South Africa; estimated 1984 capacity is 410,000 MT, and announced expansion programs should result in a capacity of 480,000 MT in 1986. Although its forests are a relatively long distance from its plant at Umkomaas, fast growing eucalyptus and wattle provide Saiccor a good wood supply.

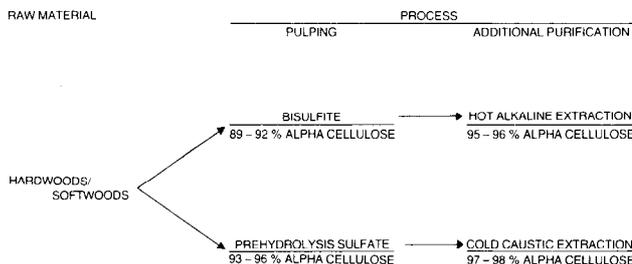
With some of its present pollution-related constraints on production removed by a partial conversion from calcium to magnesium-base sulfite, planned as part of its expansion program, Saiccor can be expected to continue as an important force in world dissolving pulp supply. The South Africans may find their success formula emulated by other developing nations of Asia and Latin America, who also have plenty of low-cost labor and fast-growing hardwoods.

Two-thirds of Saiccor's production goes to Courtaulds, the world's largest viscose staple producer. Also owned by large rayon companies, the Asian dissolving pulp producers, Gwalior and Formosa Chemical & Fibre, find much of their production consumed by their own viscose plants.

### Dissolving Cellulose Types/Utilization

Dissolving woodpulp may be generally characterized by cellulosic raw material, pulping process, and special purification treatments (Tab. 10).

Table 10: Dissolving Woodpulp Types



Both hardwoods and softwoods are used to make dissolving woodpulp, and cotton linters and bamboo are also employed as raw materials for dissolving cellulose. (Formerly used to make high tenacity viscose tire yarn, high purity cotton linter pulp is not used to any significant extent for man-made fiber production today; an exception is its use in cuprammonium fiber.)

Two basic pulping processes are employed for dissolving woodpulp. The acid bisulfite process, which may use ammonium, calcium, magnesium, or sodium base, generally produces dissolving pulp with purity, expressed as alpha cellulose, of 89 - 92 %. The newer, prehydrolysis sulfate process yields 93 - 96 % alpha cellulose without special purification. Higher alpha cellulose content can be obtained by special hot or cold alkaline purification treatments, with alpha cellulose contents of 97 - 98 % being obtained in the prehydrolysis sulfate, cold-caustic extraction sequence.

There are rather clear patterns of usage of the different types of dissolving pulp in cellulosic man-made fibers, certain pulp types dominating, respectively, in each of the several fiber types (Tab. 11).

About sixty percent of all cellulosic fiber production is in viscose staple, and the continuous steep and shred (CS & S) system is the predominant process for the manufacture of such fibers. With the provision of adequate drainage capacity in the steeping presses, short-fibered hardwood

Table 11: Dissolving Pulp Usage Patterns

Cellulosic Fiber	Dominant Pulp Type	Other
Viscose Staple	Hardwood Sulfite	Hardwood & Softwood Sulfate
Viscose Regular Tenacity Yarn	Softwood Sulfite	Softwood Sulfate
Viscose High Tenacity Yarn	Cold-Caustic-Extracted Softwood Sulfate	Cold-Caustic-Extracted Hardwood Sulfate
Acetate (Yarn & Tow)	Softwood Sulfite	Cold-Caustic-Extracted Hardwood Sulfate

pulp performs quite well in CS & S systems, and sulfite hardwood pulp clearly predominates in viscose staple applications in most of the world, except the U.S. and U.S.S.R. In the U.S., Courtaulds, the largest staple fiber producer (40 % of total), uses principally its own Saiccor sulfite hardwood pulp in its CS & S process, but the other two producers - Avtex and Enka - use long-fibered softwood pulp in conventional viscose systems. Softwood pulps are also used in the Soviet Union for viscose staple, but a new hardwood pulp plant is being planned at Arda on the Volga River to supply Soviet viscose staple plants. (Also, as noted, the Bratsk plant is now producing some prehydrolysis sulfate hardwood pulp.)

In the viscose staple application there is a substantial dependence on integrated pulp supply. In addition to Courtaulds, some other major viscose staple producers operate their own dissolving pulp plants, with total capacity of about 845,000 MTPY (Tab. 12).

Table 12: Integrated Pulp/Rayon Companies

Saiccor (South Africa)	410,000 MTPY pulp capacity
Gwalior (India)	118,000
Lenzing (Austria)	115,000
Sniace (Spain)	70,000
Formosa Chemical & Fibre Corp. (Taiwan)	72,000
Kohjin (Japan)	60,000
	<u>845,000</u>

Combined, this integration places control of pulp capacity equal to about two-thirds of the pulp supply for viscose staple manufacture in the free economies in the hands of certain large fiber producers. All of the integrated pulp suppliers, except Gwalior, use hardwoods and the sulfite process. Gwalior uses the prehydrolysis sulfate process at both of its plants, and bamboo is used along with tropical hardwoods and eucalyptus.

Referring again to the previous table 11, it will be noted that, just as hardwood pulp predominates in viscose staple production, essentially all viscose textile yarn is made from softwoods. Most *regular-tenacity* viscose yarn is made from sulfite pulp, but one major European producer of high quality textile yarn uses both sulfite (Nordic) and sulfate (U.S.) softwood pulp.

For *high-tenacity* viscose industrial yarn still another usage pattern prevails; for such yarns, the use of high-purity, cold-caustic-extracted prehydrolysis sulfate pulp is practically universal. Except for some Soviet production, all such pulp is made in the U.S., but 90 % of the industrial yarn in which U.S. pulp is consumed is produced outside the U.S.

In acetate fibers, unlike viscose, the pulp usage pattern is less clear. While sulfite pulps seem to be favoured generally, cold-caustic-extracted sulfate hardwood pulps are also used in both acetate yarn and tow.

In the absence of self-evidence, the exposure of such clearly defined pulp usage patterns in the different kinds of fibers begs for some interpretation. An explanation, that is neither profound nor unnecessarily inhibited by facts, might be to this effect:

- As commercialization of viscose fibers was pioneered in the 20's and 30's with textile filament yarns, the cellulosic raw material was supplied by modification of sulfite softwood paper pulp plants. The use of long-fiber pulp, which generally performs better than hardwood in the conventional sheet steeping systems, has persisted in textile yarn. Later, the emergence and rise to predominance of viscose staple was accompanied by the development of continuous steeping systems (CS & S) and a high degree of pulp-rayon integration. Both of these factors were favorable to hardwood utilization; hardwood pulp performs well in CS & S systems and staple fiber spinning, which is more tolerant of the higher resins content of hardwood pulp, and integrating viscose staple producers took advantage of locally-available, lower-cost hardwoods. Finally, the high-purity, cold-caustic-extracted sulfate pulps came into being because of a demand for a high-quality substitute for cotton linters for the booming, post-World War II rayon tire cord industry.

### Technical Developments

Typical of mature industries, the dissolving cellulose industry has slowed in the introduction of technical innovations in recent years. However, some of the new developments from the larger pulp business should be applicable to the dissolving segment. Examples which could be applicable:

- Oxygen bleaching, such as Buckeye practices in its Flint River fluff pulp plant, could be used advantageously on dissolving pulp. Incorporation of oxygen bleaching in a dissolving pulp purification sequence could have significant values in stream pollution reduction and product quality.
- Combined with prehydrolysis, a soda-anthraquinone pulping process could provide a sulfur-free digesting process for dissolving pulp.
- Solvent pulping, which has the potential for fractionation of wood into three valuable streams - lignin, hemicellulose, and cellulose - could be of interest for dissolving pulp processes of the future.

In recent years, much attention has been given in the pulp industry to new developments in higher-yield processes, such as chemi-thermo-mechanical pulping (CTMP). By their very nature and purpose, such processes would not provide cellulose of the purity required for chemical conversion.

The lack of growth of consumption and consequent lack of justification of new installations simply has not motivated substantial R & D spending and capital investment in new dissolving pulp processes and products. Importantly, though, the dissolving pulp industry has placed strong emphasis on programs which are assuring the continued supply of low-cost cellulose of consistent quality from environmentally-sound plants. Throughout the industry, cost-reduction programs have been effective in helping to counter the effects of inflation and necessary spending on new environmental systems. In many plants evermore broadly-applied computer-assisted process control systems assure the consistency of operations from the woodyard to the paper machine, and an output of reliable, high-quality cellulose is helping the fiber maker lower his costs and confidently stand behind his product. In many plants, new environmental protection systems have been installed to meet new, stricter regulations and allow continued operation and supply of cellulosic raw materials to the man-made fiber industry.

### Future Trends

While the cellulosic fibers, films, and plastics industry must be characterized as mature, most of the competing synthetic fibers, films, and plastics industry can also be considered mature. Both cellulose and synthetics are mature, but an important difference distinguishes cellulose - cellulose grows. Cellulose does grow, and it is reasonable to expect the cellulose industry to grow.

Cellulose can be expected to grow, and it is most likely to grow in two widely-separated areas of the world - in the socialist countries of East Europe and in the developing countries in the Southern half of the globe. Although the two areas differ greatly in many respects, they share two characteristics which can be important keys to cellulose growth in these particular regions - substantial state control of the economy and lots of trees.

In the U.S.S.R., the cellulose industry will grow as a matter of state policy, providing both good jobs and good apparel for the Soviet people. The 12th Five-Year Plan, now being developed for implementation in 1986 - 90, will include major new cellulose facilities if preliminary planning is followed. Interestingly, the planning of new facilities is based on exploitation of hardwoods, which, like the softwoods on which the Soviet dissolving cellulose industry is currently based, are available in great abundance in the U.S.S.R.

In many of the currently-underdeveloped countries of the world, trees, especially hardwoods, grow fast - and so does population. In these generally warmer areas, cellulosic apparel is desirable for comfort, raw materials are in plentiful supply, and the potential demand for fibers by the burgeoning population is enormous. These are the ingredients for a great future for cellulose, which could be a vehicle for entry of some of these nations into the industrial era. Unfortunately, financing of capital-intensive cellulose installations will be difficult, and some kind of government financial intervention, which is not uncommon in many of these state-centered economies, or imported capital will generally be necessary.

There are some clear evidences of the new directions; the Indonesian government is now encouraging plans for both new rayon and dissolving pulp installations in that country, new rayon capacity is under consideration in India and Pakistan, and expanded rayon facilities are being completed in Taiwan.

As for the Western world, while it is unlikely that any significant expansion in cellulose will occur in the next few years, it is reasonable to expect a certain stability. The rationalization moves of recent years, in both dissolving pulp and cellulose conversion capacity, have resulted in a stronger cellulose industry.

Clearly, cellulose - the chemical that grows - is growing. It is growing in new places, but it is growing, and cellulose can be expected to be a vital part of the worldwide man-made fibers economy of tomorrow.

### References:

- 1) Report on the FAO Survey of World Pulp and Paper Capacities, 1982 - 1987 Food and Agricultural Organization of the United Nations, (c) FAO 1983
- 2) Paper, Paperboard, and Woodpulp Capacity, November 1983, Am. Pap. Inst.
- 3) Pulp Pap. Week, October 31, 1983, Page 6
- 4) Pulp Pap., June 1984, Page 31

**Diskussion Hiett**

**Treiber:** You have mentioned in your paper several times the economic aspects. How is now the price of the dissolving pulp developing?

**Hiett:** There are two prevailing trends. What has been seen in recent years in the western countries in the pulp industry has been a great emphasis on cost reduction. This is fairly universal and has the effect of downward pressure on pulp prices. There are on the other hand the inevitable pressures in the other direction, such as higher woodcost and the inflationary trends, that unbalance this and obviously are not leading to cost reduction. Over the long period, we expect a slightly upward trend in the costs.

**Studt:** Do you think that we can decrease production costs of pulp by decreasing the  $\alpha$ -content?

**Hiett:** There are two general levels of  $\alpha$ -cellulose content in dissolving pulps. The sulfite pulps usually will have an  $\alpha$ -

content of about 90 – 92%; from the sulfate process it will range from 94 – 95%. The nature of the process seems to put you at those levels. To reduce the  $\alpha$ -content of a sulfate pulp below 93% will not be expected to yield any important cost-reduction if you want to obtain a pulp that has been processed so that it is desired by the viscose fiber producer. Therefore I don't think that by obtaining lower purity, you will gain any significant cost-reduction in the dissolving pulp.

**Krässig:** You mentioned solvent extraction processes and the antraquinone-soda cooking as possibilities to obtain sulphur-free pulp. Could you tell us, is there any practical experience so far with these two processes. What purity of pulp can be obtained and what are the yields?

**Hiett:** I have no practical experience as to what is available. But so far I know, the solvent extraction process is at this moment only a laboratory curiosity and far from being realized as a commercial process, even on papergrade pulp, much less on dissolving grades.

## Preisgünstige Viskosezellstoffe und Probleme bei deren Verarbeitung

Doz. Dr. Erich E. Treiber, Schwedisches Holzforschungsinstitut, Stockholm, Schweden  
(Herrn Prof. Dr. Josef Schurz zum 60. Geburtstag gewidmet)

Nach einer kurzen Übersicht über die sich abzeichnenden Entwicklungstendenzen bei den Viskosefasern werden die Möglichkeiten einer Kostensenkung im Herstellungsprozeß normaler und verbesserter Viskosestapelfasern diskutiert. Neben der Herabsetzung der Chemikalieneinträge würde eine Verbilligung des Chemiefaserzellstoffs den größten Gewinn bringen. Eine Reihe von Möglichkeiten, billigere Chemiefaserzellstoffe herzustellen, werden aufgezählt und beobachtete Schwierigkeiten bei deren Verarbeitung erwähnt. Eingehend wird die Frage der sog. Hochausbeuteviskosezellstoffe und der hierbei auftretenden Probleme diskutiert. Wesentliche Punkte sind die Erhaltung einer guten Reaktivität des Zellstoffs und die Beibehaltung einer hohen Reinheit (niederer Asche- und Restligningehalt, optimaler Harzgehalt). Auf der Verarbeitungsseite sind die wichtigsten Punkte die Erzielung einer hohen Reynonausbeute, der Ausstoß der Hemicellulose bzw. deren Unschädlichmachung und deren Verwertung sowie die Aufrechterhaltung eines einwandfreien Spinnens und der Endprodukteigenschaften als eine (ökonomische) Voraussetzung für den Einsatz solcher Zellstoffe für Massenprodukte (normale und mittelfeste Spinnfasern).

After a short review of development trends for viscose fibers, different possibilities for cost reductions in the manufacture of ordinary and intermediate viscose staple fibers are discussed. Besides a reduction in the charging of chemicals, a reduction in the price of the dissolving pulp would give the greatest profit. A series of possibilities to produce cheap dissolving pulps are mentioned as well as possible drawbacks in their processing. The question of so called high-yield low-cost viscose pulps and the problems connected with their processing is discussed in detail. Significant items are: maintenance of good reactivity and retention of high cleanness level (low ash content and residual lignin; optimal resin content). Important from an economic point of view are: achievement of high rayon yield, simple discharge of hemicellulose or the neutralization of its influence and utilization as well as the maintenance of high spinning performance and high end-product quality. These are the requirements for the successful use of such types of dissolving pulps for bulk products (ordinary and intermediate staple fibers).

### Einleitung

Während der Ölkrise wurde den Viskosefasern, die den sich erneuernden Naturstoff *Cellulose* zum Ausgangsmaterial haben, eine glänzende Zukunft vorausgesagt.<sup>1</sup> Als dann Ende der siebziger Jahre mehrere Viskosefabriken in hochindustrialisierten Ländern verschwanden, sprach man von einem *Gesundshrumpfen* der Viskoseindustrie. Was ist heute von dieser allzu optimistischen Einschätzung der Verbrauchsentwicklung übriggeblieben? Es steht nun fest, daß die gegenwärtige Erdölsituation wenig Einfluß auf die Produktionsentwicklung der Synthesefasern hat. Es ist auf der anderen Seite jedoch immer noch zutreffend, daß die Celluloseerzeuger eine Reihe wertvoller Eigenschaften besitzt, die ihr ihren gegebenen Platz in der Palette der *Man-made fibers* sichert. Hingegen besteht beispielsweise der Zweifel, ob Westeuropa weiterhin der günstige Produktions- und Exportstandort verbleiben wird. Während man weltweit zwischen 1985 und 1990 mit einer Zunahme bei Regeneratcellulosefasern um etwa 3 % rechnet und da-

mit an die zufriedenstellenden Verhältnisse von 1964 herankommt, wird für Westeuropa im gleichen Zeitraum mit einem Rückgang von fast 10 % gerechnet.

Die Zukunft der Viskosefaser hängt stark vom Marketing und natürlich vor allem vom Preis bzw. von der Gewinnspanne ab, wobei letzten Endes auch Marketing, Forschung und Produktentwicklung sowie notwendige Modernisierungen einschließlich der Umweltschutzmaßnahmen eine ökonomische Frage darstellen.

Es bestehen mehrere Zusammenhänge zwischen Chemiefaserzellstoffpreis und -eigenschaften und den Fasergestehungskosten. Da der Zellstoffpreis mit etwa 50 % in die Fasergestehungskosten eingeht, spielt natürlich der Zellstoffpreis eine ausschlaggebende Rolle. Jedoch beeinflusst beispielsweise der Veredlungsgrad des Zellstoffs die Ausbeute, die Verarbeitbarkeit, die Umweltbelastung und die Endprodukteigenschaften; deshalb muß ein billiger, mäßig veredelter Zellstoff nicht immer eine ökonomisch gute Lösung darstellen.

Auch die Reaktivität des Zellstoffs trägt wesentlich zum ökonomischen Gesamtbild bei. Läßt der Zellstoff eine stärkere Reduktion der Chemikalieneinträge, d. h. des Schwefelkohlenstoffs und Alkalis der Löselauge, zu und liefert er eine leicht filtrierbare Viskose, die weiterhin gute Spinnbarkeit und lange Düsenlaufzeit aufweist, so werden sowohl in der Produktion wie auch hinsichtlich der Umweltbelastung Gewinne erzielt, die bei einem Preisvergleich verschiedener Zellstoffe berücksichtigt werden müssen.

In den Zukunftsprognosen wurde oft die Ansicht vertreten, daß der interessante Sektor für westliche Industrieländer die Herstellung von Modalfasern und anderen Spezialfasern sei, während Bulk-Produkte und die arbeitsintensiven Endlosgarne sich besser für Entwicklungsländer eigneten. Die Nachfrageentwicklung für Viskosefasern der zweiten und dritten Generation ist jedoch, zumindest bisher, hinter den Erwartungen zurückgeblieben, und die Gewinne werden weiterhin meist mit Standardqualitäten für den Vliesstoff- und Hygienesektor gemacht sowie mit mittelfesten Spinnfasern und/oder Semimodal Fasern für Fasermischungen, wobei die Trümpfe der Erzeuger in Industrieländern in einem rationalen, optimierten und ökonomisch gesunden Prozeß, basierend auf reichem Know-how, liegen, soweit man nicht verabsäumt hat, hierfür rechtzeitig technische Voraussetzungen zu schaffen.

Während Spezialfasern von seiten des Spinnprozesses her hinsichtlich Zellstoffeigenschaft, Chemikalieneinsatz und dergleichen meistens gewisse Einschränkungen aufweisen, haben wir bei den vorher genannten Fasertypen größere Freiheiten. Die Problemstellung lautet also heute: Wo liegt der ökonomisch optimale Veredlungsgrad eines Zellstoffs? Wie kann ein solcher Zellstoff billig erzeugt werden? Wie weit und durch welche Maßnahmen können die Chemikalieneinträge vermindert werden? Welche Maßnahmen ergeben unter den gegebenen Voraussetzungen ein ausgezeichnetes Spinnverhalten und in welcher Weise ist der Spinnprozeß diesen Verhältnissen anzupassen?

### Billige Zellstoffe – Möglichkeiten, Vor- und Nachteile

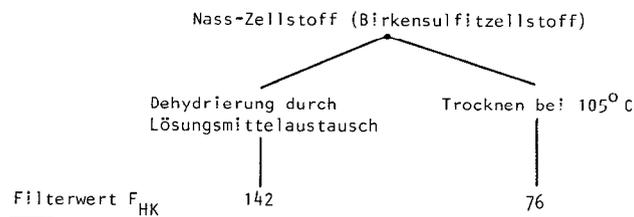
Wir beschränken uns im Folgenden auf das Zellstoffproblem. Welche Wege führen nun zu billigeren Zellstoffen? Zwei Wege wurden schon lange beschritten, und diese sind:

- Einsatz von Naßzellstoff – wo lokale Voraussetzungen dies zulassen – und
- Anwendung von schnellwüchsigen Laubholzsorten.

Beide Möglichkeiten werfen gewisse Probleme auf. An und für sich sollte der noch nie getrocknete Naßzellstoff viel reaktiver sein und somit auch verarbeitungsmäßig Vorteile bringen. In Wirklichkeit wird durch das Durchlaufen des Quellungsmaximums und der Trägheit von Gleichgewichtseinstellungen – hauptsächlich physikalischer Natur – die optimale Alkalisierung erschwert bzw. vereitelt, so daß im Endeffekt die Filtrierbarkeit und damit auch gewisse Spinnbarkeitsparameter etwas verschlechtert werden.<sup>2</sup>

Trotz der Unmöglichkeit, die Reaktivitätsvorteile des „nietrockneten Zustandes“ im allgemeinen wahrnehmen zu können, ist der ökonomische Gewinn immer noch groß (Tab. 1).

**Tabelle 1: Einfluß der Zellstofftrocknung auf den Filterwert  $F_{HK}$**



$F_{HK}$  = viskositätskorrigierter Filterhalbwert; siehe E. Treiber: Faserforsch. Textiltechn. 21 (1970) 259

Laubhölzer als Pulphölzer für Chemiefaserzellstoffe konkurrieren seit etwa 20 Jahren mit deren Anwendung für Papierzellstoffe, und der anfänglich starke Preisvorteil ist damit stark zusammengeschrumpft. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von technischen Nachteilen, wie:

- sehr heterogenes Fasermaterial zufolge der höheren Differenzierung des xylematischen Holzgewebes,
- kleinere mittlere Faserlänge (kurze Fasern),
- höherer Aschegehalt und hoher Anteil schwererfernbare und großteils unverseifbarer Harz-Anteile.

Um gute und reaktive Chemiefaserzellstoffe herstellen zu können, müssen geeignete Laubhölzer, vielfach mit fehlender oder nur schwacher Verkernung, eingesetzt werden; die Sortierung muß optimiert und die Veredlung meist etwas höher getrieben werden als für einen gleichwertigen Langfaserzellstoff. Der Aschegehalt ist niedrig zu halten. Der Einsatz oxydativer Bleichmittel ist eine wichtige Voraussetzung für gute Reaktivität und geringe Harzprobleme. Trotz all dieser Maßnahmen können gewisse Störungen bei der Alkalisierung auftreten, die mit der naturgegebenen Faserlänge zusammenhängen und die z. B. bei einer Alleinverarbeitend in kontinuierlichen Alkalisieranlagen zu einer Reduktion der Preisleistung führen. Da Herstellung und Verarbeitung von Laubholz Zellstoffen schon auf einen langen Betriebseinsatz zurückblicken, sind heute viele Probleme im Detail erkannt, beseitigt oder auf ein tragbares Maß reduziert worden (z. B. Xanthatklebrigkeit, Filtrierbarkeit), so daß Laubholz Zellstoffe als billigere Alternative zu den klassischen Fichtenzellstoffen weltweit für die Herstellung vieler Fasertypen eingesetzt werden.

Der Einsatz weniger geeigneter Holzsorten, erzwungene Anwendung von Frischholz sowie die Art der Holzlagerung, das angewandte Aufschlußverfahren, der Grad der Faserfraktionierung und Entharzung, der Veredlungsgrad usw. können einen Zusatz von Viskoseadditiven zum Zellstoff notwendig machen, um eine gute Verarbeitbarkeit, vor allem eine gute Filtrierbarkeit bei mäßigem Chemikalieneintrag zu gewährleisten. Um eine Verhornung des Zellstoffs beim Trocknen zu verhindern, sind diese Zusätze schon vor dem Trocknen auf die Zellstoffbahn aufzubringen. Es gibt heute sehr effektive Additive, wie z. B. Berol Visco 445, die in den genannten Fällen die Filtrierbarkeit stark anheben und/oder Sparviskosebedingungen zulassen. In diesem Zusammenhang darf darauf hingewiesen werden, daß nun auch Aktivierungsverfahren für den Zellstoff im Viskoseprozeß diskutiert<sup>3,4</sup> werden wie auch verschiedene Doppelpolmerzerisierungsverfahren, die die Filtrierbarkeit verbessern und den  $CS_2$ -Einsatz stark reduzieren helfen (Tab. 2).

Ein weiterer Weg zu billigeren Zellstoffen ist die Ausnutzung spezieller Kochprozesse, die zu höheren Ausbeuten führen, wie z. B. Mehrstufenverfahren oder neue Auf-

**Tabelle 2: Beeinflussung des Filterwertes ( $F_{HK}$ ) durch verschiedene Zellstoffbehandlungsverfahren**

	Filterwert $F_{HK}$
Laubholz Zellstoff A (nass)	
"normale" Trocknung (105° C)	94
schonende Trocknung	122
Zusatz von BV 445:02 (2 g/kg Zellst.) vor dem Trocknen	172
Aktivierung des Nasszellstoffs mit 1 % Harnstoff vor der Trocknung	129
Nadelholz Zellstoff B (trocken)	
Hochausbeute-Sulfitzellstoff	103
derselbe, 0,07 g/l BV 445 in der Maisch-Lauge	121
derselbe, 2 g/l Pentylamin in der Maisch-Lauge	149

schlußmethoden. Die Anwendung eines höheren pH-Wertes in der 1. Stufe einer Natriumsulfitkochen gibt bis zu einigen Prozenten höhere Ausbeuten, wobei allerdings mit steigendem pH-Wert und höherer Ausbeute der Glucosmannangehalt im Zellstoff zunimmt. Die Ökonomie läßt sich weiter verbessern, wenn die Technologie des Prozesses vereinfacht, die Umweltbelastung reduziert und Nebenprodukte gewonnen werden können, die mit Gewinn absetzbar sind. Denkbare Nebenprodukte sind Ligninpräparate, Alkohol, organische Säuren, Futterhefe und in speziellen Fällen, wie z. B. dem finnischen ALVA-Verfahren, Furfurol und Xylitol. Die meisten Nebenprodukte müssen sich in einem harten Preiskampf behaupten können; eine teilweise bzw. zeitweise Marktsättigung kann auftreten.

Betreffend *neue Kochverfahren* konzentriert sich nun das Interesse auf Organosolv-Aufschlüsse. Von den verschiedenen vorgeschlagenen und untersuchten Prozessen sei hier nur der salzsäurekatalysierte Phenolkochprozeß erwähnt, der beispielsweise bei Fichte eine 42%ige Stoffausbeute und bei Birke eine 40%ige ergibt.<sup>5</sup> Unter der Voraussetzung, daß die Phenolextraktion technisch zufriedenstellend gelöst werden kann, kann der Prozeß die meisten Komponenten der Biomasse Holz einer Nutzenanwendung zuführen. Unter den weiteren Vorteilen sind die leichte Bleichbarkeit und die relativ geringen Investitionskosten zu nennen.

Ziemlich unabhängig von der Herstellungsmethode des Zellstoffs bedeutet ein sog. Hochausbeute-Chemiefaserzellstoff meistens auch einen Zellstoff mit geringerem Veredlungsgrad, d. h.  $\alpha$ -Cellulosegehalt. Bis gegen Ende der sechziger Jahre wurde die Veredlung im Sinne höherer Reinheit sowohl hinsichtlich der Hemicellulose wie auch übriger Verunreinigungen vorangetrieben in der Erkenntnis, daß solche Zellstoffe zu Vorteilen bei der Konvertierung und in den Produkteigenschaften führen. Die Entfernung und Beseitigung der Hemicellulose kann auch in der Zellstofffabrik meist einfacher und billiger erfolgen als im Viskosebetrieb.

Diese Entwicklung wurde Ende der sechziger Jahre abgebrochen, als die Auflagen für Umweltschutz wesentlich verschärft wurden und die Preise für Pulphölzer stark anzogen. Inzwischen hatte die Viskoseindustrie die Dialyse der Preßlauge aufgegeben und via Löselauge einen Teil der ausgelösten Hemisubstanz in die Viskose zurückgenommen. Bessere Zellstoffreaktivität und Filtrierbarkeit sowie effektivere Prozeßausrüstungen erlaubten es auch, zu chemikalienärmeren Viskosen überzugehen, um so die Kosten wie auch die Umweltbelastung zu senken.

Eine zielgerichtete, beabsichtigte Veredlung von Niedrig- $\alpha$ -Zellstoffen in der Viskoseindustrie ist selten erfolgt, obwohl die ersten Patente hierzu der Auergesellschaft Berlin schon 1921 erteilt wurden und zeitweise auch Doppelalkalisieranlagen gelaufen sind. Ich erinnere hier an die seinerzeitigen Fabrikseinheiten in Krefeld und Görtz; die Idee hierzu wurde schon von Hawlik und Sindl 1924 pa-

tentiert. Auch das SINI-Verfahren<sup>6</sup> ist weder als Zellstoffveredlungsverfahren noch als Zellstoffaktivierungsverfahren für die Herstellung extremer Sparviskosen längere Zeit im Einsatz gewesen. Die Hauptursache in allen Fällen waren die Schwierigkeiten eines Hemiausstoßes aus dem Laugekreislauf.

Wenn die Zellstoffindustrie einen preisgünstigen Hochausbeuteviskosezellstoff mit beispielsweise 88 – 90 1/2 α-Cellulose, der gute Reaktivität und im übrigen hohe Reinheit besitzt, liefern kann – die Voraussetzungen hierfür sind weitgehend gegeben –, so besteht die Aufgabe der Viskoseindustrie darin, unter möglichst hoher Reynausbeute eine billige Viskose herzustellen, die gute Spinnbarkeit aufweist und Endprodukte mit den gewünschten Eigenschaften ergibt. Die beiden Hauptprobleme, denen wir begegnen, sind die Aufrechterhaltung eines zulässigen Hemi-spiegels nebst Beseitigung der negativen Einflüsse der Hemi-substanzen bei der Verarbeitung und der Ausstoß des Hemiüberschusses.

**Probleme bei höherem Hemigehalt**

Wir wissen heute, daß wir eine nicht unbedeutende Hemi-menge im Faden tolerieren können<sup>4</sup> (Abb. 1), wobei ein sicherer Einbau und eine Kompatibilität mit der Fasertextur dann gewährleistet erscheint, wenn der Abbau sowie der Seitenketten- und Fremdgruppengehalt gering ist. Ein Beispiel hierfür wäre das Nadelholzglukomannan nach einem Sulfitaufschluß. Es sind auch Vorschläge bekannt geworden, die Hemicellulose dem alkalischen Abbau und der Xanthogenierung zu entziehen und der Viskose zuzusetzen.<sup>7</sup> Wenn auch die vorgeschlagene Methode zur Zeit auch noch zu teuer und industriell unerprobt ist, so kann doch festgehalten werden, daß eine in Lauge gelöste Hemicellulose nach Vorfiltration weder die Viskosefiltration stört noch den Partikelgehalt in der Spinnviskose merklich verändert.

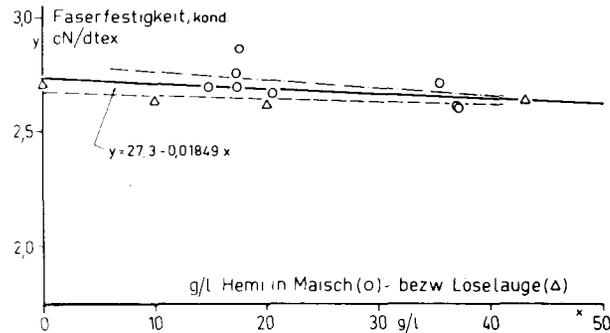


Abb. 1: Einfluß des Hemigehaltes in der Maisch- bzw. Löselauge auf die Faserfestigkeit im kond. Zustand nach Meßdaten von Lenz et al.<sup>8</sup>

Ein großes Problem ist jedoch eine einfache und billige Konstanzhaltung des Hemi-spiegels auf akzeptablen Werten, also der Ausstoß von Hemi aus dem Laugensystem, und die Verhinderung einer verschlechterten Filtrierbarkeit. Da mit einem Ansteigen des Hemi-spiegels über 36 g/l – im Falle einer sehr geringen Zellstoffveredlung – zu rechnen ist, muß ein Teil der Hemicellulose aus dem Laugekreislauf ausgeschieden werden, und man muß Maßnahmen ergreifen, um die Filtrierbarkeit wieder anzuheben (Abb. 2). Die in der Literatur bzw. Patentliteratur bekanntgewordenen Verfahren der Hemientfernung sind zu teuer. Es kann möglich sein, daß ein einfaches, modifiziertes Zweistufen-alkalisierverfahren im Gegenstrom mit einer geringen Herabsetzung (1/2 bis 1 %) der Laugekonzentration in der 2. Stufe sowohl die Hemi-balance schafft als auch gleichzeitig die Filtrierbarkeit stark verbessert (Abb. 3 und 4). Für eine Filtrierbarkeitsverbesserung in Gegenwart höherer Hemi-

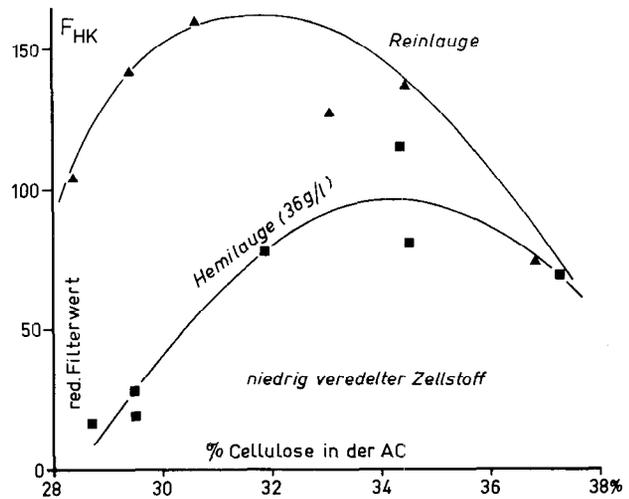


Abb. 2: Abhängigkeit des Filterwertes von Hemigehalt und Preßfaktor

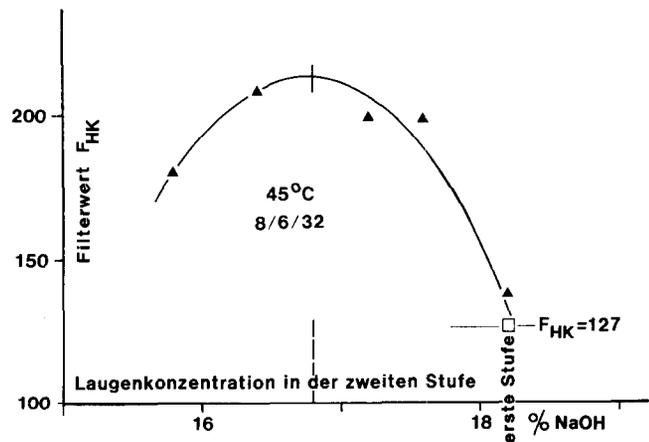


Abb. 3: Filtrationsverbesserung durch Herabsetzung der Laugekonzentration in der zweiten Alkalisierstufe bei einer Doppelalkalisierung

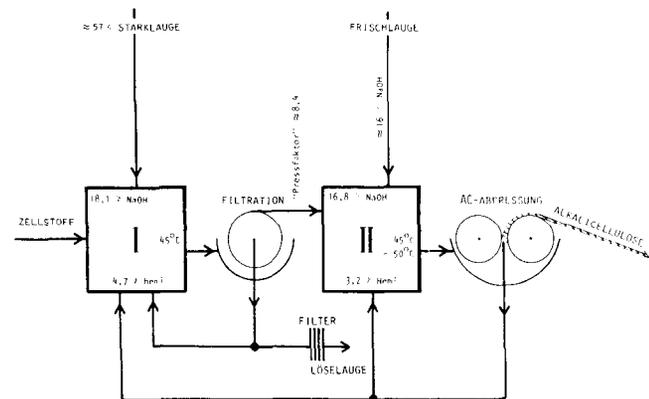


Abb. 4: Prinzipschema einer einfachen Doppelalkalisieranlage.

gehalte stehen auch noch andere Mittel zur Verfügung, wie die Zellstoffaktivierung durch Pentylaminzusatz zur Lauge<sup>4</sup> und die Blockierung der Hemicellulose in der Lauge nach dem Patent von Kelheim/Hoechst.<sup>9</sup>

**Ausblick**

Zusammenfassend darf festgestellt werden: Neben einer Chemikalieneinsparung bei der Viskoseherstellung ist der

größte Gewinn durch den Einsatz eines billigeren Zellstoffs zu erzielen. Neben den bereits etablierten Laubholzcellulosestoffen verdienen schwach veredelte Hochausbeutezellstoffe, vornehmlich aus Nadelhölzern hergestellt, Beachtung. Durch besondere Maßnahmen kann eine zufriedenstellende Reaktivität und hohe Reinheit aufrechterhalten bleiben. Mit sinkendem Veredelungsgrad wird die Aufrechterhaltung eines zulässigen Hemispiegels und die Verwertung des Hemiüberschusses zu einem Problem. Neue Wege scheinen sich jedoch auch hier abzuzeichnen. Wesentlich für eine derartige Weiterentwicklung ist eine Förderung der einschlägigen Forschung und eine enge Zusammenarbeit zwischen Zellstoffhersteller und -verbraucher.

### Literatur:

- 1) Hergert, H. L.: Appl. Polym. Symp. **28**, 61 (1975)
- Nellbeck, L.: Svensk Papperstidn. **77**, 76 (1974)
- Treiber, E.: Svensk Papperstidn. **77**, 283 (1974)
- Anonym: Chemical Week **124** (1979); June 6 (23), 27

- 2) Schmiedeknecht, H., Bartsch, D.: Zellstoff und Papier **12**, 323 (1963)
- 3) Schleicher, H., Philipp B.: Das Papier **34**, 550 (1980)
- 4) Treiber, E.: Das Papier **37**, 591 (1983)
- 5) Millner, D.: Cellulosa **1983**, (8), 20
- 6) Sihtola, H., Nizovsky, B.: Tappi **52**, 501 (1969) 3  
Sihtola, H.: Paperi ja Puu **58**, 534 (1976)
- 7) Hurlen, S., Olsen, A.: Tappi Proceedings; Internat. Dissolving Pulps Conference: Wien 8 – 10 Okt. 1980; Dahl, B.: US-P. 4,270.914 (2. 6. 81)
- 8) Lenz, J., Fuhrmann, F., Peter, W., Geppert, K.: Lenzinger Ber. **51**, 10 (1981)
- 9) Mayer, R., Fester, W., Kleber, R.: Europa-P. 0 033 385 (5. 1. 80)

### Diskussion

**Schleicher:** Sie betonten die Rolle der Reaktivität als ein wesentliches Kriterium. Die derzeitigen Chemiezellstoffe haben aber doch bekannterweise schon ein sehr hohes Niveau an Reaktivität erreicht, die man noch weiter durch Aktivierung erhöhen kann. Diese Aktivierungsschritte stellen aber eine Preisfrage dar und kommen daher weniger in Betracht. Sehen Sie daher von der Zellstoffherstellung her Möglichkeiten, die Reaktivität der Zellstoffe in den nächsten Jahren noch wesentlich zu verbessern?

**Treiber:** Durch die kontinuierlichen Verbesserungen im Laufe der Jahre in der Zellstoffindustrie hat man in der Tat für die meisten Handelszellstoffe (vom Dissolving-Typ) eine hohe Reaktivität erreicht. Geht man jedoch in Richtung Hochausbeute-Chemiefaserzellstoffe mit ihrer relativ niedrigeren Veredelung, so wird sicher ein Teil der bisher gewonnenen Reaktivität verloren gehen. Beispielsweise zeigen Zellstoffe mit höherem Hemicellulosegehalt eine stärkere Verhornungstendenz beim Trocknen. Die Beibehaltung einer guten Reaktivität und Reinheit (anorganische Verunreinigungen, Harz udgl.) ist aber gerade bei solchen „Ökonomie“-Zellstoffen wesentlich.

Es gibt aber auch noch einen anderen Gesichtswinkel zum Thema Reaktivität. Es ist richtig, daß die Reaktivität heutiger Zellstoffe als zufriedenstellend angesehen werden darf. Wenn man jedoch aus Kosten- und/oder Umweltschutzgründen zu extremeren Sparviskosen übergeht – also z. B. zu 26 – 27 % CS<sub>2</sub> bei einem Alkaligehalt in der Viskose von etwa 5,4 % – so muß der Zellstoff eine hohe Ausgangs-(Initial-)Reaktivität aufweisen, um auch unter solchen Bedingungen noch gut filtrierbare Viskosen zu geben.

Ich stimme mit Ihnen überein, daß hier eine Aktivierung viel bringen würde; es sind ja Versuche bekannt, wo man mit geeigneten Aktivierungsverfahren bis auf 20% CS<sub>2</sub> oder sogar noch etwas weiter herunterkommen kann. Aber die meisten Aktivierungsverfahren sind aufwendig wie sie sagten, und man verliert wieder kostenmäßig das, was man durch Aktivierung gewinnen kann. Man ist daher wohl nur bereit, und das war auch im Fokus unseres Interesses, solche Maßnahmen zu ergreifen, die hinreichend billig sind und keine Investitionen erfordern.

**Angelini:** You showed in your figure 3 an optimum filtering value for a caustic concentration in the second stage, what practically means that there is an optimum value of caustic in alkaliceullose. Is this applicable to all types of pulp or just to a certain type?

**Treiber:** Most of our experiments were carried out with sulfite pulps. Therefore I would hesitate to make any

generalization and to include e.g. prehydrolyzed sulfate pulps. Using sulfite wood pulps, we have always seen this behaviour. It can happen, that a shift of the position of the maximum occurs, i.e. the maximum may appear not every time at the same lye concentration in the second step. However, the pattern seems to be always the same.

**Angelini:** Is the type of wood significant? Is there a difference between hardwood and softwood?

**Treiber:** Yes, there are some differences; not only between hardwood and softwood. In some cases there are even small changes between different market pulps of the same wood species.

Generally speaking, mercerization seems to be one of the most critical step in the viscose process and all conditions should be optimised to the pulp in question. Imperfections in this step cannot be compensated later on and will be seen in filtration and spinnability.

**Herlinger:** Herr Dr. Treiber, Sie haben den Begriff „Merzerisation“ gebraucht. Ich möchte darauf hinweisen, daß Merzerisation im deutschen Sprachgebrauch einzig und allein für Alkalisierungsprozesse zur Beeinflussung der Spannung steht. Ich glaube man sollte doch diese Gelegenheit benützen, um die Begriffe wieder einmal etwas klarzustellen. Alkalisierung für Cellulose, Merzerisation für Textilien unter Spannung.

Wir haben uns sehr intensiv mit der Merzerisierung befaßt, bei 60 °C und bei verschiedenen Laugenkonzentrationen, wobei man extrem kurze Zeiten bekommt. Im Schema 2 haben Sie Werte von 45 – 50 °C und einen erheblichen Sprung oberhalb 50 °C gezeigt. Man bekommt dabei extrem kurze Behandlungszeiten. Meine Frage: Welche Reaktionszeiten sind bei höherer Temperatur in der Stufe 2 zu erreichen?

**Treiber:** Ich gebe Ihnen recht, daß man im deutschen Sprachgebrauch besser und richtiger von „Alkalisierung“ spricht. Auch das Alkalisieren des Zellstoffs unter Viskoseherstellungsbedingungen, also Bildung von Na-Cell I, ist bekanntlich ein rasch ablaufender Prozeß, der für einen etwa 90%igen Umsatz nur wenige Minuten benötigt. Gewisse Teile des Zellstoffs entziehen sich jedoch leicht der Umsetzung, so daß man für diese Anteile, die ungefähr 5 bis 10 % ausmachen, genügend Zeit zur Verfügung stellen muß, damit auch diese weitgehendst umgesetzt werden. So verwendet man bei der Tauchpressenalkalisierung beispielsweise eine Alkalisierzeit von 1/2 bis 1 Stunde.

Das Bild, das Sie angesprochen haben, bezieht sich auf die Maischalkalisierung. Hier ist es schwieriger, von einer defi-

nierten Verweilzeit zu sprechen, da wir es mit einem ganzen Spektrum von Verweilzeiten zu tun haben. Ein Teil des eingetragenen Zellstoffs wird bei vollkontinuierlicher Fahrweise innerhalb weniger Minuten bis zur Presse gefördert, während sich andere Anteile verhältnismäßig lange in toten Zonen der Anlage aufhalten können. Als Durchschnittswert wird von der Firma Sunds-Defibrator für ihre kontinuierliche Anlage 7 bis 15 Minuten angegeben. Die relativ hohe Temperatur hat hier nicht die Aufgabe, die Alkalisierung zu beschleunigen, sondern die Abpressung zu erleichtern. Die Pressenleistung steigt nämlich mit höherer Temperatur, da der Alkalicellulosebrei bei höherer Temperatur leichter drainiert und abpressbar wird (geringere Quellung). Vom klassischen Tauchprozeß her wissen wir, daß wir sogar zu besseren Alkalicellulosen bzw. Viskosen kommen, wenn man bei tieferen Temperaturen als Zimmertemperatur taucht.

**Herlinger:** Es sind zwei verschiedene Prozesse, und die Merzerisation spielt sich in Sekunden ab.

**Dimov:** Wie wirkt sich die Heißalkalisierung auf die Aktivierung der Cellulose in der Viskoseherstellung aus?

**Treiber:** Der Begriff der Heißalkalisierung ist nicht neu, der findet sich schon in der älteren Patentliteratur. Es sind hierzu neue Versuche von Ihnen, Herr Professor Dimov, und Ihrer Schule bekannt geworden. Wir haben uns auch damit beschäftigt und haben die Ergebnisse in etwa bestätigen können, daß ab einer bestimmten Temperatur, etwa um die Siedetemperatur ( $> 95^\circ$ ), die Filtrierbarkeit verbessert wird. Wir haben aber auch gleichzeitig einen Ausbeuteverlust an Zellstoff feststellen können, und zwar mit betrieblich untragbaren Verlusten.

**Studt:** Wir haben gehört, daß durch einen hochveredelten Zellstoff die Filterwerte verbessert werden. Da aber die Hochveredelung sehr viel Geld kostet und man das kaum in dem selben Maße wieder einsparen kann, beispielsweise bei der Filtration, vor allem, wenn man das automatisch macht, glaube ich kaum, daß, wenn man die Gesamtheit des Zellstoffes und Viskoseprozesses sieht, hier eine Verbilligung eintritt. Als Produzenten sind wir aber vor allem an einer Verbilligung interessiert. Außerdem haben Sie darauf hingewiesen, daß bei einem hochveredelten Zellstoff mit weniger Natronlauge und weniger Schwefelkohlenstoff gearbeitet werden kann. Wie weit kann man dann Rohstoffe ohne Doppelalkalisierung einsparen, da diese patentrechtlich geschützt ist?

**Treiber:** Ich glaube, hier liegt ein kleines Mißverständnis vor. Hochveredelte Zellstoffe, z. B. vom Typ Kordzellstoff, die ja meist vorhydrolysierte Sulfatzellstoffe sind und durch Kaltalkaliveredelung weiter veredelt werden, sind (wie auch Linterszellstoffe) hinsichtlich Reaktivität keineswegs an der Spitze und lassen kaum Sparvorseitungen bei der Verarbeitung zu. Wenn ich hier von veredelten Zellstoffen gesprochen habe, so habe ich heißveredelte Sulfatzellstoffe mit heute „normalem“  $\alpha$ -Gehalt gemeint. Der Begriff Veredelung umfaßt hier nicht nur die als wünschenswert angesehene Anhebung des  $\alpha$ -Gehaltes, sondern auch die Erzielung einer entsprechend großen Reinheit, d. h. geringer Aschengehalt, Minimum an schädlichen Harzanteilen, Restlignin und ähnliches.

Ihre Frage ist ein Optimierungsproblem. Wie hoch soll der  $\alpha$ -Gehalt eines Zellstoffes liegen, damit unter Sparviskosebedingungen die beste Herstellungsökonomie gewährleistet ist?

**Studt:** Aber das kostet ja auch Geld.

**Treiber:** Natürlich.

**Studt:** Man muß sich ja immer fragen, ob man das, was man auf der einen Seite ausgibt auch auf der anderen Seite wieder hereinkommt.

**Treiber:** Selbstverständlich, bei allen derartigen Überlegungen muß eine totale Bilanz gemacht werden. Das Interesse darf sich nicht nur auf die Frage, was der Zellstoff im Einkauf kostet konzentrieren, sondern man muß sehr wohl berücksichtigen, wie er sich verarbeiten läßt, welche Faser-

ausbeute erzielbar ist, welche Umweltbelastungen auftreten usw.

**Studt:** Und wie weit kommt man aber doch herunter?

**Treiber:** Wir glauben – die Entwicklung befindet sich wohl noch im Gang, und wir haben ja erst wenige Versuchsergebnisse erhalten –, daß ein Zellstoff mit geringerer Veredelung und in höherer Ausbeute preismäßig zwischen einem Chemiefaserzellstoff und einem Papierzellstoff stehen könnte. Das wäre doch schon ein Gewinn, wenn die übrigen Probleme sich in denselben Grenzen bewegen wie für die heutigen Normalzellstoffe und wenn eine gute Faserausbeute erzielbar wäre.

**Mori-König:** Welche wesentlichen Vorteile bietet die Ansiedlung einer Viskosefabrik neben einer Zellstofffabrik, weil die erwähnte Doppelalkalisierung oder der Einsatz von Zusatzmitteln ja Ausgaben für den Viskosehersteller bedeuten?

**Treiber:** Kombinationen Zellstofffabrik – Viskosefabrik haben wir an einigen Stellen, unter anderem auch hier in Österreich. Der größte Gewinn, der sich ergibt, liegt in der Einsparung der Trocknungskosten, denn man braucht den Zellstoff nicht zu trocknen.

**Meier:** Ich möchte nocheinmal auf den Fragenkreis von Herrn Dr. Studt zurückkommen. Wir haben vorher von Herrn Hielt gehört, daß bei weniger veredeltem Zellstoff die Kosten in den Zellstoffabriken vorerst nicht proportional reduziert werden. Ich nehme an, Herr Hielt sprach sicher nur für den Sulfatprozeß, kalt veredelt selbstverständlich. Mich würde nun interessieren, wie sieht es beim Sulfitzellstoff aus. Ich könnte mir ja vorstellen, daß die Verhältnisse ähnlich liegen. Ich kann durch Verschlechterung des Zellstoffes wirtschaftlich keinen Gewinn erzielen, denn beim Zellstoffverarbeiter oder in der Viskosefabrik wird es dadurch immer teurer. Wenn man sich die Verkaufskosten von den Fasern anschaut, da geht es ja dann um Zehntelpennige. Es kann auch das schönste Verfahren technisch durchaus durchführbar sein, aber produktionsstechnisch wegen der Kostenfrage nicht machbar. Es gäbe eine einzige Ausnahme, und das wäre, wenn man dabei sehr viel hinsichtlich des Umweltschutzes erreichen könnte. Nun ist aber die Hemicellulose in gutgeführten Viskosewerken sowieso kein Problem. Die Mikroorganismen in der chemischen Abwasseranlage fressen die mit Vergnügen. Ich möchte daher ganz konkret wissen, wo der Vorteil liegt, denn ich sehe trotz allem nur eine Kostenerhöhung.

**Treiber:** Es ist richtig, daß eine reine Manipulation mit dem  $\alpha$ -Gehalt kaum einen wirtschaftlichen Vorteil bringt und daß man viele Probleme nur von der einen Seite auf die andere schiebt. Das Grundkonzept bei einem sog. Hochausbeutezellstoff ist, wie der Name schon andeutet, eine Erhöhung der Zellstoffausbeute in der Zellstofffabrik. Das Konzept für solche „Ökonomiezellstoffe“ wurde keineswegs erst von uns geformt, in den Ostländern hat man schon seit Jahren Laboratoriumsuntersuchungen in dieser Richtung angestellt und hat zum Teil Wege eingeschlagen, die allerdings bei uns im Westen technisch kaum realisierbar wären (härtere Kochung gefolgt von intensiver Bleiche mit höherer Umweltbelastung). Daß Ausbeuteerhöhungen auf mehreren Wegen praktisch realisierbar sind – ein wichtiger Weg sind Mehrstufen-Aufschlußverfahren – ist bekannt; zusätzlich sind noch andere Maßnahmen denkbar (Einschränkung von Faserverlusten beim Stoffsortieren, Schutzmaßnahmen gegen Celluloseabbau bei der Alkaliveredelung udgl.), die beitragen könnten, die Zellstoffausbeute günstiger zu gestalten. Möglicherweise einen völlig neuen Weg zur Ausbeuteerhöhung könnte ein Organosolv-Aufschluß geben. Auf alle Fälle spielt eine selbst geringe Ausbeuteerhöhung bei den heutigen Holzpreisen eine wirtschaftliche Rolle; dasselbe läßt sich von einer Minderung der Abwasserbelastung durch Senkung des Veredelungsgrades erwarten. Ist ein solcher Zellstoff billiger herstellbar und preisgünstig im Einkauf, akzeptabel in der Verarbeitung, und läßt sich die Viskosefaserausbeute durch Herinnahme eines größeren Hemianteil auf ein adäquates Niveau mit höher veredelten Zellstoffen bringen, sind mei-

ner Meinung nach schon Gewinne erzielbar. Sie haben ja selbst darauf hingewiesen, daß oft schon Zehntelpfennige eine Rolle spielen können.

Es war interessant bestätigt zu bekommen, daß in modernen chemischen Abwasseranlagen die Hemicellulose keinen umweltstörenden Belastungsfaktor darstellt. Wir dürfen somit annehmen, daß die Hemicellulose weniger die Fasereigenschaften und die Umweltprobleme einer Viskosefabrik beeinflußt als vielmehr die Filtrierbarkeit der Viskose bei hohem Hemispiegel. Zweifellos wäre es wirtschaftlicher, einen großen Teil der Hemicellulose in die Faser einzunehmen (dort, wo dies ohne Nachteile möglich ist), als die Hemi als Nährmedium im Bioreaktor verzehren zu lassen.

**Meier:** Das ist nicht ganz schlüssig. Die vier großen Verwendungsmöglichkeiten von Dissolving Pulp sind

- die Viskosefaser, dabei spielt der Hemicellulosegehalt keine große Rolle,
- Viskosefilament-Textil, das Problem wird schon etwas gefährlicher,
- hochfeste Seiden können Sie total vergessen und
- bei Zellglas können Sie ihn nicht ad infinitum erhöhen.

Sie sind also schon aufgrund der Anwendungseigenschaften der cellulosischen Fäden beschränkt. Daß man heute durch die Maischalkalisierung die Hemicellulose herauslöst und über die Xanthogenierung hinwegführt, das ist doch Stand der Technik. Wenn das jemand noch nicht macht, dann tut er mir leid. Ich will ja nur den Vorteil sehen. Wir sind in einer Situation, wo wir begierig sind, etwas zu lernen, aber bisher haben sich diese Erfahrungen aus rein wirtschaftlichen Gründen nicht durchführen lassen.

**Greber:** Vielleicht liegt das daran, daß das Verfahren noch im Entwicklungsstadium ist. Dabei zu rechnen anzufangen, halte ich nicht für sehr sinnvoll. Hier müßte man eine kleine Fabrik bauen und das Verfahren dort einsetzen, dann würde die Sache vielleicht ganz anders aussehen. Das sind vorerst nur theoretische Abschätzungen.

**Meier:** Ich wollte doch nur unterstreichen, daß dieser Prozeß Geld kostet, und wenn man ihn einsetzt, sollte man auch einen Gewinn haben: entweder wirtschaftlicher Art oder bezüglich des Umweltschutzes.

**Möbius:** Herr Doz. Dr. Treiber, Sie haben richtig herausgestellt, daß der wichtigste Punkt zu einer ökonomischen Herstellung einer Viskose heute die Filtration ist. Wenn man nun den NaOH- und CS<sub>2</sub>-Verbrauch konstant hält, so hängt der wirtschaftliche Aspekt sowohl bei der Vorreife als auch bei der Sulfidierung vom Hemicellulosegehalt ab. Sie haben meiner Meinung nach, eine Sache nicht erwähnt, die wichtig ist, damit man mit einem niedrigen  $\alpha$ -Gehalt arbeiten kann. Wenn man die Hemicellulose mit einer Dialyse mit einer Cerini-Anlage um die Sulfidierung, um die Vorreife herumführt und einen  $\alpha$ -Gehalt von 89 beibehält, dann bekommt man 36 g Hemicellulose, sofern alles darin bleibt. Wenn Sie die Hemicellulose herausnehmen, dann haben Sie wunderbare Filtrationswerte, auch mit einem  $\alpha$ -Gehalt von 89, und die Festigkeitswerte liegen noch innerhalb der Fehlergrenze in diesem Bereich. Dann aber hat man zwei Möglichkeiten:

- entweder man gibt es beim Lösen wieder dazu, erhält eine gute Ausbeute und verschiebt das Umweltproblem auf die Waschmaschine der Hausfrau und die städtische Kläranlage und bekommt das auch noch bezahlt oder
- man nimmt diese hochhemihaltige Lauge in die Wassertürme der Abluft und gibt sie anschließend in die Kläranlage. Die Mikroorganismen fressen die Hemicellulose ohne Probleme. Für diese ist es eine Delikatesse.

Die Dialyse sollte man bei einer wirtschaftlichen Herstellung der Viskose aus niedrigveredelten Zellstoffen nicht vergessen, die macht sich unter Umständen sogar bezahlt.

**Treiber:** Das Problem liegt meiner Meinung nach darin, daß die meisten Viskosefabriken ihre Dialyse schon lange

abgestellt haben und die Anlagen meistens gar nicht mehr vorhanden sind.

**Möbius:** Ja, leider.

**Gribanenkov:** Welche Möglichkeit geben Sie dem Pulverzellstoff für die Aktivierung und welche Möglichkeit gibt es für die Pulvercellulose in der Viskoseherstellung?

**Treiber:** Eine Pulverisierung des Zellstoffes wird sehr häufig für die Herstellung von Celluloseäthern in kontinuierlichen Verfahren durchgeführt.

Da bei den heutigen Pulverisierungsverfahren eine mechanische Schädigung der Cellulose nicht auszuschließen ist, dürfte eine solche Cellulose mit sicherlich hohem Kurzkettengehalt für eine Faserherstellung kaum geeignet sein. In der älteren Patentliteratur sind allerdings solche Vorbehandlungen für die Viskosefaserherstellung vorgeschlagen worden (vgl. „Götze“). Ich glaube, diese Schädigung dürfte der Hauptnachteil sein. Bei vielen Cellulosederivaten mit anderen Verwendungszwecken spielt dies jedoch keine Rolle und dort wird das Verfahren ja auch tatsächlich praktiziert.

**Huber:** Eine Frage zu Ihren Trocknungsversuchen. Sie haben gezeigt, daß ein Zusatz von Berol Visko die Filtration erheblich verbessern kann und daß dieser Zusatz auch in der Maischlaugung wirkt. Könnten Sie aufteilen, wie sich die Verhältnisse in der Maischlaugung auswirken?

**Treiber:** Ich möchte mich da nicht auf Prozentzahlen festlegen. Beim Trocknen der Zellstoffbahn können Sie eine gewisse Verhornung nicht vermeiden. Einen Teil dieser Verhornung können Sie aber auch nicht aufheben oder rückgängig machen durch die Zugabe von oberflächenaktiven Mitteln nach dem Trocknen, z. B. in der Maischlaugung. Sind aber oberflächenaktive Mittel schon vor der Trocknung zugesetzt, verhindert man weitgehend die Verhornung. Sie schaffen damit eine Kombination von wenig verhorntem Zellstoff plus Zellstoffaktivierung durch das oberflächenaktive Additiv. Welche Anteile aber auf welche Mechanismen entfallen, kann ich nicht sagen.

Was den interessanten Aktivierungseinfluß des Pentylamins betrifft, so vermuten wir, daß der Zusatz die Gitteraufweitung im Cellulosekristallit günstig beeinflusst. Studien über den Mechanismus sind jedoch von unserer Seite aus nicht durchgeführt worden.

**Greber:** Für mich war ja dieser Effekt der erstaunlichste, den Sie gezeigt haben. Ich würde daher meinen, man sollte diesem Effekt nachgehen, aber dazu müßte man etwas über die Toxizität wissen.

**Treiber:** Natürlich sind die Amine giftig, aber ich glaube, daß, je höher der aliphatische Rest ist, umso geringer der Dampfdruck und damit die Toxizität ist. Der schlimmste Vertreter hier im Viskosebetrieb ist ja sicher das Dimethylamin.

**Fischer:** Sie führten auf, daß bis zu einem Hemicellulosegehalt von 50 g keine Beeinflussung bei den Festigkeitseigenschaften eintritt.

**Treiber:** Keine Beeinflussung, das würde ich nicht sagen.

**Fischer:** Nun ja, Sie sagten wenig. Ich bin aber der Meinung, daß, wenn Sie mit 88%  $\alpha$ -Cellulosegehalt (bei Ihrer vorgestellten Kreislaufschließung) arbeiten, Sie mehr Hemicellulose mit der Alkalicellulose austragen müßten, und dadurch wird es sicher zu einer Beeinflussung des Festigkeitsbildes kommen.

**Treiber:** Auch wenn wir gezeigt haben, daß der negative Einfluß der Hemicellulose auf die textilen Fasereigenschaften nicht so dramatisch ist, so haben wir eine Einflusnahme nie in Abrede gestellt. Es kommt natürlich darauf an, welcher Fasertyp und für welchen Verwendungszweck die Faser hergestellt wird. Eine solche Verfahrensweise, wie skizziert, wäre z. B. für Fasern für den Non woven-Sektor oder Hygiene-Sektor denkbar, wo die Faserfestigkeit eine untergeordnete Rolle spielt. Für eine Faser als Mischungspartner, z. B. mit Polyester, würde ich ein solches Verfahren sicher nicht empfehlen.

## Strahlenvorbehandlung von Zellstoff für die Regeneratfaserherstellung

Prof. Dr. K. Fischer, Dipl.-Chem. W. Goldberg, Dipl.-Chem. M. Wilke, VEB Filmfabriken Wolfen, Wolfen (DDR)

Bei der Bestrahlung von Cellulose mit energiereichen Elektronen kommt es zunächst zur Bildung von freien Radikalen, wovon bei Raumtemperatur ein Teil stabil ist. Der größte Teil führt in Folgereaktionen zur Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen und zu Kettenspaltungen. Durch letztere wird der DP des Zellstoffes abgebaut. Es wurde eine Modellgleichung aufgestellt, die es erlaubt, ausgehend von Ausgangs- und Ziel-DP, die notwendige Bestrahlungsdosis zu ermitteln. Durch Fraktionierungen nach der Nitratmethode wurde festgestellt, daß sich die Uneinheitlichkeit der Polymerisationsgradverteilung mit der Bestrahlungsdosis ändert. Die Verteilung der Polymerisationsgrade konvergiert gegen die wahrscheinlichste Verteilung nach Schulz/Flory. Nach der Alkalisierung eines bestrahlten Zellstoffes liegt eine gleichmäßigere Polymerisationsgradverteilung vor als bei einer durch Vorreife abgebauten Alkalicellulose. Durch Quellungsuntersuchungen, Säurehydrolyse, Röntgenbeugung und Wasserdampfsorption wurde nach der Bestrahlung eine Steigerung der Zugänglichkeit nachgewiesen. Das wird auf die Erzeugung von Unordnungszentren auch in den hochgeordneten Bereichen der Cellulose zurückgeführt. Dadurch besteht die Möglichkeit, eine Xanthogenierung mit geringerem CS<sub>2</sub>-Einsatz durchzuführen. Bei Versuchsviskosierungen konnten bei Einsatz von bestrahltem Zellstoff noch gute Filterwerte erzielt werden.

The irradiation of cellulose with high energy electrons initially leads to the formation of free radicals which are partly stable at room temperature. In consecutive reactions the greater part leads to the formation of carbonyl and carboxyl groups as well as to chain cleavages, the latter being responsible for the degradation of the average degree of polymerization of the pulp. Starting from the initial and finally desired degree of polymerization a model equation was established to determine the necessary dosage of irradiation. It was found by the fractionation of cellulose nitrate that the molecular homogeneity of the distribution of the degree of polymerization is changed in dependence of the dosage of irradiation. The distribution of the degree of polymerization converges towards the most probable distribution according to Schulz/Flory. After alkalization of an irradiated pulp the molecular weight distribution is more homogeneous than that of an alkali cellulose degraded by aging. By means of swelling investigations, acid hydrolysis, X-ray diffraction and water vapour sorption an increase of the accessibility after irradiation could be proved. This fact is ascribed to the formation of centres of disorder even in highly ordered regions. Thus, it is possible to carry out xanthation with a low amount of CS<sub>2</sub>. In filterability tests with this viscose good clogging values could be achieved with pulp irradiated.

Die Herstellung von Cellulose regeneratfasern besitzt nach wie vor eine große Bedeutung. Die weitere Entwicklung der Viskosefaserproduktion hängt vor allem von der Lösung der Frage der rationellen Nutzung der Rohstoffe sowie der Verringerung der Abgabe toxischer Stoffe an die Umwelt ab. Das Ziel unserer Arbeiten bestand darin, die durch eine Bestrahlung mit energiereichen Elektronen in der Cellulose auftretenden Veränderungen im molekularen und übermolekularen Bereich zu untersuchen und damit eine Senkung des CS<sub>2</sub>-Einsatzes zu ermöglichen.

Die Strahlenchemie begann ihre Entwicklung parallel mit der Entwicklung der Kernchemie. Hochpolymere Verbindungen nahmen bald einen vorderen Platz unter den Untersuchungsobjekten ein. Galt das erste Interesse besonders den Veränderungen der Werkstoffe unter Strahlenbelastung, so wurde auch bald die Möglichkeit erkannt, diese Veränderung gezielt zu nutzen. Abbau und Vernetzung sind die am häufigsten beobachteten Erscheinungen bei der Bestrahlung von Polymeren. Die Bildung stabiler Radikaler ist Ausgangspunkt für mögliche Folgereaktionen, z.B. Pfropfpolymerisationen. Saeman, Millet und Lawton<sup>1</sup> berichteten 1952 als erste über die Bestrahlung von Cellulose mit energiereichen Strahlen. Seitdem wurde eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht. Die Abbildung 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten strahlenchemischen Cellulosereaktionen. Dabei sind die angegebenen G-Werte verglichen. Der G-Wert ist ein strahlenchemisches Ausbeutemaß und stellt die Anzahl der Elementarereignisse pro 100 eV schwankender Energie dar. Die Ursachen der sehr großen Schwankungsbreite sind in unterschiedlichen Cellulosearten, unterschiedlichen Strahlungsarten und unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zu suchen. Die von uns ermittelten Werte an Buchensulfizellstoff, bestrahlt mit auf 1 MeV beschleunigten Elektronen bei einer Dosisleistung von ca. 2 kGy/s im Dosisbereich von 5 bis 20 kGy, sind gegenübergestellt.

Art der Reaktion	G-Wert	Anzahl ausgewerteter Literaturstellen	
		unsere Ergebnisse	Literatur (Min)...häufigster Bereich... (Max)
Radikalbildung	77 K	1,4	0,7...3,4... (58)
	293 K	0,5	0,4...2,9... (40)
Bildung funktioneller Gruppen	-COOH	7...10	0,1...20... (90)
	-C=O		1...50... (150)
	red. Gruppen		20...245
Kettenspaltung	3,4	(0,01)...1...40... (200)	33
Vernetzungen	<0,17		

Abb. 1: Übersicht über G-Werte von strahlenchemischen Reaktionen der Cellulose

Die Primärreaktionen bei der Bestrahlung sind Ionisation und Anregung. Die meisten Sekundärreaktionen verlaufen über radikalische Zwischenstufen, wobei ein beträchtlicher Anteil an stabilen Radikalen entsteht. Ein Teil der stabilen Radikale kann durch Wassereinwirkung vernichtet werden (Plotnikov, Michailov, Rajavee<sup>2</sup>), aber eine vollständige Vernichtung ist nach Krässig<sup>3</sup> erst unter Bedingungen möglich, bei denen Kristallgitterumwandlungen vor sich gehen, z. B. durch Alkalisierung unter merzerisierenden Bedingungen.

Die Abbildung 2 zeigt die von uns ermittelten Radikalabklingkurven bei einer trockenen und einer feuchten Zellstoffprobe. Der stabile Anteil beträgt bei trockenem Zellstoff 30% und bei feuchtem 5% der Gesamtradikalmenge, die bei 77 K gebildet wird.

Die bei der Bestrahlung entstehenden instabilen Radikale sind größtenteils sehr reaktionsfreudig und setzen sich meist schon während der Bestrahlung mit dem Diradikal-Sauerstoff sowie anderen Radikalen, z. B.



weiter um. Dabei kommt es zur Ausbildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen. Hon<sup>4</sup> gibt dafür einen peroxidischen Mechanismus an. In den meisten Fällen wird ein Sättigungseffekt beobachtet, d. h., bei größeren Dosen nimmt

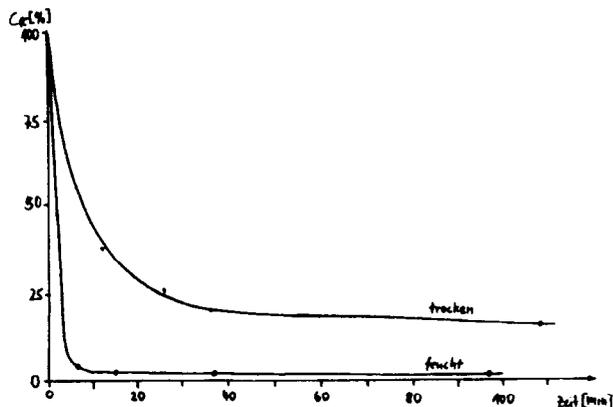


Abb. 2: Radikalabklingkurven in Abhängigkeit von der Feuchte des Zellstoffs

die Zunahme der funktionellen Gruppen ab. Das könnte in erster Linie auf das Gleichgewicht zwischen Radikalbildung und Radikalzerfall zurückzuführen sein. Die Oxydationsreaktionen sind dann der langsamere Folgeschritt. Wegen des Sättigungseffektes der Radikalbildung folgt daraus der der Bildung der funktionellen Gruppen. Die Abbildung 3 zeigt die von uns ermittelten Carboxylgruppengehalte in Abhängigkeit von der Dosis. An diese Kurve schließen sich die von Philipp u. a.<sup>5</sup> bei noch höheren Dosen ermittelten Werte lückenlos an.

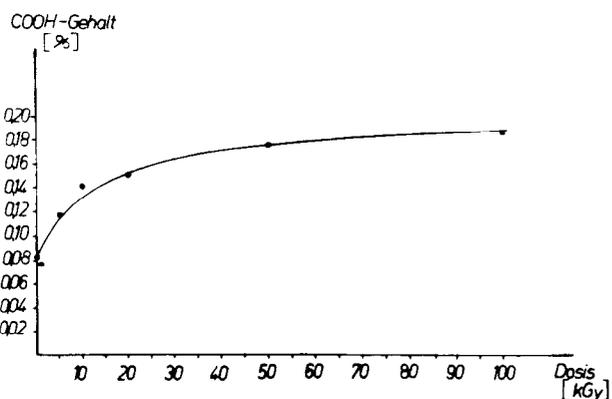


Abb. 3: Bildung von Carboxylgruppen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis

Der am deutlichsten erkennbare Effekt bei der Einwirkung von energiereichen Strahlen auf Cellulose ist der Abbau des Polymerisationsgrades. Der Polymerisationsgrad ist ein äußerst empfindliches Maß für die Strahlenwirkung. Wird z.B. in einem Makromolekül mit  $P = 1000$  von den 999 Bindungen nur eine gespalten, so sind das ca. 0,1% der Bindungen. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad jedoch verringert sich von 1000 auf 500, also um 50%. Zum DP-Abbau liegt eine große Anzahl von Literaturangaben vor. Den kleinsten G-Wert gibt Simionescu<sup>6</sup> mit 0,01 an, allerdings bei sehr großen Dosen von 500 – 1000 kGy bestimmt. Den größten Wert ermittelte Guthrie<sup>7</sup> mit 185, wobei ein Nachbestrahlungseffekt mit berücksichtigt wurde. Der größte Teil der G-Werte liegt jedoch zwischen 1 und 10. In den meisten Fällen ist mit steigender Dosis eine Abnahme der G-Werte zu beobachten. Es wurden deshalb verschiedene Dosis-DP-Beziehungen vorgeschlagen (Abb. 4).

Krässig<sup>3</sup> behandelt die Kettenspaltung als Reaktion 1. Ordnung. Bei geringen Dosen geht diese Beziehung in einen linearen Ansatz über. Da dieser aber nicht geeignet ist,

$(1 - \frac{1}{P}) = (1 - \frac{1}{P_0}) e^{-kD}$	1. Ordnung	Krässig (1967)
$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + KD$	linear	
$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + KD^x$		Sakurada (1972)
$\frac{1}{P} = K(D + D_0)^x$		Charlesby (1955)

Abb. 4: Dosis-DP-Beziehungen

eine gekrümmte Kurve zu beschreiben, wurde der lineare Ansatz von Sakurada<sup>8</sup> bzw. Charlesby<sup>9</sup> durch einen Exponenten modifiziert. Von uns wurden verschiedene Zellstoffproben mit unterschiedlichem Ausgangs-DP untersucht. Die DP-Bestimmung erfolgte dabei viskosimetrisch nach der Cuoxam-Methode. Die Abbildung 5 zeigt den DP-Abbau mit steigender Dosis. Dabei wurde festgestellt, daß die Modellgleichung von Sakurada den Abbau am besten beschreibt; der Exponent wurde zu 0,76 ermittelt. Trägt man in Abbildung 6 die Spaltungsgrade gegenüber der Dosis auf, so ergeben sich gekrümmte Kurven.

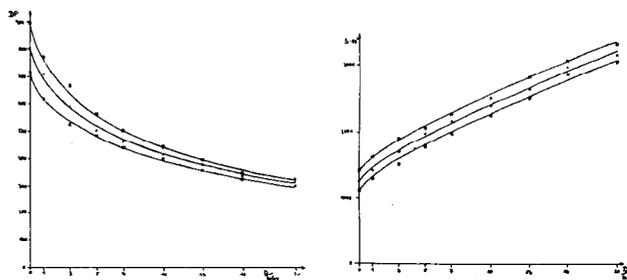


Abb. 5 und 6: Abbau des Cuoxam-DP (links) bzw. Zunahme des Spaltungsgrades  $S = \frac{1}{DP}$  (rechts) mit der Dosis

Wodurch ergibt sich nun diese Krümmung? Horio, Imamura und Mizukano<sup>10</sup> vergleichen diese Erscheinung mit dem Schwarzschild-Effekt bei der Schwärzung fotografischer Emulsionen. Es bietet sich aber auch eine andere Erklärung an.

Die viskosimetrische DP-Bestimmung ergibt einen Mittelwert, der dem Massemittel des Polymerisationsgrades nahekommt. Für kinetische Untersuchungen ist jedoch stets der Zahlenmittelwert heranzuziehen. Beide sind verknüpft durch die Uneinheitlichkeit  $U$ :  $PN = \frac{PW}{1+U}$ . Wie durch Fraktionierungen nachgewiesen wurde, ändert sich aber während der Bestrahlung die Uneinheitlichkeit  $U$ , so daß dadurch die Krümmung hervorgerufen wird. Tatsächlich ergab sich aus den durch Fraktionierung erhaltenen Zahlenmittelwerten ein linearer Zusammenhang zwischen Spaltungsgrad und Dosis (Abb. 7).

Damit sind wir bereits bei der nächsten Frage: Wie ändert sich die Molekulargewichtsverteilung durch die Bestrahlung? Nimmt man einen statistischen Abbau an, so müßte sich die Molekulargewichtsverteilung an die von Kuhn<sup>11</sup> angegebene wahrscheinliche Verteilung annähern (Abb. 8):

Die Uneinheitlichkeit dieser Verteilung beträgt 1. Von uns durchgeführte fraktionierte Fällungen nach der Nitratmethode nach Philipp und Linow<sup>12</sup> ergaben die in Abbildung 9 dargestellten Verteilungskurven.

Die aus diesen Kurven ermittelten zahlenmittleren Polymerisationsgrade wurden bereits gezeigt. Für die Uneinheitlichkeit ergibt sich mit zunehmender Dosis eine Annäherung an 1, wie in Abbildung 10 gezeigt wird.

Damit wird der statistische Abbau bestätigt. Die zum Vergleich angegebene andere Kurve zeigt die Uneinheitlich-

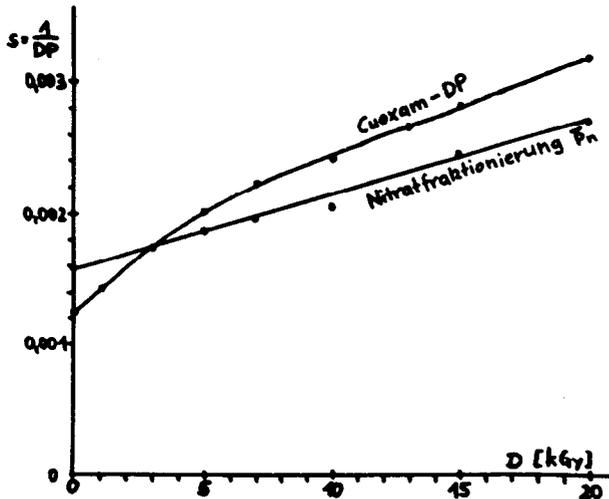


Abb. 7: Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Bestrahlungsdosis, bestimmt durch Cuoxam-DP und Zahlenmittelwert aus Nitratfraktionierungen

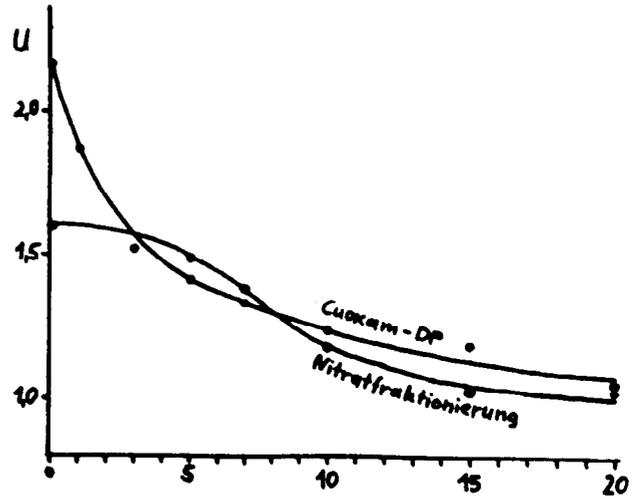


Abb. 10: Uneinheitlichkeiten in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis, bestimmt durch Nitratfraktionierung und durch Abweichung von der Linearität der Cuoxamspaltungsgrade

$$h(P) = \frac{1}{Pn^2} \left(1 - \frac{1}{Pn}\right)^{P-1}$$

$$H(P) = \frac{P}{Pn^2} \left(1 - \frac{1}{Pn}\right)^{P-1}$$

Abb. 8: Wahrscheinlichste Verteilung

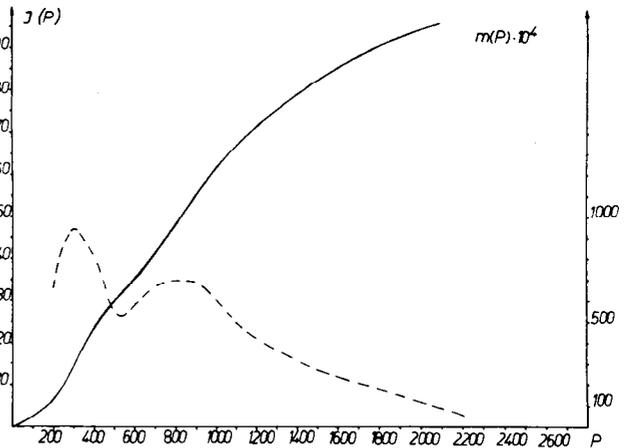


Abb. 11: Polymerisationsgradverteilung einer normal vorge-reiften Alkalicellulose

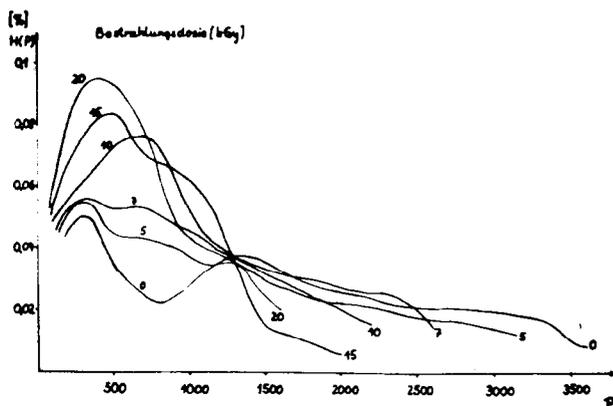


Abb. 9: Polymerisationsgradverteilungen bei verschiedenen Bestrahlungsdosen

keiten, die aus der Krümmung der Abbaukurve der Cuoxam-DP erhalten wurde.

Die bessere molekulare Einheitlichkeit, die durch eine Bestrahlung erreicht wird, zeigt sich auch an Alkalicellulose, die ja ein wichtiges Zwischenprodukt für viele technische Cellulosereaktionen darstellt. In Abbildung 11 wird eine Verteilungskurve gezeigt, die von einer normal abgereiften und dann regenerierten Alkalicellulose erhalten wird. Deutlich sind hier zwei Maxima zu erkennen. Abbildung 12 dagegen zeigt die Verteilungskurve einer Alkalicellulose aus bestrahltem Zellstoff, die ohne Vorreife regeneriert wurde. Beide Proben haben etwa gleichen DP. Es ist gut erkennbar, daß letztere die größere Einheitlichkeit aufweist.

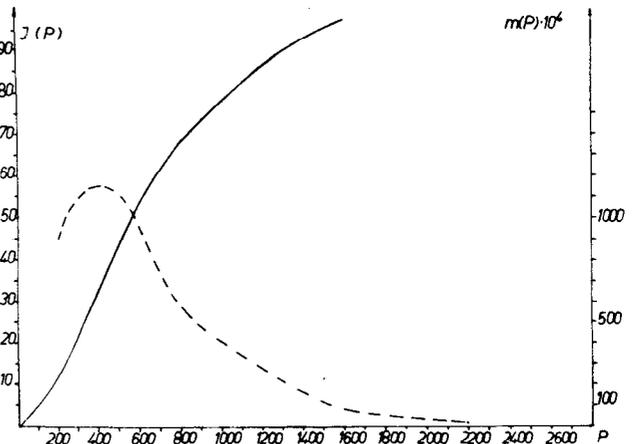


Abb. 12: Polymerisationsgradverteilung einer aus bestrahltem Zellstoff hergestellten ungereiften Alkalicellulose

Neben den Veränderungen der Cellulose im molekularen Bereich werden auch Veränderungen der übermolekularen Struktur beobachtet. Diese beeinflussen wesentlich die Reaktivität der Cellulose bei Reaktionen, die unter heterogenen Bedingungen ablaufen, und sind deshalb von besonderem Interesse.

In der Literatur wurden in einer Reihe von Arbeiten Veränderungen der Cellulose durch energiereiche Strahlung beschrieben. Dabei kamen unterschiedlichste Methoden zum Einsatz, z. B. Röntgenanalyse, Mikroskopie, Quellungsuntersuchungen, Säurehydrolyse und enzymatische Hydrolyse u. a. Insgesamt deuten alle diese Hinweise auf eine Strukturauflöckerung und damit verbunden eine Erhöhung der Zugänglichkeit hin. Allerdings sind die Effekte wegen der relativ geringen Anzahl von *Elementarereignissen* schwerer nachzuweisen.

Bei den von uns durchgeführten Röntgenuntersuchungen konnte bis zu Dosen von 100 kGy keine Veränderung nachgewiesen werden. Bei der Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens mußten wir mit zunehmender Dosis eine Abnahme feststellen. *Mares* und *Arthur*<sup>13</sup>, die diese Erscheinung ebenfalls beobachtet haben, deuten das als Vernetzung der Cellulose. Da wir aber bei unseren Versuchen Vernetzungen ausschließen konnten, muß nach einer anderen Erklärung gesucht werden. Die von *Simionescu*<sup>6</sup> gegebene Vorstellung könnte das ebenfalls erklären. Durch Kettenbrüche in den ungeordneten Bereichen erhöht sich die Beweglichkeit der Makromolekülen, und dadurch kann eine dichtere Struktur gewisser Bereiche erreicht werden.

Durch Säurehydrolyse konnten wir eine Abnahme des Level-off-DP (LODP) feststellen. Allerdings spricht diese Tatsache allein noch nicht für eine Verringerung der Kristallitlänge. Durch Kettenbrüche im Inneren der Kristallite wird deren Größe zunächst nicht beeinflusst. Beim Auflösen aber werden viele kleinere Kettenbruchstücke frei. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurde eine Anzahl Versuche

mit unterschiedlicher Reihenfolge von Bestrahlung und Hydrolyse durchgeführt.

Geht man von einer Celluloseprobe aus und führt eine Hydrolyse durch, so tritt eine bestimmte Rückstandsmenge mit einem bestimmten LODP auf. Wird diese Probe anschließend bestrahlt, so tritt zusätzlich noch eine gewisse Anzahl von Kettenspaltungen auf, die etwa der Zahl der Kettenspaltungen in den unzugänglichen Bereichen der ursprünglichen Probe entspricht. Wird dagegen zuerst bestrahlt und dann hydrolysiert, so kann bei der Hydrolyse außerdem noch eine erhöhte Zugänglichkeit wirksam werden. Deshalb sind sowohl die Rückstandsmenge als auch der LODP geringer. Geht man von einer bereits hydrolysierten Probe aus, so liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier wird durch die Bestrahlung eine erhöhte Zugänglichkeit für eine zweite Hydrolyse erzeugt. Diese Ergebnisse können als Nachweis für eine Zugänglichkeitserhöhung gewertet werden. Weiterhin bestätigen diese Untersuchungen nochmals den statistischen Charakter des DP-Abbaus, auch in den geordneten Bereichen (Abb. 13).

Als nächstes untersuchten wir das Verhalten der bestrahlten Cellulosen bei der Alkalisierung. Dazu wurden die bestrahlten Celluloseproben bzw. die unbestrahlten Vergleichsproben mit Natronlauge der Konzentration 2 – 22% behandelt, anschließend mit 5%iger Essigsäure regeneriert und mit Wasser ausgewaschen.

Von diesen Proben wurden dann bestimmt:

- das Wasserrückhaltevermögen,
- der LODP nach Säurehydrolyse,
- die relative Intensität des (101/10 $\bar{1}$ )-Reflexes durch Röntgenuntersuchungen,
- die Wasserdampfsorption/-desorption bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 63%.

Die Abbildung 14 zeigt den Verlauf des Wasserrückhaltevermögens. Es zeigt sich, daß trotz des niedrigeren Quellwertes bei der bestrahlten Cellulose der Anstieg des Quellwertes bei niedrigeren Laugenkonzentrationen beginnt und ein höheres Maximum erreicht. Die Verschiebung der Quellung zu niedrigeren Laugenkonzentrationen läßt auf kleinere Kristallite oder eine geringere Ordnung in den Kristalliten schließen.

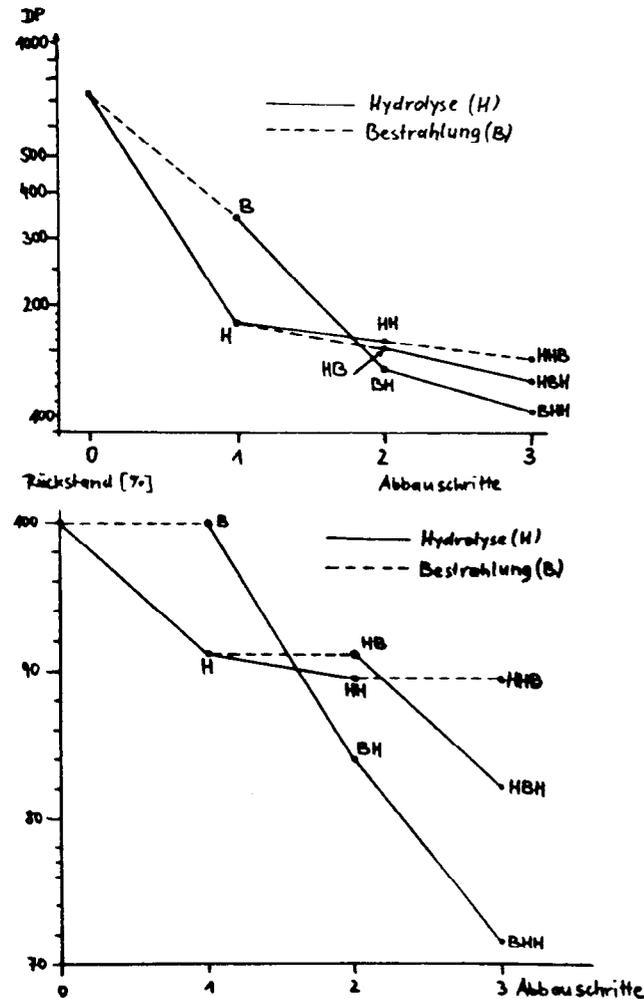


Abb. 13: DP und Rückstand nach verschiedenen Stufen von Bestrahlung und Säurehydrolyse

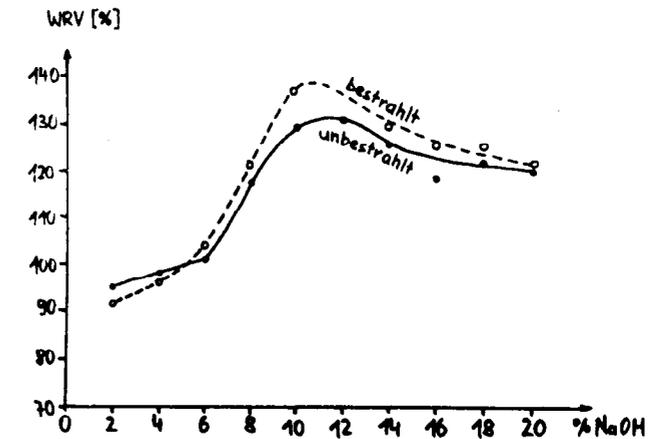


Abb. 14: Wasserrückhaltevermögen nach NaOH-Behandlung bei einer bestrahlten und einer unbestrahlten Celluloseprobe

Die Abbildung 15 zeigt den Verlauf des LODP. Neben dem niedrigeren Niveau der LODP der bestrahlten Proben, die ja noch zusätzliche Kettenbrüche aufweisen, zeigt sich auch hier, daß der LODP bereits bei geringeren Laugenkonzentrationen abzunehmen beginnt. Das ausgeprägte Maximum der Vergleichsproben ist verschwunden.

Die Abbildung 16 zeigt die Intensität des (101/10 $\bar{1}$ )-Reflexes als Maß für die Gitterumwandlung Cellulose I → Cellu-

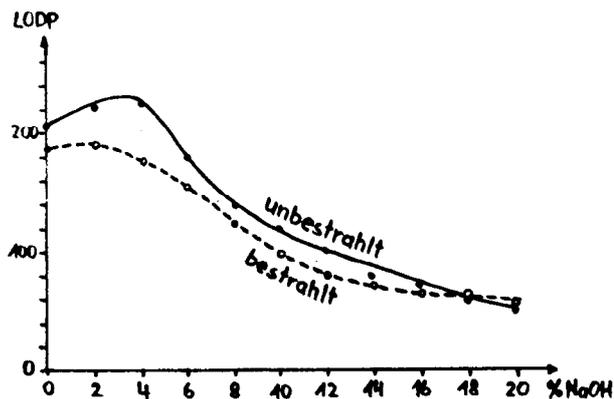


Abb. 15: Level-off-DP nach NaOH-Behandlung bei einer bestrahlten und einer unbestrahlten Celluloseprobe

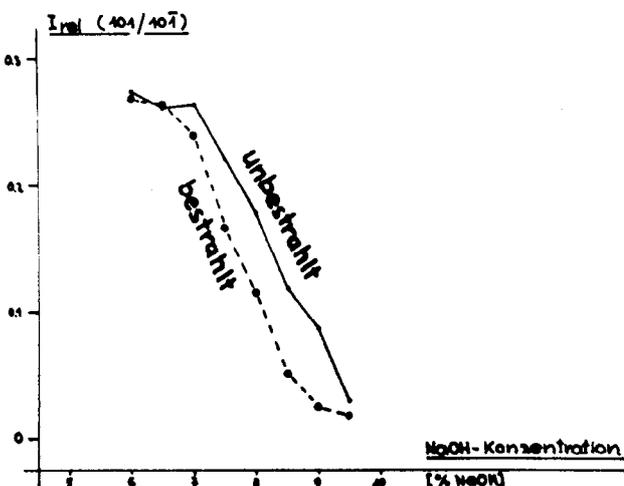


Abb. 16: Relative Intensität des (101/101)-Reflexes nach NaOH-Behandlung bei einer bestrahlten und einer unbestrahlten Celluloseprobe

lose II. Auch hier ist erkennbar, daß die Umwandlung bei niedrigerer Laugenkonzentration beginnt, wenn der Zellstoff mit energiereichen Strahlen vorbehandelt worden ist. Die Abbildung 17 zeigt die Wasserdampfsorption/-desorp-

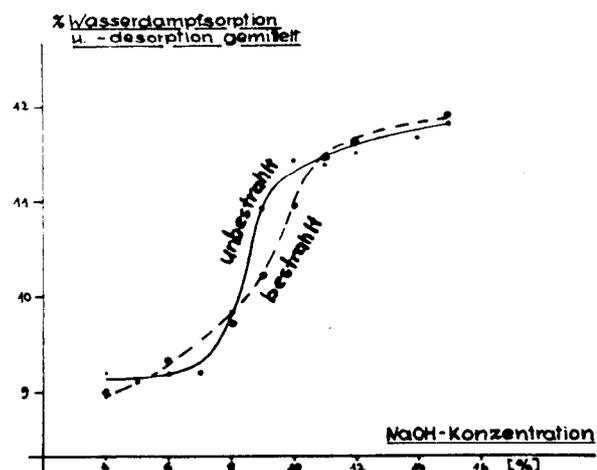


Abb. 17: Wasserdampfsorption/-desorption nach NaOH-Behandlung bei einer bestrahlten und einer unbestrahlten Celluloseprobe

tion. Bei unbestrahltem Zellstoff ändert sich dieser Wert bis zu 7% NaOH nicht, um dann relativ steil anzusteigen. Bei dem bestrahlten Zellstoff dagegen steigt er bereits ab 5% NaOH an.

Alle vier Methoden zeigen ein ähnliches Bild: Die bestrahlte Cellulose wird bereits bei niedrigerer Laugenkonzentration verändert. Daraus kann eine erhöhte Zugänglichkeit für die Natronlauge abgeleitet werden. Allgemein wird eine Strukturänderung bei niedrigerer Laugenkonzentration mit kleineren Kristalliten oder geringerer Ordnung in den Kristalliten diskutiert. Eine Verkleinerung der Kristallitdimensionen durch Strahleneinwirkung ist nur schwer vorstellbar, gut dagegen eine Verringerung der Ordnung in den Kristalliten. Die Energie der Strahlung wird in einem räumlich begrenzten Bereich in konzentrierter Form auf die Gitterbausteine übertragen. Es kommt zur Ausbildung von Störstellen, die als Zentren der Unordnung angesehen werden können. Nach außen werden diese zunächst nicht wirksam, da sie durch den Käfigeffekt im Kristallverband gefangen sind. Erst beim Aufbrechen der hochgeordneten Strukturen, z. B. durch Natronlauge, werden die im Innern

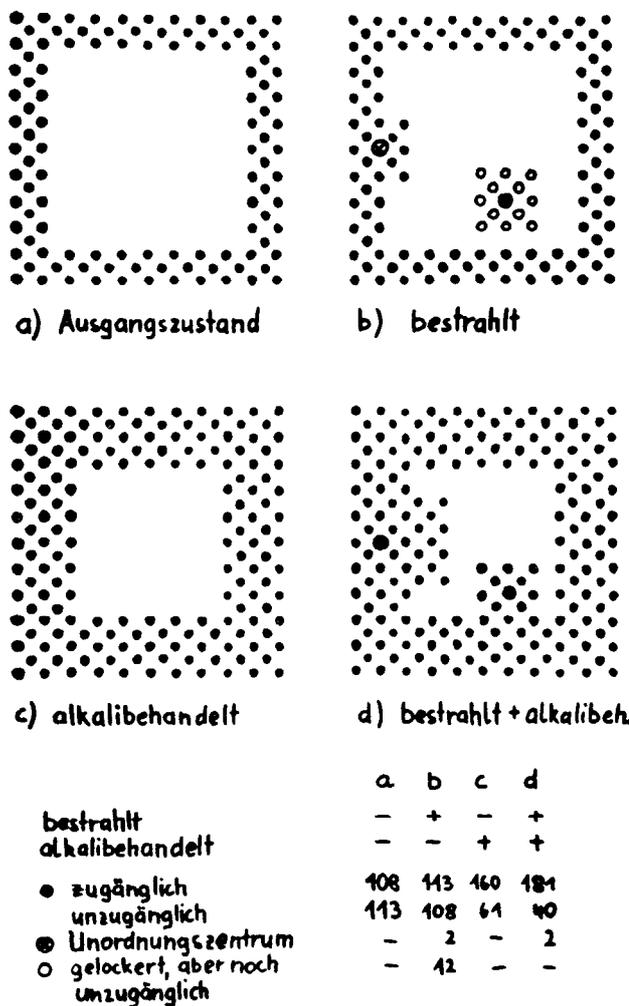


Abb. 18: Vorstellungen zur Bildung von Unordnungszentren durch die Bestrahlung und deren Wirksamwerden bei der Alkalisierung

- a) In dem geordneten Bereich ist die äußere Elementarzellschicht zugänglich.
- b) Durch die Bestrahlung sind Unordnungszentren entstanden. Nur wenn diese sich am Rande befinden, tragen sie zur Vergrößerung der Zugänglichkeit bei. Unordnungszentren im Innern werden nicht wirksam.
- c) Durch das Einwirken der Natronlauge wird der Zugänglichkeitsbereich erweitert (intrakristalline Quellung).
- d) Die durch Bestrahlung entstandenen Unordnungszentren ermöglichen einerseits eine bessere Zugänglichkeit für die Natronlauge, andererseits eine stärkere Zugänglichkeitsverbesserung.

gelegenen Zentren der Unordnung erreicht und bewirken eine zusätzliche Zugänglichkeitsverbesserung.

Krässig<sup>14</sup> beschreibt die Kristallite folgendermaßen: Um die definierten gut geordneten Bereiche ist eine (zugängliche) „verwackelte“ Elementarzellschicht gelagert. Unter der Annahme, daß auch noch die nächste gut geordnete Elementarzellschicht für Austausch- und Sorptionsvorgänge zugänglich ist, konnte er Wasserdorption und Deuteriumaustausch mit Hilfe von röntgenografisch bestimmten Kristallitdimensionen quantitativ sehr gut erklären. Legt man diese Modellvorstellung zugrunde und nimmt weiterhin auch um die Zentren der Unordnung einen leicht zugänglichen Bereich von der Dicke einer Elementarzellschicht an, so ergibt sich der in Abbildung 18 dargestellte schematische Mechanismus der Strukturauflockerung durch die Bestrahlung.

Nach diesen schematischen Vorstellungen läßt sich die Verschiebung aller ermittelten Kurven zu niedrigeren NaOH-Konzentrationen bei den bestrahlten Zellstoffen interpretieren. Die Unordnungszentren stellen somit latente Veränderungen dar, die erst im Verlauf der Alkalisierung zu einer Strukturauflockerung führen. Eine quantitative Abschätzung zeigt die Größe des zu erwartenden Effektes. Legt man ein Modell mit einem Kristallitquerschnitt von ca.  $80 \times 80 \text{ \AA}$  zugrunde, was  $10 \times 10$  Elementarzellen entspricht, und weiterhin eine statistische Verteilung der Unordnungszentren, so ergibt sich bei einem G-Wert von 3 für die Unordnungserzeugung eine Zugänglichkeitssteigerung von 3%, die mit fortschreitender Alkalisierung auf 5% ansteigt. Bei einem G-Wert von 10 ergibt sich eine Zugänglichkeitssteigerung von 11%, die dann bis auf 17% ansteigt.

Zum Abschluß noch einige Betrachtungen über die Natur der Unordnungszentren: In den hochgeordneten Bereichen der Cellulose sind die Hydroxylgruppen in ein System von Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. Um Reaktionen an den Hydroxylgruppen zu ermöglichen, müssen deshalb die H-Brücken gesprengt werden. Energiereiche Strahlung ist zwar in der Lage, begrenzt lokalisiert einen größeren Energiebetrag auf Moleküle oder Bindungen zu übertragen und intensive Gitterschwingungen anzuregen und dabei möglicherweise auch die H-Brücken zu sprengen, aber wenn der Schwingungsvorgang abgeklungen ist, werden durch Einnahme der alten Gitterplätze die H-Brücken wieder neu entstehen. Es kommt also darauf an, den Zustand der getrennten H-Brücken zu erhalten. Wenn dafür keine Fremdstoffe zur Verfügung stehen, kann diese Spacerwirkung nur von funktionellen Gruppen durch Umwandlungen am Cellulosemolekül erreicht werden. In erster Linie kommen hierfür Kettenspaltungen und die Bildung funktioneller Gruppen in Betracht. Horio u. a.<sup>10</sup> führen auch die Umwandlung einzelner Anhydroglucosereste in Anhydroxylose und Anhydroarabinsosereste an sowie die Bildung von Ameisen- und Kohlensäureester über die Zwischenstufe  $\gamma$ -Lacton. Alle diese möglichen Fremdgruppen stören den regulären Gitterbau und fixieren die Sprengung der H-Brücken, bilden somit Unordnungszentren.

Es liegt also beim Einsatz von bestrahltem Zellstoff eine Alkalicellulose mit größerer Zugänglichkeit und engerer Polymerisationsgradverteilung vor. Wie wirkt sich das auf die Sulfidierung aus? Es wurden Versuchviskosierungen nach Standardbedingungen mit verschiedenen  $\text{CS}_2$ -Einsätzen durchgeführt und der Lösungszustand der Viskose, vor allem durch den Filterwert, charakterisiert.

Die Abbildung 19 zeigt, daß mit abnehmendem  $\text{CS}_2$ -Einsatz unter 35% bei gewöhnlichen Viskosen der Filterwert steil ansteigt. Bei Einsatz von bestrahltem Zellstoff dagegen steigt der Filterwert bis zu 25% herunter nur geringfügig an. Bei der Untersuchung dieses Effektes stellten wir fest, daß es bei verringertem  $\text{CS}_2$ -Einsatz bei bestrahltem Zellstoff zu einer höheren Schwefelausnutzung kommt, so daß der Substitutionsgrad nicht so stark wie der  $\text{CS}_2$ -Einsatz zurückgeht. Weiterhin ist durch die bessere Zugänglichkeit auch eine gleichmäßigere Substituentenverteilung anzunehmen – alles Faktoren, die sich günstig auf den Lö-

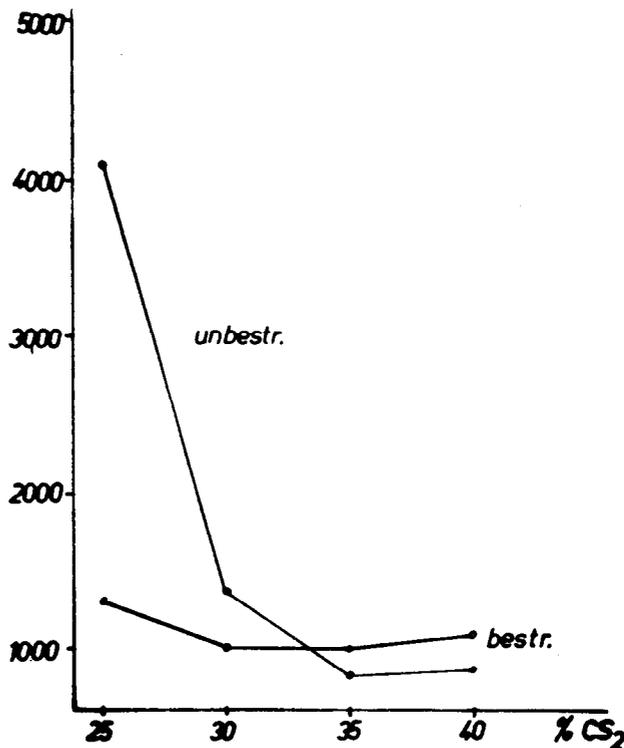


Abb. 19: Abhängigkeit des Filterwertes der Viskose aus bestrahltem und unbestrahltem Zellstoff in Abhängigkeit vom  $\text{CS}_2$ -Einsatz

sungszustand der Viskose auswirken. Abschließend sei noch erwähnt, daß aus den so hergestellten Viskosen auch brauchbare Fasern ersponnen wurden. Damit ist ein Weg aufgezeigt, um eine Senkung des  $\text{CS}_2$ -Einsatzes bei der Herstellung von Viskosefasern zu erreichen. Neben der Materialeinsparung wird gleichzeitig auch eine Verringerung der Umweltbelastung erzielt.

## Literatur

- 1) Saeman, J.F., Millet, M.A., Lawton, E.J.; *Ind. Eng. Chem.* **44**, 12, 2848 – 2852 (1952)
- 2) Plotnikov, O.V., Michailov, A.I., Rajavee, E.L.; *Vysokomol. soed. A* **19**, 11, 2528 – 2537 (1977)
- 3) Krässig, H.; *Das Papier* **21**, 10 A, 629 – 635 (1967)
- 4) Hon, D.N.S.; *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **17**, 441 – 454 (1979)
- 5) Philipp, B., Dao Cong Dan, Jacopian, V., Heger, A.; *Acta Polymerica* **33**, 9, 542 – 545 (1982)
- 6) Simionescu, Cr., Butnaru, R., Rozmarin, Ch.; *Cell. Chem. Tech.* **7**, 153 – 169 (1973)
- 7) Guthrie, J.T., Huglin, M.B., Philipps, G.O.; *J. Polym. Sci. C* **37**, 205 – 219 (1972)
- 8) Sakurada, I., Okada, I., Ikada; *Cell. Chem. Tech.* **6**, 1, 35 – 48 (1972)
- 9) Charlesby, A.; *J. Polym. Sci.* **15**, 263 – 270 (1955)
- 10) Horio, H., Imamura, R., Mizukami, H.; *Bull. of Inst. Chem. Rs. Kyoto Univ.* **41**, 17 – 38 (1963)
- 11) Kuhn, W.; *Ber.* **63**, 1503 (1939)
- 12) Philipp, B., Linow, K.J.; *Zellst. Pap.* **14**, 321 – 326 (1963)
- 13) Mares, T., Arthur, J.C.; *Polym. Letters* **7**, 419 – 425 (1969)
- 14) Krässig, H.; *Das Papier* **33**, V 9 – V 20 (1979)

## Diskussion

**Lenz:** Die Einengung, die Sie bei der Molekulargewichtsverteilung bekommen haben, war überraschend, weil man es bei der Bestrahlung mit einer gewissen Schichtdicke zu tun hat und die Intensität der  $\beta$ -Strahlung über die Schichtdicke stark abnimmt. Ich meine daher, daß Sie in der obersten Schicht, die der Strahlungsquelle am nächsten ist, eine stärkere Intensität haben als in der der Bestrahlungsquelle abgewandten Seite und daher an der Oberfläche natürlich auch einen stärkeren Abbau haben müßten. Auch bei Blättern mit 1 mm Dicke – irgendeine Schichtdicke müssen Sie ja der Strahlungsquelle vorlegen – hätte ich erwartet, daß Sie eher eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung bekommen, weil Sie ja auf der Oberseite eine große Anzahl kürzerer Ketten erhalten und sich auf der Unterseite relativ wenig tut. Ich könnte mir daher vorstellen, daß man zwar einen reaktiveren Zellstoff bekommt, aber dafür eine schlechtere Ausbeute hat, daß sich mehr löst, was ja auch schon deshalb naheliegend ist, weil Carboxylendgruppen entstehen. Kurzketten mit den Carboxylendgruppen lösen sich in der Natronlauge leichter auf. Wie können Sie das erklären? Vielleicht führt das etwas auf die experimentelle Seite?

**Fischer:** Die gleichmäßige Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen ist heute ein lösbares Problem. Sie können durch die Wahl der Energie und durch die Wahl der Schichtdicke den Versuch so anlegen, daß es zu einer relativ gleichmäßigen Bestrahlung kommt.

**Lenz:** Ein Intensitätsabfall müßte aber doch über die Schichtdicke vorhanden sein.

**Fischer:** Eine Elektronenstrahlung folgt im Gegensatz zur  $\gamma$ -Strahlung nicht dem exponentiellen Schwächungsgesetz, sondern die Intensität bleibt bis zu einer bestimmten Tiefe relativ konstant. Sie können Schichtdicke und Energie der Bestrahlung so wählen, daß es zu keinen großen Intensitätsunterschieden über die Schichtdicke kommt. Das beweisen auch andere Prozesse, in denen mit diesen schnellen Elektronen gearbeitet wird. Die Einengung der Molekulargewichtsverteilung, wie ich Ihnen zu beweisen versuchte, und auch der Kurzkettenanteil wird, auf die Gesamtbilanz bezogen, verbessert.

**Krässig:** Meine erste Frage bezieht sich auf den Vergleich von bestrahltem und unbestrahltem Zellstoff und die dabei festgestellte erhöhte Reaktionsfähigkeit des ersteren. Wie war der Zellstoff abgebaut worden, den Sie als unbestrahlt bezeichnen?

**Fischer:** Bezüglich des Wasseraufnahmevermögens war der unbestrahlte Zellstoff nicht abgebaut, aber für die Viskosierungen wurde der unbestrahlte Zellstoff natürlich auch abgebaut.

**Krässig:** Haben Sie dabei Säurehydrolyse oder alkalisch oxidativen Abbau verwendet?

**Fischer:** Wir haben den in der Viskosefaserindustrie üblichen alkalisch oxidativen Abbau eingesetzt.

**Krässig:** Sie haben also Alkalicellulose mit einem vergleichbaren DP von ca. 600 als Vergleichssubstanz verwendet?

Nun eine zweite Frage: Ich glaube, daß ein strahlenabgebauter Zellstoff nicht dieselbe Rayonausbeute ergeben kann wie der alkalisch oxidativ abgebaute Zellstoff. Der Strahlenabbau erfolgt ja statistisch, wobei sicherlich gegenüber dem alkalisch oxidativ abgebauten Zellstoff erhöhte Anteile an niedermolekularen Abbauprodukten entstehen. Da vor der Xanthogenierung der durch Bestrahlung abgebaute Zellstoff gleichfalls mit Lauge gemischt und auf ein optimales Alkaliverhältnis abgepreßt werden muß, wird sich hier, gefördert durch die erhöhte Zugänglichkeit, ein vergleichsweise erhöhter niedermolekularer Anteil lösen. Hinzu kommt, daß ja bei der in der Praxis üblichen Vorgangsweise der noch nicht abgebaute Zellstoff in Lauge gemischt wird. Liegen von Ihrer Seite Erfahrungen über die Celluloseausbeute bei im Einsatz strahlenabgebauter Zellstoffe vor?

**Fischer:** Sie müssen die Gesamtbilanz betrachten, denn Sie lösen ja auch nach der alkalisch oxidativen Vorreife noch gewisse Kurzketten heraus, die in die Viskose mit hineingehen. Wenn Sie aber die Gesamtbilanz betrachten, bleibt die Ausbeute gleich.

**Krässig:** Hat man schon mit diesen Zellstoffen unter gravimetrischen Bedingungen Vergleiche durchgeführt?

**Fischer:** Ja, da bleibt die Ausbeute gleich, denn das ist ja die Voraussetzung, wenn Sie solche Vorteile nützen wollen.

**Krässig:** Offen gesagt, ich habe gewisse Zweifel.

**Studt:** Mich interessiert die praktische Seite. Hat man schon einmal Fasern daraus gemacht und wie sind die Eigenschaften dieser Fasern? Welcher Energieaufwand ist für die Zellstoffaktivierung nötig?

**Fischer:** Selbstverständlich haben wir Fasern hergestellt. Es kommt zu keiner Beeinträchtigung des Festigkeitsbildes.

**Studt:** Wie sieht es mit dem Arbeitsvermögen aus, beispielsweise mit der Dehnung?

**Fischer:** Es gibt keinerlei Beeinflussung der Dehnung, der Festigkeit oder der Alkalibeständigkeit.

**Studt:** Die mechanischen Eigenschaften werden also in keiner Weise beeinflusst?

**Fischer:** Nein, zumindestens werden sie nicht negativ beeinflusst. – Für die Aktivierung brauchen Sie nicht so viel Energie, wie für andere Vorreifen, Trommeln oder Aggregate, die mit großen Motoren angetrieben werden müssen. Was bleibt, sind die Kosten für die Strahlenquellen selbst.

**Studt:** Also kann ich annehmen, daß man in der DDR in Zukunft mit der Strahlenvorreife arbeiten wird?

**Fischer:** Ich glaube, dazu werden wir erst zu einem späteren Zeitpunkt etwas sagen. Die Strahlenquelle ist überhaupt kein Problem, die muß nicht erst entwickelt werden, die ist heute schon im Einsatz, beispielsweise für die Vernetzung von Kabeln, zur Sterilisierung von Getreide etc. Sie kann nach der Kapazität und dem Zellstofffabrikat gewählt werden.

**Herlinger:** Ich hätte eine Frage zum Chemismus des Abbaues. Beobachten Sie zwischendurch einen Anstieg der Peroxidanteile? Der erste Schritt muß ja Radikalbildung sein; das geht über ein Peroxid, die Carboxylgruppe ist daraus das Endprodukt.

**Fischer:** Wir haben das nicht genau untersucht.

**Herlinger:** Wenn man annimmt, daß die Sauerstoffdiffusion der entscheidende Schritt für den Kristallitanteil ist, dann wäre es natürlich verständlich, daß Sie die Verengung der Molekulargewichtsverteilung erhalten. Wenn sich die Diffusion verringert, werden Sie nach meiner Philosophie zuerst einen Abbau in den amorphen Bereichen bekommen, dann erst in den Kristalliten; nicht wegen der Strahlung, sondern wegen der Diffusion des Sauerstoffes.

**Fischer:** Der Sauerstoff ist sicher nur eine Komponente. Es werden ja auch andere Substanzen entstehen, z. B. Hydrolyseprodukte des Wassers.

**Greber:** Haben Sie sich schon einmal so eine strahlenabgebaute Cellulose angeschaut – durch hydrolytischen Abbau und Bestimmung der Endprodukte?

**Schleicher:** Wir haben solche bestrahlten Zellstoffe enzymatisch abgebaut und dabei keine signifikante Änderung des Glycosegehaltes festgestellt. Er läßt sich schlechter abbauen wegen der Vernetzungen.

**Greber:** Haben Sie untersucht, wo am Glucoserest diese Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen sitzen und wie groß die Bausteine sind, die sie tragen?

**Schleicher:** Die Verhältnisse liegen hier nicht wesentlich anders.

**Huber:** Erzeugen Sie vorübergehend eine Vernetzung mit Ihrer Bestrahlung, die Sie nachher wieder lösen? Im letzten

Bild haben Sie den KW-Wert in Abhängigkeit von der CS<sub>2</sub>-Konzentration aufgetragen; für die unbestrahlte Probe liegt er unter dem der bestrahlten. Wie erklären Sie das?

**Fischer:** Wir haben die Vernetzung untersucht und gefunden, daß es nicht zur Ausbildung von so vielen Vernetzungen kommt, daß sie störend wirken. Ich habe ja den G-Wert der Vernetzung in der ersten Abbildung gezeigt; er beträgt < 0,17. Wenn Sie 20 Spaltungen haben, dann resultiert daraus weniger als ein Verknüpfungspunkt oder aber bei 40 Spaltungen weniger als eine Bindung. Das liegt also in einer Größenordnung, die man nicht zu beachten braucht. Andere Polymere neigen zu stärkerer Vernetzung. Die Ergebnisse, die hier zur Auswertung gekommen sind, wurden aus einer Vielzahl von Untersuchungen ermittelt. Man kann das nicht nur an einem Zellstoff machen, sondern muß sie an sehr vielen verschiedenen Zellstoffen durchführen; dann ergeben sich auch die Unterschiede.

**Treiber:** Sie haben auch Viskosen mit sehr geringen Schwefelkohlenstoffeinsätzen hergestellt und gezeigt, daß die Fil-

trierbarkeit dabei nicht wesentlich verschlechtert wird. Wie verhält es sich mit den übrigen Eigenschaften, beispielsweise mit der Viskosität?

**Fischer:** Die Viskosität ist in der gleichen Größenordnung einstellbar, wie bei einer Viskose aus einem unbehandelten Zellstoff. Man ersetzt durch die Bestrahlung nur den oxidativen, alkalischen Abbau.

**Treiber:** Nehmen wir an, Sie gehen von der gleichen Alkali-cellulose aus. Sie sulfidieren einmal normal und einmal mit sehr reduziertem Schwefelkohlenstoffgehalt. Sehen Sie dann, daß die Viskose mit dem geringeren Schwefelkohlenstoffgehalt eine höhere Viskosität hat?

**Fischer:** Nein, das ist nicht der Fall. Der Lösungszustand ist so gut, daß wir auf dem gleichen Niveau liegen.

**Treiber:** Das ist der Kern der Frage, weil die Viskosität ein indirektes Maß für den Lösungszustand ist.

**Fischer:** Der Lösungszustand wird nicht verschlechtert.

## KORROSIONSSCHUTZ W. HÖHNEL KG.



*neu:*

**Jetzt auch Pulverkunststoff-  
beschichtungen  
im Flamm-spritzverfahren**

A—4021 LINZ/DONAU, BISCHOFSTRASSE 5  
Tel. 0732/72606 Serie, FS 02 1469  
Postfach 202, Telegrammadresse: Höhnel KG.  
Korrosionsschutzwerk: Linz, Zamenhofstr. 41

## Improving Pulp Reactivity with Surface Active Agents in Viscose Production

Ingemar Uneback, Per-Axel Creutz, Berol Kemi AB, Surface Chemistry Division, Stenungsund, Schweden

The use of surface active agents in the viscose process to increase filterability and spinnability is well-known. To achieve further improvement in the filterability of viscose new and more effective agents have been developed compared with currently used products.

Interesting effects of these new products have been shown in increasing the specific surface of alkali cellulose and also in reducing the interfacial tension between carbon disulphide and alkali. These effects correlate well with improved filterability of viscose.

The new products are of the alcohol and ester type containing alkoxy units. The filterability of the viscose produced with these new products has remarkably increased, especially when using pulp with low resin content.

Die Verwendung von oberflächenaktiven Prozeßhilfsmitteln im Viskoseprozeß, um die Filtrierbarkeit und die Spinnbarkeit zu verbessern, ist bekannt. Um die Filtrierbarkeit der Viskose noch weiter zu verbessern, sind neue und effektivere Hilfsmittel als die heutigen entwickelt worden.

Interessante Effekte, wie Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Alkalicellulose und Reduktion der Zwischenphasenspannung, zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkali werden gegeben. Diese Effekte korrelieren sehr gut mit einer verbesserten Filtrierbarkeit der Viskose.

Diese neuentwickelten Produkte bestehen aus Alkoholen und Esterverbindungen mit Alkylenoxygehalt. Die Filtrierbarkeit der Viskose wird verbessert, besonders bei der Verwendung von Zellstoffen mit niedrigem Harzgehalt.

### Introduction

In the viscose process it is of great technical and economic importance to convert the pulp fully into a soluble xanthate, with as little incompletely reacted cellulose residues as possible. Cellulose gel particles normally stand for the major part giving bad filterability of viscose.

The reactivity of pulp depends on processing conditions in the pulp mill and treatment in the rayon plant. The correlation between the pulp reactivity and its resin content is well known<sup>1</sup>. Low resin content gives poor filterability. On the other hand, high resin content in dissolving pulp causes clogging of the jets and deposits in the pipes.

Many articles have been published about the use of surface active agents in viscose processing<sup>2,3</sup>. Investigations have been performed with all common types of surface active compounds. Several types of products have shown an improvement in filterability of viscose. The best results have been reached with nonionics (polyglycoethers).

Alternative ways of improving pulp reactivity have been developed, e.g. pulp treatment with ammonia<sup>4</sup>.

## Effects of Surface Active Agents on the Viscose Process

To study the influence of surface active agents we have used the following tests:

- shredding energy of cellulose,
- specific surface of alkali cellulose,
- shredding energy of alkali cellulose,
- interfacial tension between carbondisulphide and water,
- size distribution of gel particles in viscose.
- The agents studied were the following:
  - polyglycoether blend (Visco 385),
  - alkylpolyglycol ether (PG-ether)\*,
  - arylpolyglycol ester (PG-ester)\*\*.

### Pulp Production

The use of a polyglycolderivative on wet pulp will make the dry pulp softer and fluffier compared to untreated pulp, because of the reduction of hydrogen bonds between fibres. Table 1 shows the influence on shredding energy of pulp treated with 2 kilos per ton of cellulose. The shredding energy was measured with a pin fiberizer<sup>5</sup>.

Table 1: Energy used at shredding of cellulose

2 KGPTC OF PRODUCT ADDED TO WET DISSOLVING PULP BEFORE DRYING.

PRODUCT	SHREDDING ENERGY DRIED AT RT (KJ/KG PULP)	REDUCTION (%)
BLANK	49.9	—
VISCO 385	40.0	19
PG-ETHER	33.4	32
PG-ESTER	29.8	42

The results show that these additives reduce the shredding energy considerably. The condition of course is that the additive is well distributed in the pulp.

### Mercerisation

When surface active agents are present during the steeping process the swelling degree of cellulose will increase and the alkali cellulose formed will have lower density<sup>6</sup>. The enlarged swelling will reduce the fibre-fibre bonds and improve dispersion of pulp in the steeping lye. This could give a better possibility for formation of more homogeneous alkali cellulose, which then will enable more efficient sulphidation.

### Specific Surface of Alkali Cellulose

Many articles have been published about specific surface of cellulose<sup>7-10</sup>. Different pulps have given different values. Table 2 shows some results from the literature.

In water-free condition hemicellulose has about three times the area of cellulose, about 300 – 400 m<sup>2</sup>/g<sup>11</sup>. This might be one of the explanations why hemicellulose consumes more carbon disulphide than cellulose. Ways for determination of specific areas have been described where

\* Trade name Berol Visco 444

\*\* Trade name Berol Visco 445

**Table 2: Specific surface of different pulps (from REF)**

PULP	SPEC SURFACE (M <sup>2</sup> /G CELL)
PAPER QUALITY	~1
DISSOLVING PULP	2 - 5
DISSOLVING PULP WATER FREE	40 - 200

dyestuff adsorption, and nitrogen adsorption-desorption studies have been used<sup>12-15</sup>.

New attempts in studying the cellulose area by using reverse gas chromatography with hydrocarbons gives the external area of the fibres<sup>16</sup>. Particularly pulp with moisture content has been analysed.

A true measure of the specific surface of alkali cellulose when it enters the sulphidation step should be of interest. Attempts have been made using dyestuff adsorption on alkali cellulose. This will, however only give relative values between alkali celluloses<sup>17</sup>. The use of the nitrogen adsorption-desorption method on alkali cellulose will not give the exact area depending on the fact that very low temperatures are used in that measuring technique. Despite the water effect in alkali cellulose, we made some attempts using the nitrogen adsorption-desorption method, hoping that this would give us relative values between different alkali celluloses. We obtained the values shown in table 3:

**Table 3: Relative specific surface of alkali cellulose (N<sub>2</sub>-method)**

PULP	PREHYDROLYZED SULPHATE (SOFT WOOD)
DOSAGE	2 KGPTC IN MERCERISATION
ADDITIVE	REL SPEC SURFACE
BLANK	1.0
VISCO 385	1.16
PG-ETHER	1.20
PG-ESTER	1.24

Using the nitrogen method we detained an area about 20 - 25% larger when applying additives during the mercerisation step under the same conditions. In order to verify this, we also studied dyestuff adsorption giving the following results (Tab. 4).

The relative specific surface of alkali cellulose measured by N<sub>2</sub>-method correlates well with the clogging value as seen in figure 1.

### Energy Used at the Shredding of Alkali Cellulose

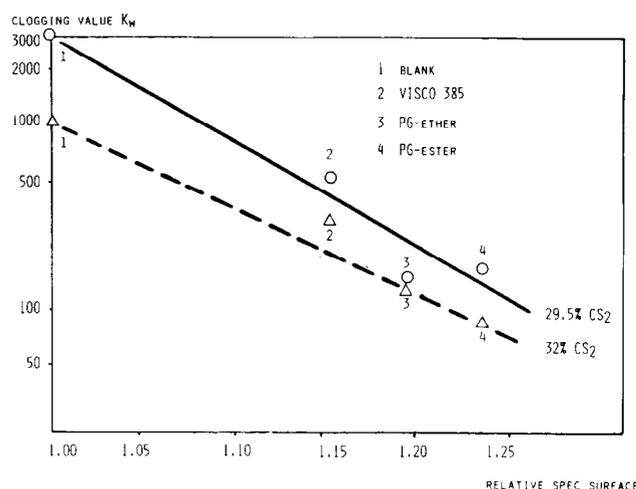
Alkali cellulose from slurry steeping process was shredded with a pin fiberizer and the energy consumption was measured.

The results (Tab. 5) show a similar energy consumption to what was found on pulp in table 1.

**Table 4: Relative specific surface of alkali cellulose (dyestuff adsorption)**

PREHYDROLYZED SULPHATE (SOFT WOOD) WITH 2 KPTC MERC AT 50° C IN 18% w/w NaOH.

ADDITIVE	DYESTUFF ADSORPTION (g DYESTUFF/g ALKALI CELL)	INCREASE (%)
BLANK	1.08	—
VISCO 385	1.45	34
PG-ETHER	1.67	54
PG-ESTER	2.07	92

**Fig. 1: Filterability versus relative specific surface of alkali cellulose****Table 5: Energy used at shredding of alkali cellulose**

PULP	PREHYDROLYZED SULPHATE 2 KGPTC OF AGENT	
MERCERISATION	50° C in 18% w/w NaOH	
ALKALI CELLULOSE	33% CELLULOSE	
ADDITIVE	SHREDDING ENERGY (kJ/kg AC)	REDUCTION (%)
BLANK	30.5	—
VISCO 385	21.5	29
PG-ETHER	25.2	18
PG-ESTER	19.3	36

### Interfacial Tension between Carbondisulphide and Water

A theory has been put forward<sup>18</sup> that a hydrosphere will be formed during the pressing of alkali cellulose and that it has a great influence on mass transfer of carbondisulphide into the alkali cellulose. Another report<sup>19</sup> states that free water surrounding alkali cellulose is necessary when forming dithiocarbonate ions which then react and form the xanthate. Our results show a correlation between the interfacial tension in the system carbondisulphide - water and the clogging value of viscose, figure 2. The results are of interest as a contribution to explain the function of surface active agents during the sulphidation step.

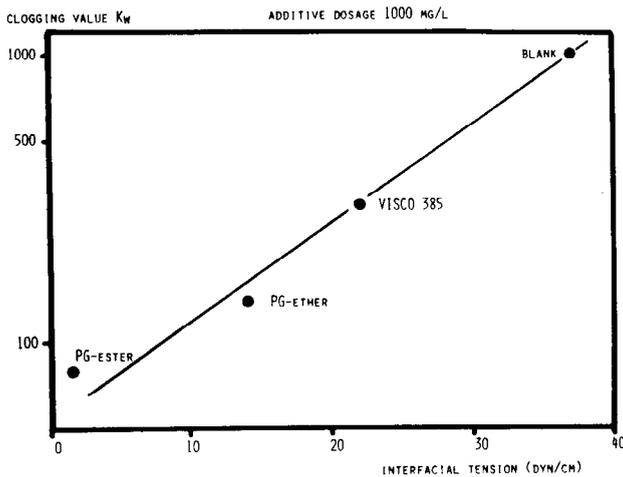


Fig. 2: Clogging value versus interfacial tension CS<sub>2</sub>/water

the sample was obtained. Untreated viscose and viscoses with Visco 385 and PG-ester were examined.

The samples of viscose were individually measured with 6% w/w NaOH solution as reference. From these results the relative number of particles was calculated and the result is presented in figure 3. As seen in the figure, viscoses containing the surface active agents contain less particles particularly from 10 microns and up compared to zero sample.

The difference in particle count should of course correlate with the filterability of the viscose.

**Filterability**

Visco 385 and the two new substances were also evaluated by measuring the filterability of viscose. First a prehydrolysed sulphate pulp having very low resin content was used. The parameters used in the trials are seen in table 6. The trials were performed in a microscale equipment at the Swedish Wood Research Institute (Tab. 6).

**Table 6: Conditions for filterability evaluation**

PULP	PREHYDROLYZED SULPHATE, SOFT WOOD 94% α-CELLULOSE 0.05% RESIN	
MERCERISATION	NaOH TEMP	200 G/L 50° C
ALKALI CELLULOSE	CELLULOSE NaOH	33% 15%
SULPHIDATION	CS <sub>2</sub>	29.5/32%
VISCOSE	CELLULOSE NaOH VISCOSITY	10% 5.8% 50 sec BFT

**Gel Particles in Viscose**

A good filterability effect mainly comes from less gel particles of large size in viscose. The Coulter Counter has been the traditional instrument for measuring gel particles in viscose. We have made attempts to study the gel particles in unfiltered viscose using laser technique<sup>20</sup>.

With a He-Ne laser (Malvern 3600 E-type) the particle distribution was analysed in viscoses produced with surface active agents added during mercerisation.

Besides particle distribution in weight per cent for different diameters, also the concentration of particles in

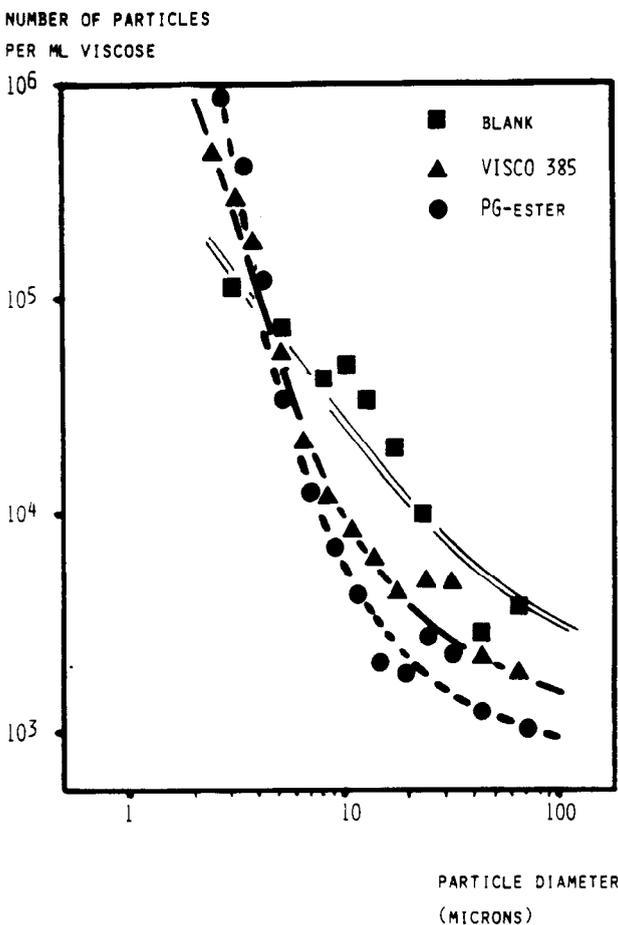


Fig. 3: Particle number in viscose

The results are shown in figure 4. The agents were added at the steeping stage at a dosage of 2 kilos per ton of cellulose.

The new additives, PG-ether and PG-ester were also evaluated on other types of viscose pulps. The results are given in table 7. The results show that there is a possibility to receive good results also with pulp having about 0.2% resin.

The behaviour of pulp with a lower α-cellulose content than normally used in rayon production today may be of economic interest.

The point of addition of the surface active agent is important. Previous experiments tell us that the earlier in the

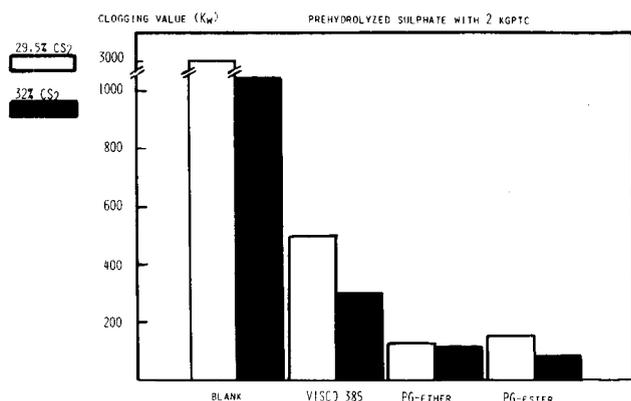


Fig. 4: Filterability of viscose

Table 7: Viscose filterability for different pulps

PULP	$\alpha$ -CELL (%)	RESIN (%)	CELL (%)	VISCOSE NaOH (%)	CS <sub>2</sub> (%)	K <sub>w</sub>
SPRUCE SULPHITE BLANK	92	0.2	9	5	36	85
SPRUCE SULPHITE + 2 KGPTC PG-ESTER	92	0.2	9	5	36	45
SPRUCE SULPHITE BLANK	86	0.3	9	5	36	300
SPRUCE SULPHITE + 2 KGPTC PG-ESTER	86	0.3	9	5	36	100
PREHYDROLYZED BEECH SULPHATE BLANK	92	0.2	9	6	30	105
PREHYDROLYZED BEECH + 2 KGPTC PG-ESTER	92	0.2	9	6	30	65

process the addition is made the better also the effect<sup>21</sup>. At identical conditions we added the PG-ester in the slurry steeping and on the alkali cellulose before sulphidation. Clogging values of 150 at addition in slurry and 300 at addition on alkali cellulose were obtained.

### Plant Experiences

Both the PG-ether and the PG-ester have been tested in full-scale trials with different backgrounds and objectives.

- Introduction of PG-ether with the objective of reducing carbon disulphide consumption in the process. A two week trial showed promising results.
- Treating pulp with low  $\alpha$ -content with PG-ester in order to obtain the same filterability and processability as normal dissolving pulp. The results show good filterability on this low  $\alpha$ -pulp.
- Replacing presently used product Visco 385 by PG-ether to improve filterability. A one-week trial showed better efficiency in the filtration due to smaller amount of large clogging particles in the viscose.

### Conclusion

Surface active agents in the viscose process can give several advantages and possibilities in process optimization of pulp reactivity:

- They give softer pulp when added in the pulp mill, which improve the following slurry steeping process.
- The specific enlarged surface area of alkali cellulose will be more easily enlarged in the shredding step, which gives a better efficiency in the following sulphidation.
- Interfacial tension between carbondisulphide and water will be reduced by using surface active agents, which gives a more homogeneous sulphidation of the alkali cellulose.

These effects will result in improved filterability. The effect could be used also in order to reduce the carbon disulphide consumption in the process. In the future, if the handling of low  $\alpha$ -pulp in rayon production can be mastered, surface active agents may be one of the keys to this change and success in production.

### References

- 1) Samuelson; Sv Kemisk Tidskr. 51, 331 (1948)
- 2) Alexander, W. J., Kross, R. D., Ind. Eng. Chemistry, Vol 51 No 4, 535 (1959)
- 3) Schmiedeknecht; Chemiefasern 10, 788 (1965)
- 4) Prusakov et al; Khimija Drevesiny, Vol 4, 112 (1982)
- 5) Brill; Tappi Proceedings, Int. Dissolving and Spec. Pulp Conf., p 149, Boston 1983
- 6) Strjelngina et al; Bumaznaja Promyshlennost No 9 (1974)
- 7) Robertsson et al; Pulp Paper Mag. Can. 50 No 13 109 (1949)
- 8) Grotjahn, Hess; Kolloid Z. 129, p 128 (1952)
- 9) Kudlacek, Ruzicka; Vysokomolekul Soedin 4, 1103 (1962)
- 10) Lange, Lindvall; Sv Papperstidn. No 7 p 235 (1957)
- 11) Odincovs; Latvijas PSR Zinatnu Akad, Vestis, No 8, p 79 (1957)
- 12) Fadeev, Gavriloza; Zh. Fiz. Khim 42 (12) 3075 (1968)
- 13) Mishcenko et al; Kolloid Zhur 21, 320 (1959)
- 14) Grubner; Z. Physik Chemi. 216, 287 (1961)

- 15) Ibid; Chem. prumysl. 11. 71 (1961)
- 16) Tremaine Gray; J. Chem. Soc. Faraday I, 71 2170 (1975)
- 17) Pavlov et al; Cell. Chem. Techn. 17, 575 (1983)
- 18) Pastéka et al; Faserforsch. Tex. Tech. 13, 450 (1982)
- 19) Stepanova et al; Khimicheskie Volokna No 1, 19 (1982)
- 20) Holst; Das Papier 33, 12, 546 (1979)
- 21) Samuelson; Sv Kemisk Tidskr. 61, 227 (1949)

### Diskussion

**Lenz:** You mentioned, that the hemicellulose exhibits a threetime higher specific surface than dissolving pulp. We had contrary results using the small angle X-ray scattering. We found  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  for dissolving pulp. You mentioned 3 - 5 which is comparable. We made the same measurement with hemicellulose taken from the steeping lye, precipitated therefrom, and found only  $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$  in several different experiments. This didn't seem understandable for us, as hemicellulose is amorphous, it contains less than 20 % crystallinity, practical non, and shows only one small very weak. So I believe that in an amorphous compound which must have a lower specific surface this looks understandable compared with a fibrous substance like cellulose. The fibrils have a higher specific surface. Therefore I come to the conclusion, that the higher reactivity of hemicellulose is not a question of the specific surface but of the molecular weight distribution. The pentosanes react always faster than the glycosanes.

**Uneback:** Were your measurements made in waterfree condition? The value I found in the literature was from waterfree cellulose.

**Lenz:** It was freeze dried and we measured 3 % of residual water. We could not get lower, as we freeze dried it in Lenzing and had to carry it to Graz. The dissolving pulp had the normal water content of 8 % and here the agreement is good, although the methods are quite different.

It would be very interesting if you could repeat this experiment with a small angle X-ray measurement.

**Uneback:** I have not done any work on hemicellulose myself. I took the values from the literature.

**Herlinger:** I have a question on the state of the solution in carbondisulphide. Do you think that you have a micellar solution with carbondisulphide in the process when using additives?

**Uneback:** This is a possibility. The reaction is depending on the mass transfer which occurs in a very thin liquid surface between the alkalicellulose and the carbondisulphide. What is happening in this very thin surface would be of great interest to me. But there are great problems measuring this. We made some solutions in which water solutions of additives were combined with high amounts of carbondisulphide and we found that microemulsions formed very easily.

**Treiber:** Going back to the question of the specific surface of the hemicellulose. I suppose that the dehydration of the hemicellulose is responsible for what specific surface you will get in your measurement. Maybe freeze drying is not enough to avoid any kind of modification.

## Neuere Ergebnisse zur Bildung und Reaktionsweise von Alkalicellulose

Prof. Dr. Harry Schleicher, Prof. Dr. Burkart Philipp, Dr. Jürgen Kunze und Dr. Hans-Peter Fink  
Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerchemie *Erich Correns* Teltow-Seehof, DDR

Alkalicellulose ist als wichtiges Zwischenprodukt bei der Mercerisierung von Baumwolle und für die Herstellung von Viskose und verschiedenen Celluloseethern seit langem bekannt, aber in ihrer Struktur noch nicht restlos aufgeklärt. Bei der Untersuchung der noch offenen Probleme der Bildungsweise und Struktur von Alkalicellulose wurden von uns chemische, NMR-spektroskopische und röntgenographische Methoden angewandt, wobei u. a. folgende Resultate erzielt wurden:

- der Nachweis definierter Hydratationsstufen in wäßrigen Natronlauge,
- Aufteilung des in Alkalicellulose sorbierten NaOH in Bereiche unterschiedlicher Bindungszustände,
- Erkenntnis, daß bei der Einwirkung von Natronlauge steigender Konzentration auf Cellulose die Gitterumwandlung Cellulose → Natroncellulose I zunächst in den kleineren Kristalliten erfolgt und mit Erhöhung der NaOH-Konzentration dann in den größeren Kristalliten stattfindet,
- Nachweis einer partiellen Reversibilität der Umwandlung Cellulose I in Natroncellulose I,
- Beeinflussung der Alkalicellulosebildung bzw. -struktur durch verschiedene aktivierende Vorbehandlungen von Zellstoff, wie z. B. Bestrahlung, Ammoniakbehandlung, thermische Behandlung, wobei die Wirkung solcher Vorbehandlungen teilweise vom Cellulose Typ abhängt.

Basierend auf den erzielten Erkenntnissen zum Einfluß der übermolekularen Struktur der Cellulose auf die Bildung der Alkalicellulose und der gezielten Veränderung ihrer Struktur, ist es möglich, die Viskose- oder Celluloseetherherstellung in ihrem Reaktionsablauf zu beeinflussen und so zur Verringerung des Chemikalieneinsatzes und/oder Veränderung der Produkteigenschaften beizutragen, was durch einige Beispiele belegt wird.

Although alkali cellulose is known, already for a fairly long time, to be an important intermediate product of the mercerization of cotton and the preparation of viscose and various cellulose ethers, its structure has not yet been sufficiently elucidated. In investigating hitherto unsolved problems of the formation and structure of alkali cellulose by chemical analysis, NMR spectroscopy and X-ray methods we obtained mainly the following results:

- proof of definite hydrates in aqueous sodium hydroxide solutions,
- the NaOH absorbed in alkali cellulose has different bonding states,
- on treating cellulose with aqueous NaOH solutions of increasing concentration the lattice transformation of cellulose I to alkali cellulose I proceeds initially in small crystallites and extends with increasing concentration to large crystallites,
- the transformation of cellulose I to alkali cellulose I is partly reversible,
- the formation or structure of alkali cellulose can be influenced by various activating pretreatments of pulp as irradiation, ammonia treatment or heat treatment. The effect of such pretreatment partially depends on the kind of cellulose.

The results relating to the effect of the supermolecular structure of cellulose on the formation of alkali cellulose, particularly to the possibilities of changing intentionally the structure of alkali cellulose, allow to control the reactions in preparing viscose or cellulose ethers and, thus, to reduce the expenses of the chemicals required as well as to improve the properties of the products. This is demonstrated by examples.

### 1. Einleitung

Alkalicellulose stellt ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Mercerisierung von Baumwolle, der Herstellung von Viskose und der Produktion verschiedener Celluloseether dar. Während bei der Mercerisierung von Baumwolle es in erster Linie um Veränderungen des zwischenfibrillären Bindungszustandes geht, die auch mit anderen Quellmitteln wie flüssigem Ammoniak in ähnlicher Weise erreicht werden können, hat die Alkalisierung bei der Xanthogenierung und Veretherung der Cellulose die Aufgabe, neben der Auflockerung der übermolekularen Struktur der Cellulose die Cellulose möglichst vollständig in Natroncellulose umzuwandeln, die bei der nachfolgenden Veretherung oder Veresterung ähnlich wie ein Alkoholat reagiert. Durch die Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose werden also mehrere Strukturparameter der Cellulose verändert, wodurch nicht immer klar ersichtlich ist, welche Strukturänderung für welche Eigenschaftsänderung entscheidend ist. Es ist daher nicht verwunderlich, daß es in der Literatur bei der Deutung der durch eine Alkalibehandlung von Cellulose resultierenden Effekte teilweise widersprüchliche Ansichten gibt.

Obwohl die weitere Optimierung der Viskose- und Celluloseetherherstellung von erheblicher technisch-ökonomischer Bedeutung ist und in erheblichem Umfang über Veränderungen des Alkalisierprozesses erfolgt, sind die Kenntnisse über die Struktur der Alkalicellulose aber noch immer lückenhaft. Es ist daher das Ziel unserer Arbeiten, durch Anwendung chemischer und physikalischer Methoden einerseits zur weiteren Klärung der Bildung und Struktur der Alkalicellulose und der bei der Alkalisierung der Cellulose eintretenden Veränderungen der übermolekularen Struktur beizutragen und andererseits abzustecken, wie durch Strukturveränderung des Zellstoffs die Alkalicellulosebildung beeinflußt werden kann. Nachfolgend soll über einige bei diesen Untersuchungen erzielte Resultate berichtet werden, während auf die für den Erkenntnisfortschritt ebenfalls wichtigen methodischen Weiterentwicklungen nicht eingegangen werden kann.

### 2. Ergebnisse von NMR-Untersuchungen

Bei unseren  $^{23}\text{Na}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden sowohl wäßrige Natronlauge als auch unterschiedlich bereitete Alkalicellulosen eingesetzt. Die Linienbreite des  $\text{Na}^+$ -Signals nimmt in einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung mit steigender Laugenkonzentration symmetrisch mit der Viskosität zu. Führt man eine Viskositätskorrektur entsprechend<sup>1</sup> durch, so wird die korrigierte Halbwertsbreite mit zunehmender NaOH-Konzentration überwiegend kleiner. Der aus Abbildung 1 ersichtliche Kurvenverlauf zeigt weiterhin unterschiedlich signifikante Maxima und Minima, die offensichtlich durch Veränderungen des Hydratationszustandes der Na-Kerne entstehen und auf die Existenz von Hydraten in solchen Lösungen schließen lassen<sup>2</sup>. Die erhaltenen Hinweise auf die Existenz von Hydraten, auch im Konzentrationsbereich, der für den Alkalisierprozeß interessant ist, rechtfertigen nach unserem Ermessen eine erneute Diskussion der Bartunek-schen Vorstellungen<sup>3</sup> zur Bedeutung der Hydrathüllen bei der Alkalicellulosebildung, und wir sind zur Zeit dabei, diese NMR-spektroskopisch erhaltenen Ergebnisse mit denen zur Alkali- und Wasseraufnahme sowie zur Veränderung des Röntgendiagramms bei der Alkalicellulosebildung zu korrelieren.

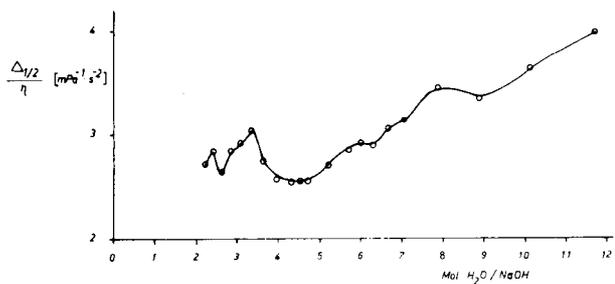


Abb. 1: Darstellung der reduzierten Linienbreite der <sup>23</sup>Na-NMR in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration in Natronlauge

Wie aus den Abbildungen 2 und 3 hervorgeht, zeigen sich bei den Dreikomponentensystemen NaCl/H<sub>2</sub>O/Cellulose bzw. NaOH/H<sub>2</sub>O/Cellulose beim Einsatz äquimolarer Lösungen von NaCl und NaOH signifikante Unterschiede in der Halbwertsbreite der Na<sup>+</sup>-Linien. Im Falle der NaCl-Lösung erfolgt eine geringe, im Falle der NaOH-Lösung eine außerordentlich starke Linienverbreiterung. Die Na<sup>+</sup>-Kerne werden bei der Alkalicellulosebildung offensichtlich an die hochgequollene Cellulose gebunden, und auch bei dem als „inert“ geltenden Elektrolyten NaCl besteht im wässrigen System eine nachweisbare Wechselwirkung mit den Celluloseketten.

Im System NaOH/H<sub>2</sub>O/Cellulose nimmt die Linienbreite mit steigender Tauchlaugekonzentration generell zu, hängt aber gleichzeitig sehr stark vom Preßfaktor des Prä-

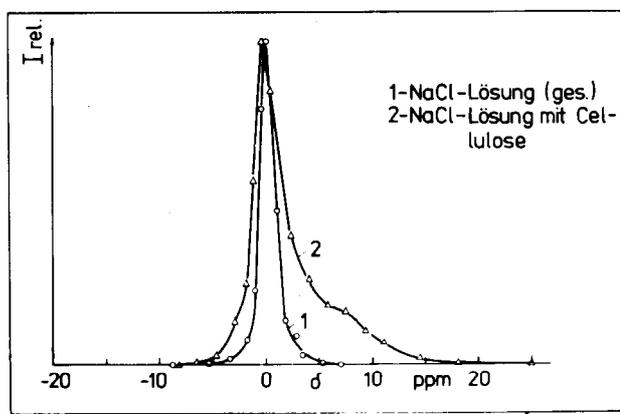


Abb. 2: Vergleich der <sup>23</sup>Na-NMR-Spektren einer gesättigten Natriumchloridlösung (1) und von in gesättigter Natriumchloridlösung getauchten Linters (2)

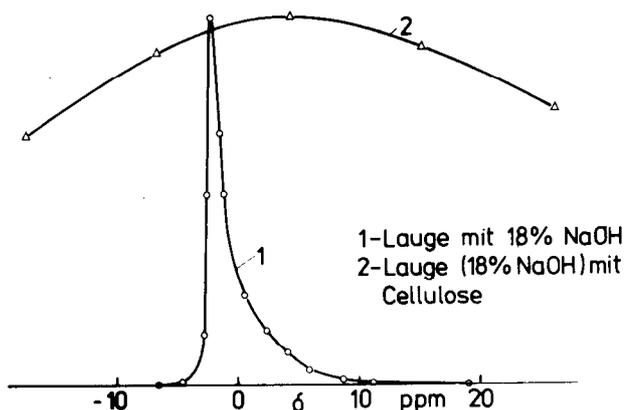


Abb. 3: Vergleich der <sup>23</sup>Na-NMR-Spektren von 18%iger Natronlauge (1) und der damit behandelten Linters (2)

parates ab. Die Abbildung 4 zeigt diese Abhängigkeit zwischen der Halbwertsbreite bzw. der ihr umgekehrt proportionalen Relaxationszeit T<sub>2</sub> vom Preßfaktor bzw. der Laugebeladung der Cellulose bei konstant gehaltener Tauchlaugekonzentration. Bei hoher Laugebeladung ist T<sub>2</sub> sehr groß und damit die Linienbreite sehr gering, da hier im wesentlichen das in der anhaftenden Lauge vorhandene freibewegliche Natriumhydroxid in Form von Ionen bzw. Ionendipolen das Na<sup>+</sup>-Signal liefert. Die kleinen T<sub>2</sub>-Werte, also großen Linienbreiten, nach starker Abpressung deuten auf eine weitgehende Immobilisierung der sorbierten Na<sup>+</sup>-Kerne in der Cellulosephase hin. Unterteilt man den in Abbildung 4 gezeigten Kurvenverlauf näherungsweise in drei Geradenabschnitte, so kann man die NaOH-Beladung am unteren Knickpunkt (B) als Maximalwert für den sorbierten NaOH-Anteil interpretieren, der im Falle einer 18%igen Tauchlauge bei etwa 2 Mol NaOH je Anhydroglucosester liegen würde und damit gut mit dem Zentrifugenwert der NaOH-Aufnahme nach C o w a r d und S p e n c e r<sup>4</sup> übereinstimmt, während die Methode nach S c h w a r z k o p f<sup>5</sup> unter gleichen Reaktionsbedingungen 1 Mol NaOH je Anhydroglucoseeinheit ergeben würde. Mit beiden chemischen Methoden werden somit jeweils unterschiedliche Bindungszustände erfaßt.

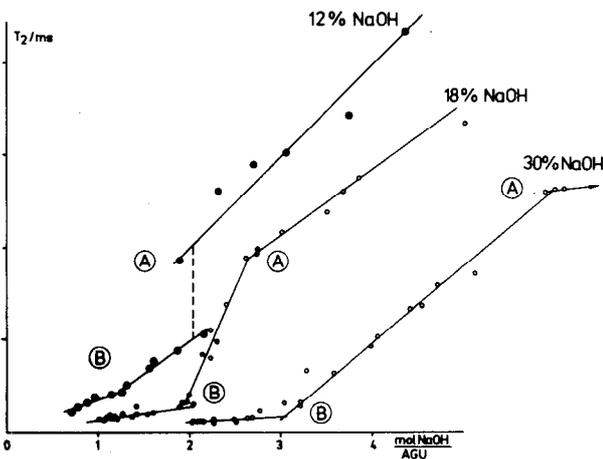


Abb. 4: Spin-Spin-Relaxationszeit der <sup>23</sup>Na-NMR in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis NaOH/Anhydroglucoseeinheit der Cellulose und der NaOH-Konzentration in der Alkalisierlauge

Aus einem Vergleich zwischen Ruhe- und MAS-NMR-Spektren kann darüber hinaus geschlossen werden, daß ein rascher Austausch zwischen gebundenem und freiem Natriumhydroxid in Alkalicellulose stattfindet. Einige Ergebnisse unserer erstmals an Alkalicellulosepräparaten durchgeführten Untersuchungen mittels hochauflösender <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie sind in Abbildung 5 zusammengefaßt. In Abhängigkeit von der Tauchlaugekonzentration ist bis zu etwa 9 % NaOH keine signifikante Änderung im Spektrum gegenüber dem der entsprechenden Cellulose I festzustellen.

Hingegen finden wir signifikante Veränderungen in Linienlagen und Linienbreiten, wenn in der Tauchlauge zwischen 9 und 15 % NaOH vorliegen, wobei die C-2/C-3-Linien im Gegensatz zur C-6-Linie sehr wahrscheinlich nach tiefem Feld verschoben werden. Man kann hieraus auf eine intensivere Wechselwirkung der sekundären Hydroxylgruppen mit der Alkalilauge im Vergleich zur primären am C-6 schließen, was mit den Ergebnissen chemisch präparativer Untersuchungen von R o w l a n d<sup>6</sup> im Einklang stehen würde. Bei Tauchlaugekonzentrationen oberhalb 15 % ist bei weiterer Konzentrationserhöhung nur noch eine relativ geringe Veränderung der Spektren zu beobachten, die dann in ihren gesamten Linienlagen eine Art Mit-

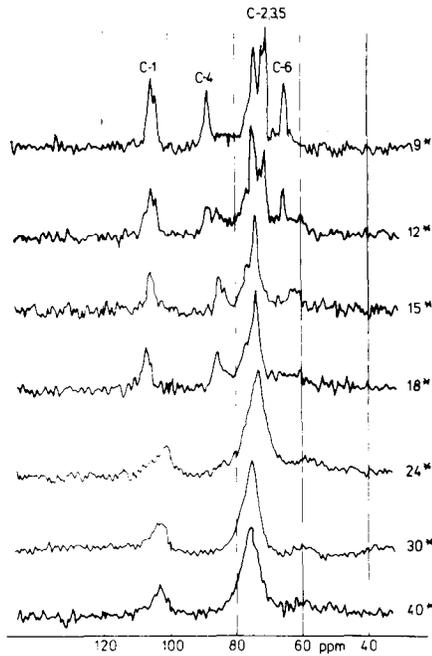


Abb. 5: Hochaufgelöste <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektren von Baumwollinters nach Alkalisierung mit Natronlauge unterschiedlicher Konzentration – Ziffern bedeuten NaOH-Konzentration der Tauchlauge in Masse-%; die chemische Verschiebung bezieht sich auf δ<sub>TMS</sub> = 0

ist. Wir haben daraufhin untersucht, wie bei Einwirkung von Natronlauge auf Linters mit steigender Natronlaugekonzentration die Gitterumwandlung der Cellulose erfolgt. Wie die Abbildung 6 zeigt, wurde hierbei zum einen der gebildete Anteil Natroncellulose I und zum anderen der durch Behandeln der Alkalicellulose mit Säure und Wasser entstandene Anteil Cellulose II bestimmt. Man erkennt, daß im Bereich der unvollständigen Umwandlung von Cellulose I der direkt gemessene Anteil an Natroncellulose I größer als der von Cellulose II ist. Das bedeutet, daß bei einer partiellen Alkalisierung mehr Natroncellulose I als Cellulose II gebildet wird. Ein Teil der Natroncellulose I wird somit zu Cellulose I rückgebildet, so daß die Umwandlung Cellulose I in Natroncellulose I entgegen der bisher weitverbreiteten Annahme nicht generell als irreversibel angesehen werden kann. Dieses Ergebnis läßt sich im Rahmen eines von H a y a s h i<sup>7</sup> entworfenen Konzeptes diskutieren, wonach der irreversible Schritt ursächlich nicht in der Bildung der Natroncellulose liegt, sondern in einer Konformationsänderung der Cellulosekette vom *gebogenen* zum *gebogenen und verdrehten* Typ, wobei als entscheidendes Kriterium für den Konformationswechsel eine vollständige Hydratation der Cellulosekette angesehen wird.

Bei der Ermittlung des Kristallinitätsgrades der Cellulose nach Einwirkung von Natronlauge stellten wir, wie aus Abbildung 7 ersichtlich ist, fest, daß mit zunehmender Laugenkonzentration der Kristallinitätsgrad der Proben sinkt. Gleichzeitig sinkt, allerdings nur geringfügig, der Unordnungsparameter *k*, der den Ordnungszustand der kristallinen Bereiche charakterisiert. Das bedeutet, daß die Ordnung der verbliebenen kristallinen Bereiche leicht verbessert wird. Der Kristallinitätsgrad fällt offensichtlich bereits ab, bevor eine Gitterumwandlung von Cellulose I in

telstellung zwischen kristalliner und gelöster Cellulose einnehmen.

### 3. Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen

Für die Untersuchung des Phasenübergangs Cellulose I → Natroncellulose → Cellulose II wurden von uns Röntgenweitwinkelmethoden herangezogen, wobei einige hierbei erhaltene Resultate nachfolgend dargestellt werden sollen.

Während man in früheren Jahren vorbehaltlos davon ausging, daß bei der Regenerierung von Cellulose aus Cellulosederivaten Cellulose der Kristallmodifikation II entsteht, haben Ergebnisse von uns und verschiedenen anderen Autoren gezeigt, daß dies keineswegs immer der Fall

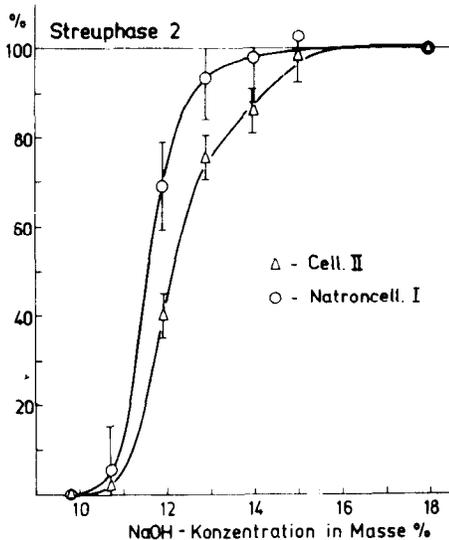


Abb. 6: Anteilverhältnisse von Natroncellulose und Cellulose II in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration

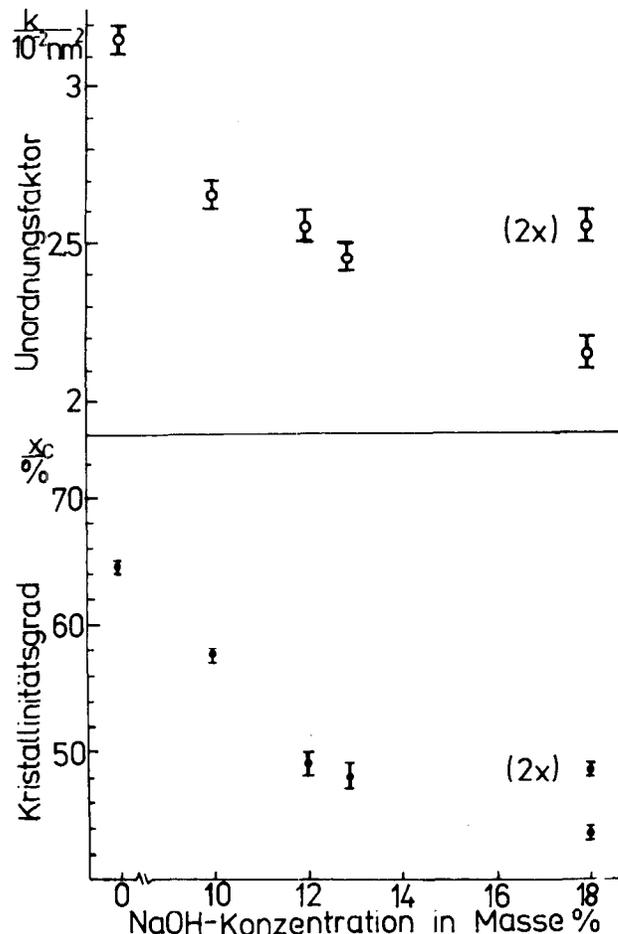


Abb. 7: Kristallinitätsgrad *x<sub>c</sub>* und Unordnungsparameter *k* in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration

Cellulose II feststellbar ist, wie aus einem Vergleich der Abbildungen 6 und 7 hervorgeht. Am Beispiel der mit 18 % NaOH behandelten Probe ist erkennbar, daß es infolge einer zweifachen ( $2\times$ ) Alkalisierung zu einem erhöhten Kristallinitätsgrad und einer leicht verringerten Ordnung der kristallinen Bereiche kommt.

Zur Charakterisierung der übermolekularen Struktur ist neben dem Kristallinitätsgrad und dem Unordnungsfaktor die Größe der geordneten Bereiche ein wesentlicher Parameter. Endliche Kristallitgrößen führen zu einer Verbreiterung der *kristallinen* Peaks der Streukurve, so daß aus der Peakbreite unter Berücksichtigung bestimmter Voraussetzungen eine mittlere Kristallitgröße ermittelt werden kann<sup>8</sup>.

Die ermittelten Kristallitabmessungen von Cellulose I und Cellulose II sind in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration in Abbildung 8 dargestellt. Es ist erkennbar, daß die Kristallitgrößen von Cellulose I mit zunehmender Natronlaugekonzentration zunehmen, wobei bereits unterhalb des Phasenumwandlungsintervalles (10 % NaOH) eine Zunahme der Abmessungen gegenüber der Ausgangsprobe feststellbar ist. Die aus Cellulose II bestehenden Kristallite haben dagegen unabhängig von der NaOH-Konzentration im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Größe, wie die ermittelten Kristallitgrößen senkrecht zur (101)-Netzebene zeigen.

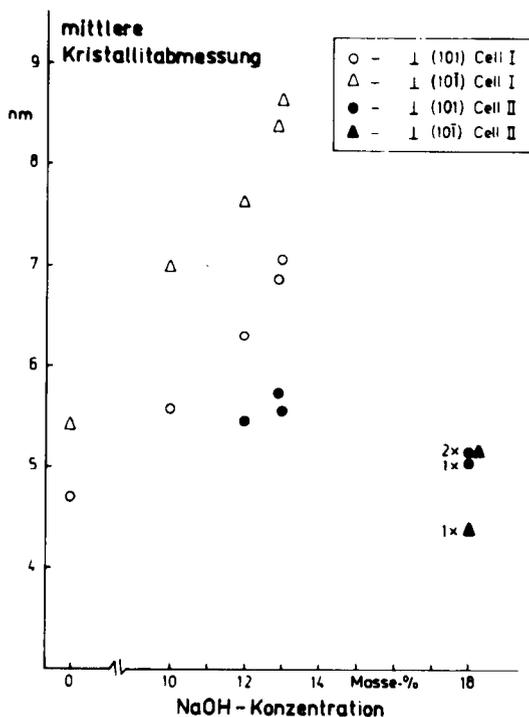


Abb. 8: Mittlere Kristallitabmessungen in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration

#### 4. Level-off-DP-Bestimmungen und Vorstellungen zum Mechanismus der Alkalicellulosebildung

Bei der Charakterisierung von Strukturveränderungen der Cellulose, wie sie beispielsweise bei der Einwirkung von Natronlauge erfolgen, kann die relativ einfache Bestimmung des Level-off-DP nützliche Dienste leisten. Bei der Deutung der Ergebnisse von Level-off-DP-Messungen gehen wir von einem fibrillären Aufbau der Cellulose aus. In den kleinsten fibrillären Einheiten liegt die Cellulose hochgeordnet vor, wobei wir übereinstimmend mit F e n g e l<sup>9</sup> annehmen, daß es die einheitliche Elementarfibrille nicht

gibt, sondern daß die kleinsten fibrillären Einheiten unterschiedliche Durchmesser haben. Gewisse Störstellen der Ordnung liegen an der Oberfläche vor, die Ausgangspunkt für die Aufspaltung zwischenfibrillärer Bindungen bei bestimmten Behandlungen der Cellulose sind. Weitere Störstellen mit verringerter Ordnung existieren in gewissen Abständen innerhalb der kleinsten fibrillären Einheiten (ausgelöst durch Verdrillungen oder andere Ursachen). An diesen in gewissen Abständen innerhalb der Fibrille vorhandenen Störstellen der Ordnung kann bei Einwirkung von Säure eine hydrolytische Spaltung der Celluloseketten erfolgen. Da in der nativen Cellulose jedoch die Elementarfibrillen durch Wasserstoffbrückenbindungen zu größeren fibrillären Einheiten verknüpft sind, kann bei der Einwirkung von Säure nur eine Spaltung an den zugänglichen Störstellen erfolgen. Durch bestimmte Behandlungen der Cellulose werden zwischenfibrilläre Bindungen gesprengt, wodurch mehr Störstellen der Einwirkung von Säure zugänglich werden und der Level-off-DP sinkt, bis er schließlich bei der Zugänglichkeit aller Störstellen einen Grenzwert erreicht. Diese Vorstellungen werden wesentlich gestützt durch die Untersuchungen über die Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen der Cellulose von R o w l a n d<sup>10</sup> und die von K u n i a k<sup>11</sup> angegebene Molmasseverteilung unterschiedlicher und zum Level-off-DP abgebauter Cellulosen.

Wie aus der Tabelle 1 zu erkennen ist, tritt durch die Einwirkung von Natronlauge steigender Konzentration auf Zellstoff bereits ab relativ niedrigen Natronlaugekonzentrationen eine Verringerung des Level-off-DP ein, der dann bei 15- bis 18%iger Natronlauge einen Grenzwert von etwa 50 erreicht. Daraus kann man schließen, daß zunehmend mit steigender Natronlaugekonzentration vermehrt zwischenfibrilläre Bindungen gesprengt werden, bis ab einem vom Zellstofftyp abhängigen Grenzwert alle Elementarfibrillen zugänglich sind.

Tabelle 1: Level-off-DP von Buchen-Sulfit-Zellstoff nach Behandlung mit Natronlauge

NaOH-Konzentration (%)	Level-off-DP
0	201
2	184
5	150
7	116
10	68
12	54
15	45

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, daß als Folge der thermischen Behandlung des Zellstoffs dessen Alkalicellulose ansteigt, wobei gegenüber der Trocknung bei 105 °C durch eine weitere Temperaturerhöhung ein zusätzlicher Effekt

Tabelle 2: Einfluß einer thermischen Behandlung von FiSi-Zellstoff auf dessen Löslichkeit in 2 % ZnO enthaltender 10%iger NaOH bei 0 °C

Behandlung	gelöste Cellulose (%)
Ausgangsstoff	61,5
16 h 105 °C	76,8
16 h 105 °C + 1 h 145 °C	86,2

**Tabelle 3: Durch thermische Behandlung verursachte Veränderung der Löslichkeit von Zellstoff in 10%iger NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen**

	gelöste Cellulose (%)		
	20° C	0° C	-10° C
FiSi unbehandelt	9,9	16,7	34,5
FiSi 14 h bei 105° C + 1 h bei 145° C erhitzt	12,5	27,9	56,4
BuSi unbehandelt	14,0	-	30,4
BuSi 14 h bei 105° C + 1 h bei 145° C erhitzt	14,8	-	34,4

erzielt wird. Aus den Werten der Tabelle 3 ist zu erkennen, daß die Erhöhung der Alkalilöslichkeit des Zellstoffs als Folge der durch die Wasserentfernung eingetretenen Strukturveränderungen um so stärker in Erscheinung tritt, je weiter die Lösekraft der Natronlauge durch Senkung der Temperatur bzw. Zusatz von Zinkoxid erhöht wird. Nach gleicher thermischer Behandlung wird bei Fichtenzellstoffen die Alkalilöslichkeit wesentlich stärker erhöht als bei Buchenzellstoffen. Nach dem in diesem Ausmaß unerwarteten Befund prüften wir, wie sich bei unbehandeltem Fichte- und Buche-Sulfit-Zellstoff die Alkalilöslichkeit mit Erhöhung der Lösekraft der Lauge verändert. Die Werte der Tabelle 4 zeigen, daß schon beim nativen Fichtenzellstoff mit Erhöhung der Lösekraft der Natronlauge die Löslichkeit wesentlich steiler ansteigt als bei Buchezellstoff.

**Tabelle 4: Vergleich der Alkalilöslichkeit eines Fichte- und Buche-Sulfit-Zellstoffs**

Lösebedingungen	gelöste Cellulose (%)	gelöste Cellulose (%)
	FiSi-Zellstoff	BuSi-Zellstoff
10 % NaOH, 20° C	9,9	14,9
10 % NaOH, -10° C	34,5	26,8
10 % NaOH + 2 % ZnO, -10° C	93,4	45,0

Daß es zwischen Buchen- und Fichtenzellstoffen Unterschiede in der Verarbeitbarkeit und Reaktivität gibt, ist allgemein bekannt, jedoch treten unseres Wissens nach diese Unterschiede bei keinem Prozeß so stark in Erscheinung wie in der Löslichkeitsdifferenz in 10%iger Natronlauge bei +20° C und -10° C. Diese in kalter Natronlauge geringere Löslichkeit von Buchenzellstoff im Vergleich zu Fichtenzellstoff ist vermutlich auf den im Durchschnitt größeren Fibrillendurchmesser bei Buchenzellstoff zurückzuführen.

Bei der Bildung der Natroncellulose erfolgt nach unserer Auffassung zunächst die Aufspaltung zwischenfibrillärer Bindungen und in zweiter Stufe dann unter Gitterumwandlung das Eindringen der Natronlauge in die hochgeordneten Bereiche der Cellulose.

Auf Basis der Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen wird deutlich, daß noch vor Erreichen des Phasenumwandlungsbereiches die Kristallinität sinkt und die Ordnung und Größe der verbleibenden Kristallite relativ größer ist als im Durchschnitt zuvor. Steigt die NaOH-Konzentration über 10 %, werden schrittweise größere Kristallite erfaßt, die in Cellulose II umgewandelt werden. Die größten Kristallite widerstehen der Umwandlung am längsten, obwohl

sie teilweise bereits in das Gitter der Natroncellulose übergegangen waren. Die Umwandlung der größeren Kristallite in Cellulose II ist mit einer Verringerung ihrer Größe, d. h. wahrscheinlich mit einem Zerfall in kleiner geordnete Bereiche, verbunden.

Für die Vorstellung, daß die Alkalicellulosebildung mit einem Zerfall größerer fibrillärer bzw. kristalliner Einheiten in kleinere verbunden ist, spricht auch der Fakt, daß die Kristallinität der Proben abnimmt, während die Ordnung der Kristallite steigt.

### 5. Veränderung der Alkalicellulosebildung und -reaktivität durch Zellstoffvorbehandlung

Bei der Weiterentwicklung der Celluloseether- und der Viskoseherstellung ist man aus ökonomischen und Umweltschutzgründen bemüht, den Chemikalienverbrauch insgesamt und besonders den für Nebenreaktionen zu minimieren. Während bei der Celluloseetherproduktion die Tendenz zur weiteren Erhöhung der Alkalisierlaugekonzentration besteht, ist es für die Xanthogenierungsreaktion günstiger, wenn die anhaftende Natronlauge in der Alkalicellulose eine möglichst niedrige Konzentration besitzt, vorausgesetzt, daß die Cellulose vollständig in Natroncellulose umgewandelt ist. Aus diesem Grund erhält man auch durch eine Doppelalkalisierung<sup>12</sup> oder Verdünnungsalkalisierung<sup>13</sup>, wo der Zellstoff zunächst mit 18- bis 19%iger Lauge getaucht wird und dann diese Lauge verdünnt bzw. die abgepreßte Alkalicellulose erneut mit Lauge verringerter Konzentration getaucht und abgepreßt wird, besser filterbare Viskosen bzw. kann die bei der Xanthogenierung eingesetzte Schwefelkohlenstoffmenge verringert werden. Da die Doppelalkalisierung jedoch ökonomisch zu aufwendig ist, wird nach anderen Wegen zur Erreichung dieses Ziels gesucht.

Durch bestimmte Vorbehandlungen des Zellstoffs gelingt es, über die damit verbundenen Strukturveränderungen seine Reaktionsfähigkeit zu verändern, so daß die Herstellung von Viskosen mit verringertem Chemikalieneinsatz möglich wird. Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, daß durch eine Behandlung von Zellstoff mit flüssigem Ammoniak bei einer nachfolgenden Einwirkung von Natronlauge die röntgenographische Merzerisierkurve nach niedrigeren NaOH-Konzentrationen verschoben wird. Es ist auf diese Weise möglich, von vornherein Alkalicellulose mit Natronlauge verringerter Konzentration herzustellen und gut filterbare Viskosen mit niedrigem Schwefelkohlenstoffeinsatz zu bereiten<sup>14</sup>. Eine weitere Möglichkeit zur gezielten Strukturveränderung von Cellulose besteht in einer Strahlenbehandlung des Zellstoffs, über die Fischer und Mitarbeiter berichten<sup>15</sup>.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur CS<sub>2</sub>-freien Celluloseverformung stellten wir fest, daß es durch eine thermische Behandlung von Zellstoff bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 150° C als Folge der Wasserentfernung und vermutlich durch das damit verbundene zwischenzeitliche Entstehen innerer Spannungen zu Strukturveränderungen der Cellulose kommt, die sich durch eine Verringerung des Level-off-DP und eine veränderte Reaktivität zu erkennen geben. Obwohl durch diese scharfe Trocknung der Cellulose ein Teil der Poren verschlossen wird, was sich negativ für Reaktionen auswirkt, wird dies bei Nachfolgereaktionen, die mit starker Quellung verbunden sind, weitgehend wieder aufgehoben, so daß insgesamt ein reaktivitätserhöhender Effekt resultiert (vgl. auch Lit. 16 u. 17).

Von sowjetischen Autoren<sup>18</sup> war vor einigen Jahren vorgeschlagen worden, die Löslichkeit eines Zellstoffs in 10%iger Natronlauge bei -10° C als ein Maß zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen bei der Viskoseherstellung an Stelle der aufwendigen Prüfviskosierung und Filterwertbestimmung zu verwenden. Vergleichsuntersuchungen in verschiedenen Viskosebetrieben der DDR haben jedoch gezeigt, daß kein durchgängiger Zusammenhang zwischen der Zellstofflöslichkeit in 10%iger Natronlauge bei -10° C und der betrieblichen Verarbeitbarkeit des Zellstoffs existiert, was nach unserer Auffas-

sung auch nicht zu erwarten ist, da die Filtrierbarkeit einer Viskose neben den Herstellungsparametern auch von mehreren Zellstoffgrößen beeinflusst wird. Unsere mit verschiedenen Zellstoffen und unterschiedlichen Vorbehandlungen des Zellstoffs erhaltenen Ergebnisse lassen jedoch den Schluß zu, daß die Differenz in der Alkalilöslichkeit in 10%iger Natronlauge zwischen +20° C und -10° C die strukturell bedingten Unterschiede in der Zellstoffreaktivität für die im alkalischen Medium ablaufenden Cellulosereaktionen recht gut charakterisiert und daher für die praktische Zellstoffbeurteilung wertvolle Hinweise liefert. Die bisher dargelegten Ergebnisse ließen es sinnvoll erscheinen zu prüfen, ob bzw. in welchem Ausmaß durch eine thermische Behandlung des Zellstoffs vor der Viskoseherstellung der Viskosefilterwert beeinflusst werden kann. Aus den Werten der Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die durch diese Behandlung verursachte Strukturveränderung des Zellstoffs auch zu einer Verbesserung des Viskosefilterwertes von Prüfviskosen führt bzw. bei gleichbleibendem Filterwert eine Viskoseherstellung mit verringertem Schwefelkohlenstoffeinsatz möglich ist<sup>19</sup>.

**Tabelle 5: Einfluß einer thermischen Vorbehandlung von Bu-Si-Zellstoff auf den Viskosefilterwert**

Vorbehandlung	CS <sub>2</sub> -Menge (%)	Viskositätskorrigierter k <sub>w</sub> -Wert
ohne	33	1110
ohne	29	6420
90 min 140° C	33	740
90 min 140° C	29	1020

### Zusammenfassung

Es kann festgestellt werden, daß die hier dargestellten Untersuchungsergebnisse zu einem besseren Verständnis der Bildung und Struktur von Alkalicellulose führen und Wege aufzeigen, wie durch gezielte Strukturveränderung der Ausgangszellulose die Alkalicellulosebildung beeinflusst werden kann. Nach unserer Auffassung sind jedoch die Möglichkeiten zur weiteren Optimierung der Alkalicelluloseherstellung keineswegs erschöpft, aber auch bei der weiteren analytischen Durchdringung des Prozesses gibt es noch einige Probleme, die einer Lösung bedürfen.

### Literatur:

- 1) Laszlo, P.; *Angew. Chemie* 90, 271 (1978)
- 2) Kunze, J., Ebert, A., Lang, H., Philipp, B.; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* in Druck
- 3) Bartunek, R.; *Holzforschung* 10, 46 (1956)
- 4) Coward, H. F., Spencer, L.; *J. Text. Inst.* 14, T 28, T 32 (1923)
- 5) Schwarzkopf, O.; *Z. Elektrochemie* 38, 353 (1932)
- 6) Rowland, S. P.; *Cell. Chem. Technol.* 14, 423 (1980)
- 7) Hayashi, J., Yamada, T., Kimura, K.; *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polymer Sympos.* 28, 713 (1976)
- 8) Klug, H. P., Alexander, L. E.: »X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials«; John Wiley & Sons, New York, 1974
- 9) Fengel, D.; *Holzforschung* 32, 37 (1978)
- 10) Rowland, S. P.; *Modified Cellulosics/Symp., Cellul. Pap. Text. Div. Am. Chem. Soc., 1977 (Pub. 1978) 147-167*

- 11) Kuniak, L.; *Cellul. Chem. Technol.* 3, 555 (1969)
- 12) Sihtola, H.; *Paperi ja Puu* 58, 534 (1976)
- 13) Krässig, J., Gotschy F., Czermak, M.: AT-PS 356140, Fauth, H., Koch, W.: DE-OS 2855 061
- 14) Schleicher, H., Daniels, C., Philipp, B.; *Faserforsch. Textiltech.* 24, 371 (1973)
- 15) Fischer, K., Wilke, M., Goldberg, W., Sendner, H.; DD-WP 140747
- 16) Hernadi, A., Dömötör, J.; *Cellul. Chem. Technol.* 15, 63 (1981)
- 17) Kiperšlak, E. Z., Pakšver, A. B., Nikitina, O. A.; *Vysokomol. Soed. B* 23, 431 (1981)
- 18) Kiperšlak, E. Z., Pakšver, A. B., Belaševa, T. P., Maljugin, Ju. Ja., Nikitina, O. A., Frenkel, S. B.; *Chim. Volokna*, H. 3, 24 (1980)
- 19) Erdmann, R., Schleicher, H., Philipp, B.; DD-WP angemeldet

### Diskussion

**Krässig:** Uns hat in den letzten Jahren die Kristallitlänge interessiert. Es war bisher bei nativen Cellulosen nicht möglich, diese über den Level off-DP zu messen. Hierbei erhält man stets zu hohe Werte im Vergleich zu merzerisierten oder umgefällten Cellulosen. Bei Röntgenuntersuchungen von Baumwolle gibt es keine im Kleinwinkelbereich erscheinende meßbare Bande, aus der man die Länge der Kristallite abschätzen könnte, auch nicht nach einer Hydrolyse. Wir haben daher versucht, das über die im Weitwinkeldiffraktogramm erscheinenden meridionalen Banden zu messen und haben zu unserem Erstaunen gefunden, daß die Länge der Elementarkristallite in der Baumwolle auch in der Größenordnung von etwa 150 Å liegt. Wie kommt es daher, daß der Level off-DP einen höheren Wert angibt? Wir sind auch zu dem Schluß gekommen, daß wahrscheinlich der Aggregationsgrad der Elementarfibrillen im Falle der Baumwolle viel höher sein muß und die Bindungen zwischen den Kristalliten in Fibrillen innerhalb der Fibrillenaggregate bei nativer Baumwolle für den Säureabbau weniger zugänglich sind als in einer Natroncellulose oder in einer regenerierten Cellulose. Ich kann daher Ihre Ergebnisse nur bestätigen und habe mich sehr darüber gefreut, da auch wir diese Diskrepanz zu erklären versuchten.

Mich hat Ihre Abbildung 8 interessiert, in der bei der Alkalisierung von Linters die mittleren Kristallitabmessungen – wahrscheinlich sind es die aus äquatorialen Banden abgeleiteten Dickenabmessungen – dargestellt sind. Mit zunehmender Natronlaugekonzentration nimmt die Dicke ungefähr bis 12% zu, dann kommt die Umwandlung und dann sind sie plötzlich kleiner. Kann das daher kommen, daß in der nativen Cellulose durch die Primärwand die laterale Quellung verhindert wird, wodurch eine Kompression, ein Zusammenschmelzen von Fibrillen stattfindet und erst nach der Umwandlung, wenn die Natronlauge entfernt wird, diese Elementarfibrillierung stattzufinden erscheint? Warum steigt sie denn sonst zuerst an?

**Schleicher:** Wir erklären das so, daß in der Cellulose I Kristallite verschiedener Größe vorliegen und bei der Einwirkung von Natronlauge steigender Konzentration zunächst die kleineren Kristallite in Natroncellulose I umgewandelt werden. Da wir immer die durchschnittliche Größe der Kristallite messen, steigt dieser Durchschnittswert, wenn kleinere Kristallite der Cellulose I sich in Natroncellulose I bzw. nach der Regenerierung in Cellulose II umwandeln. Nach unserer Auffassung findet also kein Zusammenschmelzen von Fibrillen und keine Vergrößerung der Kristallite von Cellulose I bei der Alkalibehandlung statt. Da in der Probenserie die Cellulose II-Kristallite innerhalb der

Fehlergrenze die gleiche Größe aufwies und diese kleiner war als bei den nach Behandlung mit Natronlauge verbleibenden Kristalliten der Cellulose I, nehmen wir an, daß bei der Alkalicellulosebildung größere Kristallite in kleinere zerfallen.

**Krässig:** Ob die Erklärung, daß kleine Kristallite verschwinden und es dadurch zu einem Anstieg des gemessenen Kristallitdurchmessers kommt, oder die andere Idee, daß durch Komprimierung und Quellungsbegrenzung durch die Primärwand durch den Quellungsdruck zunächst eine Verschweißung stattfindet, richtig ist, könnte man durch Messung entscheiden, indem man die Primärwand wegnimmt, beispielsweise durch topochemische Acetylierung und anschließende Ablösung der äußeren Triacetatschichten. Es wäre interessant, ob dann die Verhältnisse noch immer so liegen.

**Schleicher:** Schönen Dank für den Hinweis, aber es gibt eine ganze Reihe von Ergebnissen, die in das von mir dargestellte Bild passen würden, daß zunächst die kleineren Bereiche erfaßt werden und erst zum Schluß die größeren Kristallite.

**Krässig:** Das liegt natürlich nahe.

**Meier:** Zu Bild 8: Sie sind bis zu einer Laugenkonzentration von 18% gegangen. Heißt das, Sie haben nicht weiter gemessen oder glauben Sie, daß sich die Kristallitabmessung von da an nicht mehr in Abhängigkeit vom Anstieg der Laugenkonzentration ändert?

**Schleicher:** Wir haben im wesentlichen bis zu 18% gemessen, wobei bei weiterer Erhöhung bis zu 20% sich nicht mehr viel verändert. Anders liegen die Verhältnisse bei Laugenkonzentrationen über 30%. Es war aber zunächst nicht unsere Absicht, Untersuchungen in diesem Bereich durchzuführen. Wir waren primär an einem Bereich interessiert, der für die Viskoseherstellung genützt werden kann.

**Meier:** Sie haben vorbehandelte Zellstoffe in Natronlauge gelöst. Wenn sie die mit Zinkat oder ohne Zinkat vorbehandelt haben, dann können Sie bis 90% der Cellulose lösen. In welchen Konzentrationen liegen diese Lösungen vor?

**Schleicher:** Sie liegen durchschnittlich im Bereich von 5% Cellulose. Es ist uns gelungen, durch verschiedene Kombinationen von Vorbehandlungen die Cellulose in zinkhaltiger Natronlauge vollständig aufzulösen. Das Problem liegt bei uns nicht mehr so sehr in der Herstellung der Celluloselösung, sondern in der Beherrschung der Stabilität der Celluloselösung. Die Auflösung ist durch geeignete Zellstoffvorbehandlung zu erreichen.

**Meier:** Die Stabilität ist also konzentrationsabhängig?

**Schleicher:** Ja, ganz eindeutig. Je höher die Cellulosekonzentration ist, umso größer sind die Stabilitätsprobleme. Bei Lösungen mit höheren Cellulosekonzentrationen muß man einige Kunstgriffe anwenden.

**Treiber:** Haben Sie bei der Hochtemperaturaktivierung bei 140° C bestimmte Maßnahmen zur Verhinderung der Verhornung durchgeführt und arbeiten Sie in einer feuchten oder in einer trockenen Atmosphäre?

**Schleicher:** Wir haben Zellstoff ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen in einem normalen Labortrockenschrank getrocknet. Es tritt selbstverständlich ein von der Ausgangs-

cellulose abhängiger Abfall des Polymerisationsgrades in der Größenordnung von 50 – 100 DP-Einheiten ein. Die Löslichkeit in kalter Natronlauge steigt auch, wenn man in anderer Weise scharf trocknet, beispielsweise über Phosphorpentoxid im Exsikkator. Wir haben das zwar noch nicht ausprobiert, doch wenn Sie mit geeigneten Lösungsmitteln dafür sorgen, daß das Wasser vollständig aus der Cellulose entfernt wird, tritt sicher auch eine Verbesserung ein.

Bei einer thermischen Behandlung haben wir zwei gegensätzliche Effekte:

- einerseits ein Verschließen eines Teils der Poren und zweifellos eine gewisse Verhornung; dadurch bekommt man bei Reaktionen, die mit schwacher Quellung ablaufen, wie beispielsweise beim enzymatischen Celluloseabbau, eindeutig eine Verschlechterung der Reaktionsfähigkeit;
- andererseits eine teilweise Aufspaltung von Bindungen und damit Reaktionen, die in stark quellenden Medien ablaufen, eine Verbesserung der Reaktionsfähigkeit.

**Krässig:** Ich möchte daran noch eine Frage anschließen: Höchstwahrscheinlich sind bei dieser Hoherhitzung zwei gegenläufige Prozesse mit im Spiel: einmal die Verhornung, die unerwünscht ist, und zweitens die elementare Defibrillierung. Das Wasser will heraus und sprengt dadurch die Verbindungen zwischen den Elementarfibrillen und öffnet dabei die Oberfläche der Elementarfibrillen besser für die Reaktion. Wenn man das nun sehr schnell machen würde, nicht im Trockenschrank 1 Stunde lang bei 140° C, sondern explosionsartig, dann würde man wahrscheinlich noch eine weitaus reaktivere Cellulose erhalten. Beispielsweise könnte man mit Mikrowellen erhitzen oder mit hoherhitztem Dampf arbeiten.

**Schleicher:** Ich teile Ihre Meinung. Wir sind dabei, die Untersuchungen in dieser Richtung weiterzuführen.

**Lenz:** Ich hätte noch eine Frage zur Rückbildung der nativen Cellulose aus Natroncellulose I. Wichtig dabei ist ja, daß sich in der Natroncellulose I eine verdrehte Konformation bildet. Wenn die sich nicht bildet, dann entsteht native Cellulose und nicht Hydratcellulose. Habe ich Sie richtig verstanden?

**Schleicher:** Wir sind der Meinung, daß der wesentliche Unterschied zwischen Cellulose I und Cellulose II in einer Konformationsänderung besteht. Diese Konformationsänderung kann nach unserer Meinung nur stattfinden, wenn die Natroncellulose I – die das Zwischenglied ist – in ausreichendem Maße hydratisiert ist. Wenn diese Hydratisierung nicht vollständig ist oder nicht die genügende Bewegungsfreiheit zur Konformationsänderung vorliegt, dann tritt wieder eine Rückbildung in die Cellulose I ein, während bei ausreichender Hydratisierung die Umwandlung in Cellulose II erfolgt.

**Lenz:** Das würde voraussetzen, daß die Natroncellulose I ihr spezifisches Röntgendiffraktogramm auch dann gibt, wenn sie nicht vollständig hydratisiert ist.

**Schleicher:** Ja, da stimme ich mit Ihnen überein. Dieses Gebiet ist noch im Fluß und Gegenstand weiterer Untersuchungen. Sicher ist es derzeit noch eine Streitfrage, was der wesentliche Unterschied zwischen Cellulose I und Cellulose II ist und über welche Zwischenzustände die Umwandlung erfolgt.

## Die kontinuierliche Herstellung von Viskosefilamentgarnen

Dr. Dipl.-Ing. Ivan Diačik, Dipl.-Ing. Ivan Kollár, CSc., Forschungsinstitut für Chemiefasern, Svit/ČSSR, Prof. Dr. Dipl.-Ing. Martin Jambrich, Slowakische Technische Hochschule, Chemisch-technologische Fakultät, Bratislava/ČSSR

Zur Zeit werden in der ganzen Welt Möglichkeiten der Umwelt- und Arbeitsplatzentlastung bei der Herstellung von Rayon Filamentgarnen gesucht. Zugleich werden auch Fragen der Modernisierung von Maschinenanlagen gelöst.

Es gab Bemühungen, das Viskoseverfahren durch neue, unkonventionelle Verfahren, ohne Verwendung des Schwefelkohlenstoffes, zu ersetzen. Bisher wurden keine positiven Ergebnisse erreicht.

Der zweite Weg war, Rayon Filamentgarn durch Synthesefasern zu ersetzen. Es wurde gezeigt, daß auch dieser Weg, besonders vom Standpunkt der Physiologie und des Tragekomforts, ungeeignet ist.

In der ČSSR wird diese Problematik durch Forschung der Technologie und Entwicklung von Maschinenanlagen gelöst. Auf dem Gebiet der Technologie wird die Forschung auf das technologische kontinuierliche Verfahren der Herstellung von Rayon-Filamentgarnen in einem Feinheitsbereich von 67 – 330 dtex orientiert.

Auf dem Gebiet der Maschinenentwicklung wurden zwei Prototypen einer 42stellig geschlossenen Maschine entwickelt. Der Aufbau der Maschine ermöglicht es, Abgase zur Regeneration bzw. Liquidation abzuführen.

At present the possibilities of protecting the environment at the production of rayon filament are being searched all over the world. Questions of modernizing the equipment are being dealt with simultaneously.

There were tendencies to replace the viscose process by new unconventional ones, and not to use carbon bisulphide. Positive results have not been achieved hitherto.

The second way was to replace rayon filament by synthetic fibres. This way was shown not to be appropriate, mainly from the viewpoint of physiology and wearing comfort.

In the ČSSR this problem is being solved by means of technological research and by the development of machinery equipment. In the technological field research is centred on the technological continuous process of rayon filament production in a range of 67 – 330 dtex.

In the field of machinery development two prototypes of a compact and hermetic machine with 42 positions were developed. Construction of the machine enables us to remove waste gases for regeneration or liquidation.

## Einleitung

Im Zusammenhang mit den Prognosen über den Anstieg der Weltproduktion synthetischer Faserstoffe bis zum Jahre 2000 sollte man auch mit einer entsprechenden Produktion von Faserstoffen auf Cellulosebasis rechnen. Man kann annehmen, daß die Cellulosefasern, besonders im Hinblick auf die Bekleidungsphysiologie und den Tragekomfort, ihre gegenwärtige Position in der Gesamtchemiefaserproduktion auch weiterhin behaupten werden.

Es stehen bereits Angaben über die Weltproduktion von Cellulosefasern im Jahre 1983 zur Verfügung<sup>1</sup>. Danach konnte gegenüber 1982 ein etwa 2%iger Anstieg der Produktion von Cellulosefilamentgarnen verzeichnet werden (eine Erhöhung von 1012 kt im Jahr 1982 auf 1029 kt im Jahr 1983), während bei der Spinnfaser in den beiden Jahren praktisch derselbe Stand erhalten blieb (2284 kt im Jahr 1982 bzw. 2285 kt im Jahr 1983). Die Faserstoffe auf Cellulosebasis erreichten 1983 mit 3314 kt einen Anteil von 23 % der Weltproduktion von Chemiefasern, die insgesamt mit 14 518 kt angegeben wird.

Die Tabelle 1 gibt zusammenfassend einen Überblick über die Weltproduktion von Chemiefasern im Jahre 1983 im Vergleich zu den Jahren 1970 und 1980.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Cellulosefasern auch noch weiterhin einen unumgänglichen textilen Rohstoff darstellen.

Aus weiteren statistischen Übersichten<sup>2</sup> geht hervor, daß in der Produktion von Viskosefilamentgarnen in den einzelnen Ländern entweder eine Stagnation oder sogar ein Rückgang verzeichnet wird, wobei der größte Rückgang in den hochentwickelten Industriestaaten zu verzeichnen ist, während sich in den Entwicklungsländern ein mäßiger Anstieg der Produktion bemerkbar macht. Insgesamt kann man jedoch eine schwache Produktionsabnahme verzeichnen.

Tabelle 2: Weltproduktion von Viskosefilamentgarnen (in 1000 t)

Weltproduktion	1976	1980	1981	1982
Viskosefilamentgarne	491	485	474	460

Das Hauptproblem im Hinblick auf die Stagnation der Produktion von Viskosefasern liegt vor allem in den veralteten Produktionsanlagen, die zur Bewältigung der belastenden Gasemissionen und Abwässer und damit zur Lösung der Anforderungen an eine gesunde und reine Arbeitsumgebung wie auch zum Umweltschutz meist nicht mehr genügend geeignet sind. Weiters spielen hier auch die allgemein niedrigen ökonomischen Effekte eine wichtige Rolle, was wiederum eine wirksame Renovierung der meist überholten Produktionseinrichtungen kaum möglich macht.

Ungünstig erweisen sich auch die hohen Beschaffungs- und Betriebskosten im Zusammenhang mit der Sicherstellung angenehmer Arbeitsbedingungen und zum Umweltschutz bei neuen Investitionsbauten. Dazu kommt weiter noch der erforderliche Anteil von Rohstoffen (bis zum 4fa-

Tabelle 1: Weltproduktion von Chemiefasern

Faserstoff	1970		1980		1983	
	kt	%	kt	%	kt	%
Cellulosefasern	3585	43	3581	25	3314	23
Synthetikfasern	4809	57	10703	75	11204	77
insgesamt	8394	100	14284	100	14518	100

chen je Produktionseinheit) wie auch ein hoher Wasserbedarf.

Die gegenwärtigen Entwicklungstendenzen zur Sicherstellung von Faserstoffen auf Cellulosebasis gehen in zwei Richtungen:

Die Bestrebungen richten sich einerseits auf eine Modernisierung, Kontinualisierung und Automatisierung der Herstellungsverfahren auf Cellulosexanthogenatbasis sowohl im Hinblick auf Arbeits- und Umweltschutz wie auch mit dem Ziel, eine Verbesserung der Eigenschaften bzw. eine Erweiterung des Sortiments der Faserstoffe zu sichern.; andererseits sucht man nach neuen Verfahren zur Überführung des Zellstoffs in Lösung ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff, wobei hohe Ansprüche an Einsparungen von Rohstoffen und Energien, an Abkürzung der Herstellungsverfahren, Leistungserhöhung und Verbesserung der Faserstoffeigenschaften gestellt werden. Diese Bestrebungen sind dabei nicht nur auf eine Verbesserung der Arbeitshygiene und des Umweltschutzes orientiert, sondern auch auf die Wirtschaftlichkeit solcher Verfahren.

### Zielsetzung bei der Kontinualisierung der Viskosefilamentgarnherstellung

Bei der diskontinuierlichen Herstellung von Viskosefilamentgarnen werden Spinnmaschinen eingesetzt, mit denen ein Gespinnst erzeugt wird, das für die textile Verarbeitung noch ungeeignet ist. Das Filamentgarn muß noch weiteren Nachbehandlungsverfahren: der Entschwefelung, der Bleiche, der Wäsche, dem Avivieren, der Trocknung wie auch der textilen Fertigstellung und dem Zwirnen, unterzogen werden. Diese Prozesse stellen hohe Ansprüche an die Arbeitskräfte und sind durch einen hohen Raumbedarf und Energieverbrauch gekennzeichnet.

Das Arbeitsmilieu erfüllt bei der diskontinuierlichen Herstellung von Viskosefilamentgarnen kaum die strengen hygienischen Anforderungen bezüglich der schwefeligen Gasemissionen und der hohen Raumluftfeuchtigkeit bzw. des erhöhten Anteils an manueller Arbeit. Zur Verbesserung der genannten Umstände wurde an den diskontinuierlich arbeitenden Spinnmaschinen eine Reihe technischer Maßnahmen durchgeführt, die anspruchsvollen technologischen Arbeitsgänge der Nachbehandlungsverfahren konnten jedoch im wesentlichen nicht beseitigt werden.

Mit Rücksicht darauf, daß die gegenwärtige Herstellungsart eine Erfüllung der wachsenden Ansprüche an Garnqualität, Wirtschaftlichkeit, Ökologie einschließlich Verbesserung der Arbeitsbedingungen nicht ermöglicht, haben wir unsere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten dahin orientiert, ein Verfahren zur grundsätzlichen Lösung des gesamten Fragenkomplexes auszuarbeiten. Wir haben uns zum Ziel gesetzt, die entscheidenden technologischen Knotenpunkte vom Spinnprozeß bis zur textilen Aufbereitung des fertigen Filamentgarnes neu zu entwickeln, wobei den Verfahrensstellen mit entscheidendem Einfluß auf die Faserstoffqualität eine besondere Aufmerksamkeit zukommen soll. Dabei soll es sich um eine kontinuierliche Arbeitsweise mit einer Aggregation mehrerer verfahrenstechnischer Prozesse (Spinnen, Zersetzung, Wäsche, Trocknung, Zwirnung und Aufwicklung) auf nur einem kontinuierlich arbeitenden Maschinenaggregat handeln.

Aufgrund der Ergebnisse im Labor wie auch jener bei der Entwicklung einer neuen Maschinenkonzeption und der halbtechnischen Erprobung der Herstellungstechnologie wurde bei zwei Viskosefaserstoffproduzenten je ein Prototyp einer Continue-Spinnmaschine der Typenbezeichnung KVH-42, ausgestattet mit 42 Spinnstellen, in Betrieb gesetzt.

Die kontinuierliche Herstellung von Viskosefilamentgarnen stellt heute die progressivste Methode unter allen bekannten Verfahren dar. Die fortlaufende Arbeitsweise beim Spinnen, bei der Nachbehandlung und Trocknung hat im Vergleich zu den bestehenden Spulen- bzw. Zentrifugenspinnverfahren große Vorteile. Bei der kontinuierlichen Filamentgarnherstellung werden stabile Bedingun-

gen in allen Stufen des technologischen Prozesses geschaffen, woraus eine hohe Gleichmäßigkeit der Faserstoffeigenschaften resultiert. Vom Standpunkt der Ökologie betrachtet, kann das kontinuierliche Verfahren als sehr arbeits- und umweltfreundlich bezeichnet werden, unter der Voraussetzung, daß die schwefeligen Abgase, die bei den technologischen Prozessen in den abgedeckten Maschinen in verhältnismäßig hohen Konzentrationen anfallen, einer Regenerierung unterzogen bzw. liquidiert werden.

### Kurze Charakteristik des kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Viskosefilamentgarnen

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden mehrere Zellstoffsorten untersucht. Die unter Anwendung verschiedener Zellstofftypen hergestellten Filamentgarne zeigten fast gleiche Kennwerte, und in allen Fällen wurden die vorgegebenen Zielparameter erfüllt.

Die Zusammensetzung der Spinnlösung für das Continue-Verfahren unterscheidet sich kaum von der Zusammensetzung der Viskose für das herkömmliche Zentrifugenspinnverfahren.

Beim kontinuierlichen Verfahren ist eine vollkommene Faserzersetzung, wie dies beim Zentrifugenspinnen der Fall ist, nicht direkt zu erreichen. Deshalb wählten wir bei der Faserbildung ein Zweibadsystem. Der Koagulationsprozeß erfolgt, ähnlich wie beim klassischen Verfahren, in der Spinnbadwanne. Das Spinnbad ist hier im Vergleich zum Zentrifugenspinnen durch eine höhere Schwefelsäurekonzentration gekennzeichnet. Dem Problem der Faserzersetzung auf der Continue-Spinnmaschine wurde große Aufmerksamkeit gewidmet. Hier hat sich ein nochmaliger Einsatz des Spinnbades bewährt. Zu diesem Zweck passiert das Spinnbad einen Wärmeaustauscher, wo es auf eine Temperatur von 80 bis 85 °C aufgewärmt wird; nachher wird es mit Spritzdüsen auf den Zersetzungsteil der Walzen zugeführt.

Nach der Koagulation und Zersetzung folgt die Fadenwäsche mit Weichwasser. Wichtig dabei ist die Konstanz der Wasserzuflußmenge wie auch eine gleichmäßige Temperaturführung.

Die Fadentrocknung erfolgt auf den Trockenwalzen, die mit Heißwasser bzw. bei niedrigeren Garnfeinheiten mit Dampf beheizt werden. Die gewünschte Fadenfeuchtigkeit (9 - 10 %) wird durch die Temperatureinstellung des Heizmediums und durch die Anzahl der Fadenwindungen auf der Trockenwalze geregelt.

Vor dem Aufwickeln wird der laufende Faden mittels einer Ölauftragsrolle geölt. Nach der Zwirnung auf Ringzwirnspeindeln erhält man den für die textile Verarbeitung geeigneten Garnkörper in Form eines Kopses. Dazu werden Elektrospeindeln mit 8000 UpM verwendet, und man erhält auf diese Weise ein auf 90 Touren pro Meter gezwirntes Garn.

### Verfahrenstechnische Beschreibung der Continue-Spinnmaschine

In Abbildung 1 ist das technologische Schema der kontinuierlichen Herstellung von Viskosefilamentgarnen dargestellt.

Auf der Continue-Spinnmaschine, Modell KVH, ist die Fadenführung zum Teil horizontal und zum Teil vertikal gestaltet. Die Spinnlösung, die Viskose, wird mit einer Zahnradspinnpumpe über einen Kerzenfilter zur Spinnöse dosiert. Der Spinnprozeß verläuft in einer seitlich an der Maschine angebrachten Spinnbadwanne. Von je zwei Spinnstellen werden die Fäden gemeinsam abgezogen und im Doppelgang durch die Zersetzungs- und Nachbehandlungszone auf die trockene Seite der Maschine zur Trocknung und Ölung transportiert. Schließlich wird das trockene Garn einzeln zum Ringzwirnen geleitet.

Die Continue-Spinnmaschine KVH ist einstöckig gebaut und insgesamt mit 84 Spinnstellen ausgestattet, die in 6 Sektionen mit je 14 Spinnstellen aufgeteilt sind. Die Ma-

**CONTINUE - SPINNMASCHINE**

VERFAHRENSABLAUF

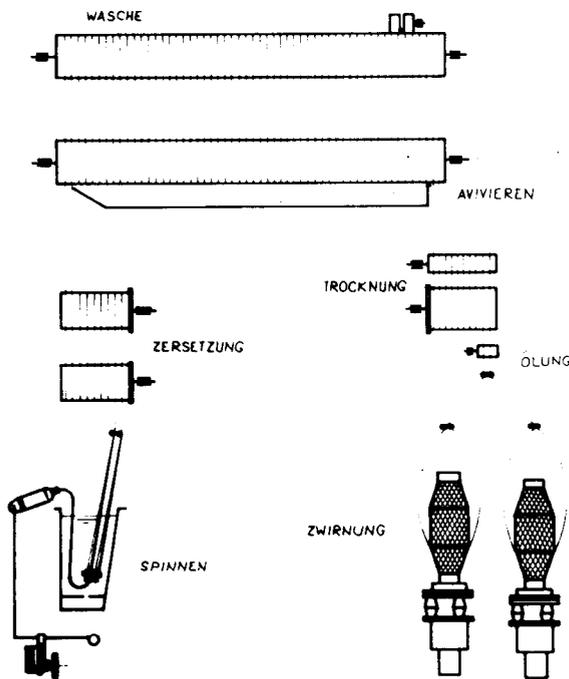


Abb. 1: Technologisches Schema der kontinuierlichen Herstellung von Viskosefilamentgarnen

mentgarn gezwirnt. Die elektrisch angetriebenen Ringspindeln sind schachbrettartig in zwei Reihen angeordnet. Mit Rücksicht auf die Arbeitsorganisation bei der Bedienung der Maschine können die einzelnen Elektrospsindeln individuell in Betrieb genommen bzw. abgestellt werden.

Der Arbeitsraum der Spinnmaschine ist mit aufschiebba- ren Fenstern in Rahmenkonstruktion abgedeckt, wobei es die Abdichtung der nassen Seite ermöglicht, mit zwei un- unterschiedlichen Absaugsystemen die beim Spinnvorgang entstehenden Abgase zur Regenerierung weiterzuführen.

**Ergebnisse aus dem halbtechnischen Versuchsbe- trieb**

Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der halb- technisch und kontinuierlich hergestellten Viskosefila- mentgarnen entsprechen den vorgegebenen Parametern. Ein Überblick über die erzielten Werte ist in der Tabelle 3 ge- geben.

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß die auf den Prototypen der Continue-Spinnmaschine hergestellten Filamentgarnen die vorgegebenen Parameter erreicht haben.

Das bei uns halbtechnisch hergestellte Garn kann in bezug auf seine physikalisch-mechanischen Eigenschaften gut mit den Eigenschaften analoger Viskosefilamentgarnen aus der Produktion der UdSSR oder der BRD verglichen wer- den (Tab. 4).

Anhand der Tabellenwerte kann man ersehen, daß die hier genannten Viskosefilamentgarnen, auf Continue-Spinnma- schinen hergestellt, hinsichtlich der Güte der Garnqualität vergleichbar sind.

**Strukturuntersuchungen an kontinuierlich herge- stellten Viskosefilamentgarnen**

Muster von Viskosefilamentgarnen, auf kontinuierliche Arbeitsweise in der BRD, UdSSR und CSSR hergestellt, wurden mit Hilfe der Raster-Elektronenmikroskopie (REM) und der Lichtmikroskopie untersucht. Weiters wur- den die mittlere Orientierung und die Faserdichte gemes- sen.

schine besteht aus einer *nassen Seite* und einer *trockenen Seite*, die miteinander durch die verschränkten Walzen- paare verbunden sind. Die einzelnen Arbeitsstellen sind nebeneinander, senkrecht zur Längsachse der Maschine, angeordnet.

Unmittelbar nach der Trocknung und Ölung wird das Fila-

**Tabelle 3: Physikalisch-mechanische Eigenschaften von Viskosefilamentgarnen durch kontinuierliche Herstellung auf den Pro- totyp-Spinnmaschinen**

Kenngröße	Fadenfeinheit (dtex)				Ziel- parameter
	67	133	167	330	
Reißfestigkeit, kond. (cN/dtex)	1,73	1,85	1,85	1,80	min. 1,60
Naßreißfestigkeit (cN/dtex)	0,86	0,84	0,83	0,80	min. 0,70
Bruchdehnung, kond. (%)	16,00	16,00	16,60	17,00	min. 14,00
Naßbruchdehnung (%)	25,90	30,60	30,50	31,00	min. 20,00
Elementarschwefelgehalt (%)	0,08	0,10	0,10	0,11	max. 0,15
Wasserextrakt, pH	7,00	7,20	7,20	7,00	7,0 ± 0,5

**Tabelle 4: Vergleich der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von kontinuierlich hergestellten Viskosefilamentgarnen aus der Produktion der BRD, UdSSR und CSSR**

Kenngröße	Enka CSP (f = 24)	UdSSR (f = 30)	ČSSR (f = 30)
Fadenfeinheit (dtex)	128	117	133
Naßreißfestigkeit (cN/dtex)	0,75	0,91	0,84
Reißfestigkeit, kond. (cN/dtex)	1,86	1,72	1,85
Naßbruchdehnung (%)	23,0	32,4	30,6
Bruchdehnung, kond. (%)	14,5	17,6	16,0
Elementarschwefelgehalt (%)	0,12	0,10	0,10
Wasserextrakt, pH	6,1	6,3	7,2

In Abbildung 2 sind elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von Faserquerschnitten und fibrillären Innenstrukturen von Viskosefilamentgarnen aus der BRD, UdSSR und CSSR veranschaulicht.

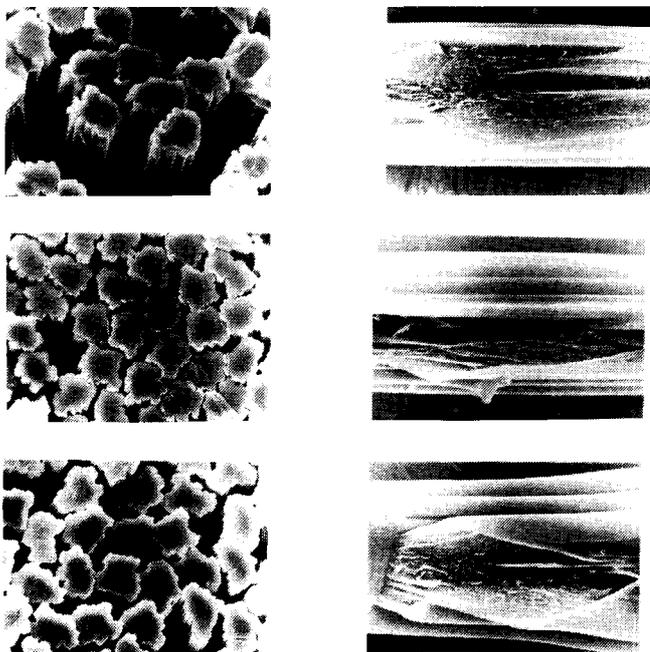


Abb. 2: Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von Faserquerschnitten (links) und fibrillären Innenstrukturen (rechts) von kontinuierlich hergestellten Viskosefilamentgarnen (BRD-Muster: oben; UdSSR-Muster: in der Mitte; CSSR-Muster: unten)

Hinsichtlich der Faserquerschnitte und der fibrillären Struktur konnten bei den untersuchten Filamentgarnmustern keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Alle Muster zeigen eine lose fibrilläre Innenstruktur, die durch kurze, unter verschiedenen Winkeln zur Richtung der bei der Faserbildung einwirkenden Deformationskraft geordnete Fibrillen charakterisiert sind.

Weiters sind hier die Faserquerschnitte der untersuchten Garne mit Hilfe der Lichtmikroskopie dargestellt. Auch da gibt es keine wesentlichen Unterschiede in den Faserquerschnitten. Bei allen Mustern ist im allgemeinen ein lappenförmiger Querschnitt zu sehen (Abb. 3).



Abb. 3: Querschnitte von kontinuierlich hergestellten Viskosefilamentgarnen (BRD: links; UdSSR: rechts; CSSR: unten)

In der Tabelle 5 sind die Meßwerte der mittleren Orientierung und der Faserdichte für die untersuchten Filamentgarnmuster zusammengestellt.

Aus der Tabelle 5 geht hervor, daß die mittlere Orientierung und die Faserdichte bei den untersuchten Garnmustern annähernd gleiche Werte aufweisen.

Tabelle 5: Mittlere Orientierung und Faserdichte von Viskosefilamentgarnen

Musterbezeichnung	Mittlere Orientierung (C, km/s)	Dichte (kg × m <sup>-3</sup> )
ENKA (BRD)	3,91	1519,1
PNŠ (UdSSR)	4,02	1517,1
KVH (CSSR)	3,83	1515,7

Außer den genannten Strukturcharakteristiken wurden auch die Zug-Dehnungs-Kurven ermittelt. Auch hier wurde kein wesentlicher Unterschied gefunden.

### Zusammenfassung

In diesem Vortrag referierten wir über die Ergebnisse der halbtechnischen Erprobung des kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Viskosefilamentgarnen auf den bei uns gebauten Continue-Spinnmaschinen KVH in Prototypenausführung.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, daß der eingeschlagene Weg richtig und reell ist. Das entwickelte Herstellungsverfahren und die konstruktive Gestaltung der Maschine tragen zur Lösung folgender Probleme bei:

- Aggregierung der Herstellungsverfahren zu einem fortlaufenden Arbeitsgang auf der kontinuierlich arbeitenden Maschine,
- Schaffung guter Bedingungen für ein arbeits- und umweltfreundliches Spinn- und Nachbehandlungsverfahren,
- Arbeitskräfte- und Energieeinsparungen im Vergleich zur diskontinuierlichen Arbeitsweise.

Aufgrund der genannten Prinzipien erwägt man in der CSSR eine Modernisierung der bestehenden Betriebe zur Herstellung von Viskosefilamentgarnen unter Einsatz der neuentwickelten Verfahrenstechnik.

### Literatur

- 1) Chemiefasern/Text. Ind. 34/86, 2, 84 (1984)
- 2) Textile Organon 54, 5, 81 - 89 (1983)

### Diskussion

**Meier:** Mir fehlt zur Charakterisierung der Fasern die Angabe des Kochschrumpfes.

**Diačik:** Die Werte für den Kochschrumpf bewegen sich auf dem üblichen Niveau im Bereich von 5 - 7%.

**Meier:** Haben Sie versucht, diese Fasern mit Kunstharz auszurüsten? Wie liegen dann die Gebrauchstüchtigkeiten und die Schrumpfwerte?

**Diačik:** Auf diesem Gebiet haben wir bisher noch nicht gearbeitet, weil wir zur Zeit unsere Aufmerksamkeit der Vorbereitung von Grundtypen des Viskosefilamentgarnes für die Textilverarbeitung mit den Feinheiten von 67, 133, 167 und 330 dtex widmen.

**Schmidt:** Wenn ich Ihre Zahlen richtig interpretiere, kommen Sie auf Abzugsgeschwindigkeiten von knapp um 100 m, das bedeutet bei einer 84stelligen Maschine ca. 150 kg/Tag. Ich kann mir nicht gut vorstellen, daß man bei einer so komplizierten Maschine ein Return on Investment in einer akzeptablen Zeit damit hereinarbeiten kann.

**Diačik:** Unser Ziel ist, eine Modernisierung der Herstellung von Viskosefilamentgarnen auf geschlossenen Continue-Spinnmaschinen durchzuführen. Im Vergleich mit den ausländischen Maschinen, z.B. der Firma Maurer, ist die Wirtschaftlichkeit der Herstellung annähernd auf gleichem Niveau. Im Fall der KVH-84-Spinnmaschine erwägen wir die Verbesserung der ökonomischen Parameter durch Erhöhung der Spinnstellen auf 112.

**Lenz:** Wie steht es mit der Anfärbegleichmäßigkeit, wenn gleichzeitig zwei Stellen separat nachbehandelt werden?

Das ist ja doch viel schwieriger, als wenn eine Schar von Fäden gleichzeitig durch die Nachbehandlungsbäder durchgezogen wird. Ich könnte mir vorstellen, daß das gerade bei den Futterstoffen sehr problematisch wird.

**Diačik:** Sie haben recht, daß das ein Problem darstellt, aber wir arbeiten gerade mit großem Aufwand daran, vor allem, daß die Fadenspannung eingehalten wird. Die Fadenspannungen werden überall an jeder Stelle genau überwacht.

**Lenz:** Wo setzt nach der Abbildung 1, auf der die Haspel zu sehen ist, die Entschwefelung ein und wo sind die Waschstufen angeordnet?

**Diačik:** Die Entschwefelung wird separat auf Plastifikationswalzen durchgeführt. Während der Herstellung der Viskosefilamentgarne wird nicht gebleicht.

## Erspinnen von Viskosefasern nach dem Rohrspinnverfahren

A. V. Gribanekov, A. T. Serkov, Allunionsforschungsinstitut für synthetische Fasern, Mytischtschi, UdSSR

Man kann bei der Herstellung von Viskosefasern nach dem Rohrspinnverfahren den hydrodynamischen Reibungswiderstand des Spinnbades herabsetzen. Dadurch wird es möglich, die Spinnengeschwindigkeit und die Anzahl der Spinnöffnungen in den Spinndüsen zu erhöhen und die Faserqualität zu verbessern.

Es lassen sich nach dem Rohrspinnverfahren Probleme der Luftbelastung auf den Arbeitsplätzen und der Mechanisierung des Düsenwechsels effektiver lösen. Es werden einige konkrete Beispiele aus der Produktion von Multifilamenten und Spinnfasern behandelt.

In the production of viscose fibres according to the tube spinning method the hydrodynamic frictional resistance of the spinning bath may be reduced, facilitating an increase of the spinning speed and the number of holes in the spinnerets as well as an improvement of fibre quality.

According to the tube spinning method pollution problems at the work area as well as of the mechanization of spinneret exchange may be solved more efficiently. The paper deals with a few concrete examples taken from the production of multifilaments and textile fibres.

Das Erspinnen von Viskosefasern, wie das Erspinnen aller Faserarten überhaupt, die nach dem Naßspinnverfahren hergestellt werden, ist durch hohen hydrodynamischen Widerstand des Spinnbades gekennzeichnet. Dieser wird durch hohe Dichte und Viskosität des Bades hervorgerufen, die um drei Zehnerpotenzen höher als jene der Luft sind, die das Medium bildet, in dem die Fadenbildung beim Trocken- bzw. Schmelzspinnen erfolgt. Der hohe hydrodynamische Widerstand des Spinnbades limitiert aber die Steigerung der Anlagenleistung und die Verbesserung der Faserqualität. Nun bietet das Rohrspinnverfahren die Möglichkeit, die Hydrodynamik des Fadenbildungsprozesses zu regeln und einige der Beschränkungen aufzuheben. In manchen Fällen ist es möglich, den hydrodynamischen Widerstand erheblich zu verringern oder sogar ganz zu beseitigen und damit Voraussetzungen für die Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit, die Vergrößerung der Düsenlochzahl und die Verlängerung der Badstrecke zu schaffen. Außerdem wird beim Rohrspinnen das Rückfließen des verdünnten, bereits verbrauchten Spinnbades in die Fadenbildungszone und das Entstehen defekter Fäden vermieden. Große Bedeutung kommt diesem Verfahren auch bei der Lösung von Problemen zur Verringerung der an den Arbeitsplätzen anfallenden Schadstoffmengen zu, da man die Gasbildung lokalisieren und Luft-Gas-Gemische mit hohen Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen erhalten und diese der Regenerierung zuführen kann. Schließlich lassen sich an Rohrspinnanlagen der Düsenwechsel und das Anspinnen leichter mechanisieren und automatisieren.

Man unterscheidet zwei Arten des hydrodynamischen Widerstandes:

- den Stirnwiderstand und
- den Reibungswiderstand (Abb. 1).

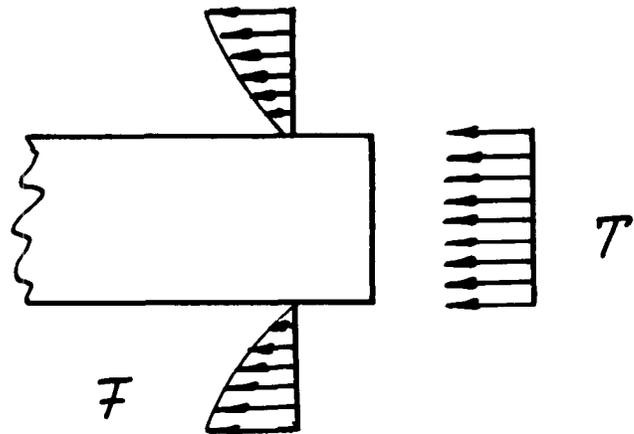


Abb. 1: Hydrodynamischer Widerstand beim Umströmen eines Festkörpers: T – Stirnwiderstand, F – Reibungswiderstand

Die erste Art des Widerstandes hängt mit der Wirkung senkrecht gerichteter Flüssigkeitsströme zusammen, seine Größe wird letzten Endes durch das Impulsgesetz der Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen Festkörper bestimmt. Der Reibungswiderstand wird von der Tangentialspannung bestimmt, die auf der umströmten Oberfläche infolge ihrer durch Viskositätskräfte bedingten Wechselwirkung mit dem Festkörper entsteht. Ein kontinuierlich entstehender Faden erfährt keinen Stirnwiderstand. Dieser tritt nur dann auf, wenn die Fadenbewegung von der geradlinigen abweicht. Wesentlich ist die Rolle des Stirnwiderstandes dann, wenn die Fäden in der Querrichtung umströmt werden. Der Reibungswiderstand kommt dadurch zum Ausdruck, daß sich auf der bewegten Oberfläche eine dynamische Grenzschicht ausbildet. Diese Art des hydrodynamischen Widerstandes spielt beim Erspinnen von Chemiefasern

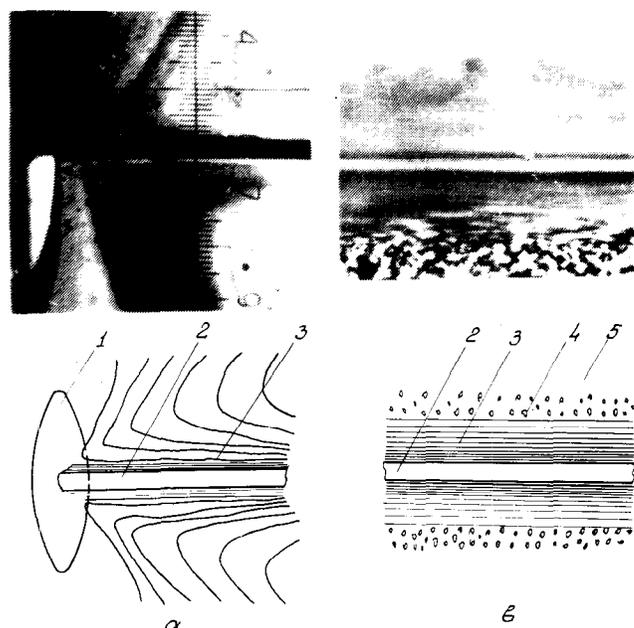


Abb. 2: Ausbildung der Grenzschicht im Spinndüsenbereich (a) in einem Abstand von 15 cm von der Düse (b); oben: photographische Aufnahme; unten: die anhand des Fotos und unter Berücksichtigung der visuellen Beobachtung erstellten Umrisse: 1 – Spinndüse, 2 – entstehender Faden, 3 – Grenzschicht mit laminar fließendem Spinnbad, 4 – turbulente Zwischenschicht, 5 – immobiles Spinnbad

sern eine entscheidende Rolle. Manchmal wird dieser Widerstand in zwei Komponenten unterteilt:

- den bei der Ausbildung der Grenzschicht durch die Beschleunigung der Flüssigkeit bedingten Widerstand und
- den eigentlichen Reibungswiderstand bei stabil gewordener Bewegung.

Die Entstehung dynamischer Grenzschichten beobachten wir beim Erspinnen einer Modellfaser mit einem Durchmesser von 0,6 mm. Um die Strömung besser beobachten zu können, setzten wir dem Spinnbad einen Dispersionsfarbstoff zu, der es uns ermöglichte, aufgrund der Bewegung seiner Teilchen die Ausbildung einer laminaren Grenzschicht und einer turbulenten Zwischenschicht festzustellen. Die Abbildung 2 zeigt die photographische Aufnahme sowie Konturen der Zonen, in denen die Grenzschicht (a) und die stabilisierte Bewegung (b) entstehen. In der Zone, in der sich die Grenzschicht ausbildet, wird das Spinnbad an die entstehenden Fäden in Form senkrechter Ströme herangeführt und dann infolge der Reibung mitgenommen und von der Düse weggeführt. Die Schichtgrenze ergibt sich aus der Änderung der Strömungsrichtung des Bades von der senkrechten Richtung zur parallelen. Die Grenzschicht hat die Form eines Kegels. In einem bestimmten Abstand von der Spinndüse wird die Dicke der Grenzschicht konstant, sie wird von dem umgebenden immobilien Spinnbad durch eine turbulente Zwischenschicht getrennt.

Die Abbildung 3 zeigt das aus experimentellen Daten ermittelte Schema der um den entstehenden Faden sich ausbildenden Grenzschicht sowie das Geschwindigkeitsprofil in verschiedenen Abständen von der Spinndüse. Das wichtigste Merkmal der Grenzschicht ist ihre Dicke  $\delta$ , die für das Umströmen flacher Körper nach der Formel von Blasius ermittelt wird:

$$\delta = 5,2 \left( \frac{\eta \cdot l}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

worin  $\eta$  die Zähigkeit,  $l$  den Abstand und  $V$  die Geschwindigkeit bedeuten.

Beim Umströmen eines zylindrischen Körpers wird die Dicke der Grenzschicht durch den Krümmungsradius der Oberfläche beeinflusst. Gleichungen, die den Einfluß des Radius quantitativ beschreiben, wurden von Sakiadis-

erhalten. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom Abstand von der Spinndüse, von der Spinneschwindigkeit und vom Fadenradius zeigen die Abbildungen 4, 5 und 6. Darauf sind Kurven dargestellt, die nach der Formel (1), nach der Gleichung von Sakiadis' und nach der empirischen Formel

$$\delta = 7,5 \left( \frac{\eta \cdot l \cdot R}{V} \right)^{1/3} \quad (2)$$

in der  $R$  den Fadenradius bedeutet, errechnet wurden.

Diesen Angaben ist zu entnehmen, daß man die beste Über-

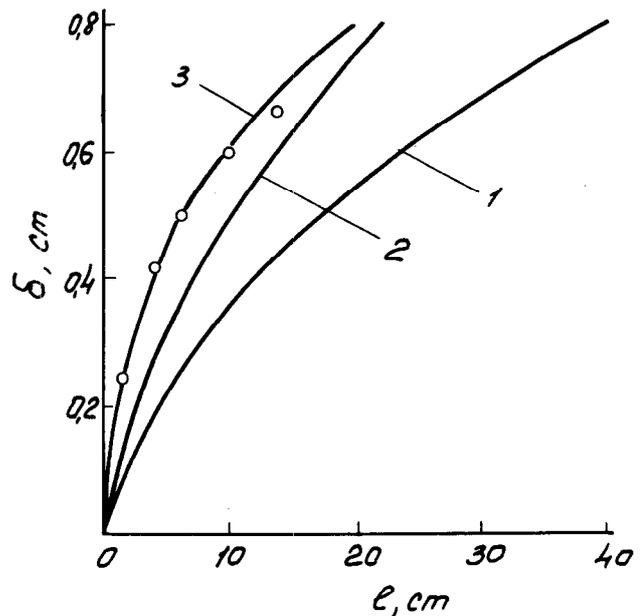


Abb. 4: Grenzschichtdicke  $\delta$  in Abhängigkeit vom Abstand von der Spinndüse: 1 - nach der Formel (1), 2 - nach der Sakiadis'schen Formel, 3 - nach der empirischen Formel (2); o - experimentell ermittelte Werte

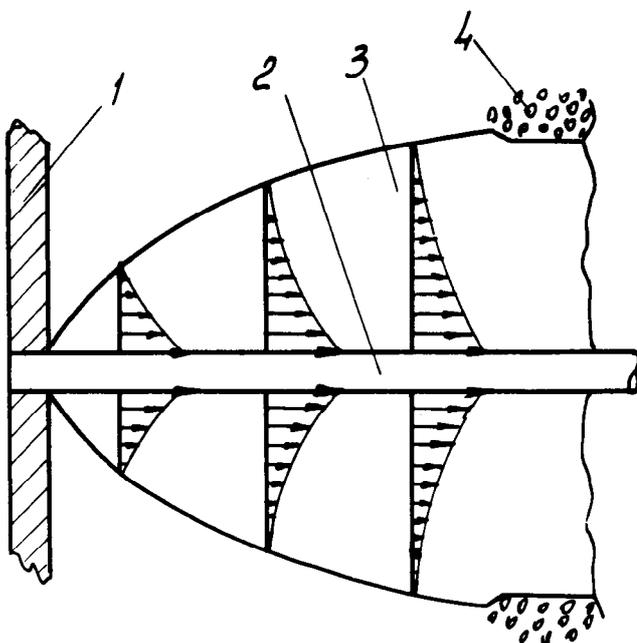


Abb. 3: Schematische Darstellung der Ausbildung der dynamischen Grenzschicht um den entstehenden Faden: 1 - Spinndüse, 2 - Faden, 3 - laminare Grenzschicht, 4 - turbulente Zwischenschicht

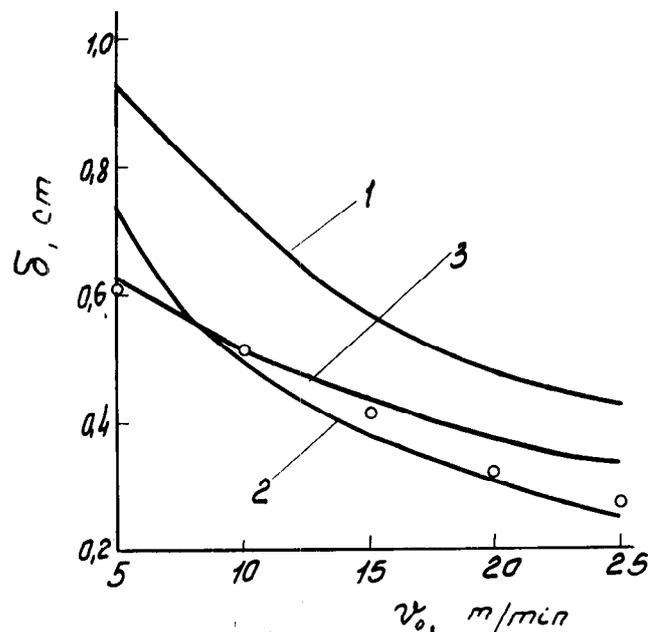


Abb. 5: Grenzschichtdicke  $\delta$  in Abhängigkeit von der Spinneschwindigkeit  $v_0$ : 1 - nach Formel (1), 2 - nach der Sakiadis'schen Formel, 3 - nach der empirischen Formel (2); o - experimentell ermittelte Werte

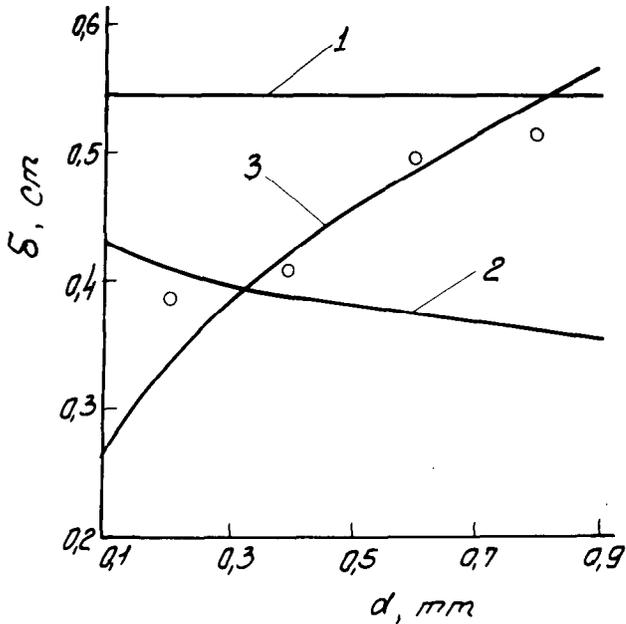


Abb. 6: Grenzschichtdicke  $\delta$  in Abhängigkeit vom Faden-durchmesser  $d$ : 1 – nach der Formel (1), 2 – nach der Sakiadis'schen Formel, 3 – nach der empirischen Formel (2); o – experimentell ermittelte Werte

einstimmung mit dem Experiment beim Berechnen nach der empirischen Formel (2) erzielt. Einen besonders großen Unterschied stellt man bei der Abhängigkeit der Grenzschichtdicke vom Fadendurchmesser fest, wo man nach der Sakiadis'schen Formel Ergebnisse erhält, die dem Experiment sogar widersprechen (Abb. 6).

Die Abbildung 7 zeigt das aufgrund experimenteller Werte ermittelte Schema, welches die beim Erspinnen eines Multifilaments in der Düsenähe herrschenden hydrodynamischen Zustände wiedergibt. Es bilden sich danach um die entstehenden Einzelfäden Grenzschichten, die in dem 0,02 – 0,15 mm entfernten Punkt B zusammenfließen. In diesem Punkt beträgt die Spinnbadgeschwindigkeit fast Null. In dem Maße wie sich der Faden fortbewegt, nimmt die Fließgeschwindigkeit des immobilen Spinnbades in den Innenbereichen zu und erreicht in einem Abstand von 8 – 12 mm etwa die Geschwindigkeit des Multifilaments. Im weiteren Verlauf erfahren Fäden, die sich im Inneren des Multifilaments befinden, keinen Widerstand mehr. Hingegen nimmt die Dicke der Grenzschichten auf der Außenseite der an der Peripherie des Multifilaments gelegenen Einzelfäden solange zu, bis die turbulente Zwischenschicht ausgebildet ist. Sodann bewegt sich der multifile Faden zusammen mit dem in Form von Grenzschichten mitgenommenen Spinnbad als ein Ganzes in Gestalt eines Zylinders, dessen Durchmesser etwa dem Durchmesser des perforierten Düsentails entspricht. Der hydrodynamische Reibungswiderstand entsteht an der Oberfläche dieses Zylinders. Dieser Widerstand kann beim Rohrspinnen verringert oder ganz beseitigt werden. Darin besteht die Hauptfunktion des in dem Zwischenraum zwischen dem multifilen Faden und der Spinnrohrwand im gleichen Sinn mit dem Faden fließenden Spinnbadstromes.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß man den entstehenden multifilen Faden mit dem in seinem Inneren immobilisierten Spinnbad strenggenommen nicht als einen Zylinder betrachten darf. Eine Vorstellung von den Besonderheiten des physikalischen Zustandes entstehender Multifilamente vermittelt der in der Abbildung 8 dargestellte Zusammenhang zwischen der mittleren Fließgeschwindigkeit des Spinnbades im Spinnrohr und der Spinnlochzahl der Düse. Die entsprechenden Versuche wurden bei gleichen hydrostatischen Drücken am Eintritt und Austritt des ho-

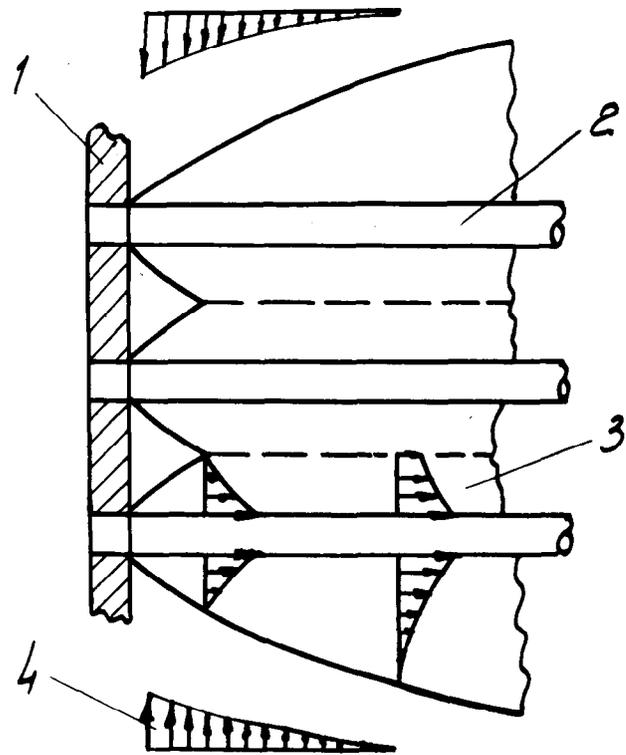


Abb. 7: Schematische Darstellung der Bildung der Grenzschichten und der Geschwindigkeitsprofile beim Erspinnen eines multifilen Fadens: 1 – Spinndüse, 2 – Filament, 3 – Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht, 4 – Geschwindigkeitsprofil der senkrechten Ströme, B – Punkt, in dem die Grenzschichten zusammenfließen

rizontalen Spinnrohrs durchgeführt. Der perforierte Teil der Spinndüse hatte einen Radius  $R_0$  von 5,2 mm, das Spinnrohr einen Radius  $R_1$  von 6 mm, die Geschwindigkeit des multifilen Fadens betrug 25 cm/s. Die Anzahl der Spinnöffnungen der Düse wurde von 12 bis 300 erhöht. Der

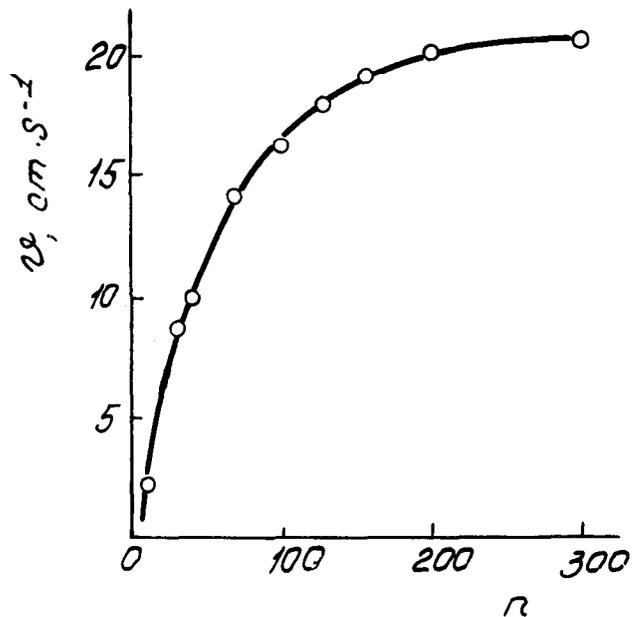


Abb. 8: Durchschnittliche Fließgeschwindigkeit des Spinnbades im Rohr  $V$  in Abhängigkeit von der Spinnlochzahl der Düse  $n$

Abbildung ist zu entnehmen, daß die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit des Spinnbades im Rohr beim Erhöhen der Spinnlochzahl bis 150 – 200 rasch ansteigt und sich dann asymptotisch einem Grenzwert nähert. Bei einer Lochzahl von 300 beträgt  $V_1$  20,5 cm/s. Nimmt man an, daß das Spinnbad im Spalt zwischen der Rohrwand und dem multifilen Faden mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 12,5 cm/s fließt, so beträgt die Fließgeschwindigkeit des im Inneren des Fadens befindlichen Bades 23 cm/s, also 92% der eigentlichen Fadengeschwindigkeit. Das gibt aber Anlaß dazu, den Faden und das in Form von Grenzschichten an ihn mechanisch gebundene Spinnbad als ein Ganzes anzusehen.

Fließt eine Flüssigkeit durch einen von zwei koaxialen Zylindern gebildeten Ringspalt mit dem Außenradius  $R_1$  und dem Innenradius  $R_0$ , so entsteht auf der Oberfläche des inneren Zylinders hydrodynamischer Reibungswiderstand, dessen Größe

$$F = 4 \pi \eta l \frac{V_0 - \alpha V}{\ln (R_0/R_1)^2} \quad (3)$$

beträgt<sup>2</sup>. In dieser Formel bedeuten  $F$  den hydrodynamischen Reibungswiderstand auf der Oberfläche des Innenzylinders (Faden),  $\eta$  die Zähigkeit,  $l$  die Länge des Rohres,  $V_0$  die Geschwindigkeit des Innenzylinders (Faden),  $V$  die mittlere Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Rohr,  $R_0$  und  $R_1$  die Radien des Innenzylinders (Faden) bzw. des Außenzylinders (Spinnrohr) und  $\alpha$  einen Parameter, dessen Größe durch die nachstehende Formel definiert wird:

$$\alpha = 2 \left[ 1 - (R_0/R_1)^2 + (R_0/R_1)^2 \ln (R_0/R_1)^2 \right] \quad (4)$$

Es können je nach Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten und der Zylinderradien drei verschiedene Fälle eintreten:

1. Bei  $V_0 > \alpha V$  ist  $F < 0$ , d. h., daß in diesem Fall auf den Faden eine seiner Bewegung entgegengerichtete Kraft einwirkt. Das dabei entstehende Geschwindigkeitsprofil zeigt die Abbildung 9a.
2. Bei  $V_0 < \alpha V$  ist  $F > 0$ . In diesem Fall wirkt auf den Faden eine Kraft, die mit seiner Bewegung gleichgerichtet ist und einen Düsenverzug bewirkt. Das entsprechende Geschwindigkeitsprofil zeigt die Abbildung 9b.
3. Bei  $V_0 = \alpha V$  ist  $F = 0$ , was soviel bedeutet, daß der Faden gar keinen Reibungswiderstand erfährt (Abb. 9c).

Das größte Interesse verdient der dritte Fall, weil man bei seiner Realisierung den hydrodynamischen Widerstand erheblich herabsetzen und die gestellten Aufgaben lösen

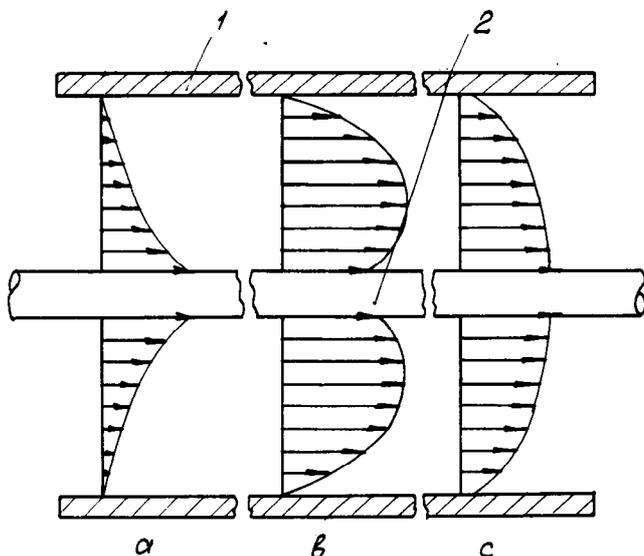


Abb. 9: Geschwindigkeitsprofile des Spinnbades im Spalt zwischen den Fäden (2) und dem Rohr (1): a)  $F > 0$ , b)  $F < 0$ , c)  $F = 0$

kann. Die Abbildung 10 zeigt die graphische Darstellung der Abhängigkeit, die zwischen dem Verhältnis der mittleren Fließgeschwindigkeit des Bades im Rohr zur Fadengeschwindigkeit ( $V/V_0$ , Ordinate) und dem Verhältnis der Radien des Fadens und des Rohres ( $R_0/R_1$ , Abszisse) besteht, wenn der hydrodynamische Widerstand Null beträgt. Es ist hier angenommen worden, daß der Radius des multifilen Fadens dem Radius des perforierten Düsentails gleich ist. Wenn die Spinnengeschwindigkeit, der Radius des perforierten Düsentails sowie des Spinnrohrs bekannt sind, kann man anhand des in Abbildung 10 gezeigten Diagramms den für das Sicherstellen des minimalen hydrodynamischen Widerstands erforderlichen Spinnbaddurchsatz ermitteln.

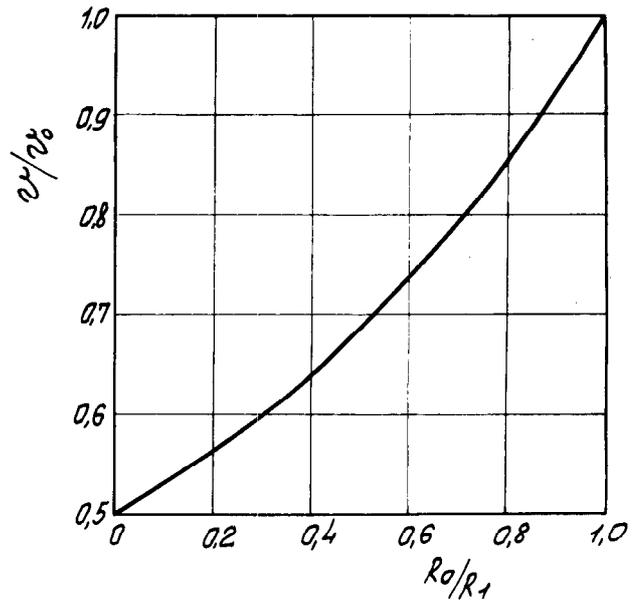


Abb. 10: Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis der mittleren Spinnbadgeschwindigkeit im Rohr ( $V$ ) zur Fadengeschwindigkeit ( $V_0$ ) und dem Verhältnis des Fadenradius ( $R$ ) zum Radius des Rohres ( $R_1$ ) bei optimalen Bedingungen ( $F = 0$ )

Es läßt sich beim Rohrspinnen der hydrodynamische Widerstand im Bereich des stabilisierten Fließens beseitigen. Den Widerstand jedoch, der aus der Beschleunigung des Bades resultiert, kann man nach diesem Verfahren nicht beeinflussen, weil das Geschwindigkeitsprofil um jeden Einzelfaden bereits in unmittelbarer Nähe der Spinndüse ausgebildet wird. Die Anteile der beiden Widerstandskomponenten lassen sich aus der Abhängigkeit des hydrodynamischen Widerstandes von der Weglänge, die der Faden im Bad zurücklegt, abschätzen (Abb. 11). Diese Abhängigkeit hat linearen Charakter. Die Gerade schneidet auf der Ordinate eine Strecke ab, die jener Kraft entspricht, die erforderlich ist, um das in Form von Grenzschichten mitgenommene Bad zu beschleunigen. Sie beträgt für einen Faden mit 16,7 tex bei einer Spinnengeschwindigkeit von 60 m/min etwa 1,0 bis 1,5 cN, was bei einer Länge der Spinnbadstrecke von 50 cm 20 – 25% des gesamten hydrodynamischen Widerstands ausmacht. Der gesamte hydrodynamische Widerstand kann näherungsweise nach der nachstehenden Formel errechnet werden:

$$F = CR^2_0 V^2 \rho \eta (l_0 + 3l), \quad (5)$$

in der  $C$  den Widerstandskoeffizienten und  $\rho$  die Dichte bedeuten.  $l_0$  ist ein Glied, dessen Wert 1 beträgt und der wegen der Normierung eingeführt wurde.

Im Unterschied zu früher zitierten Gleichungen<sup>3</sup> bietet diese Formel, dadurch daß in sie der Multiplikator  $(l_0 + 3l)$  eingeführt wurde, die Möglichkeit, jene Widerstandskomponente zu berücksichtigen, die bei der Entwicklung des Ge-

schwindigkeitsprofils auf die Beschleunigung des Bades in den Grenzschichten zurückzuführen ist.

Sehen wir uns einige Beispiele der Verwirklichung des Rohrspinnverfahrens bei der Produktion von Viskosefasern und -filamenten an.

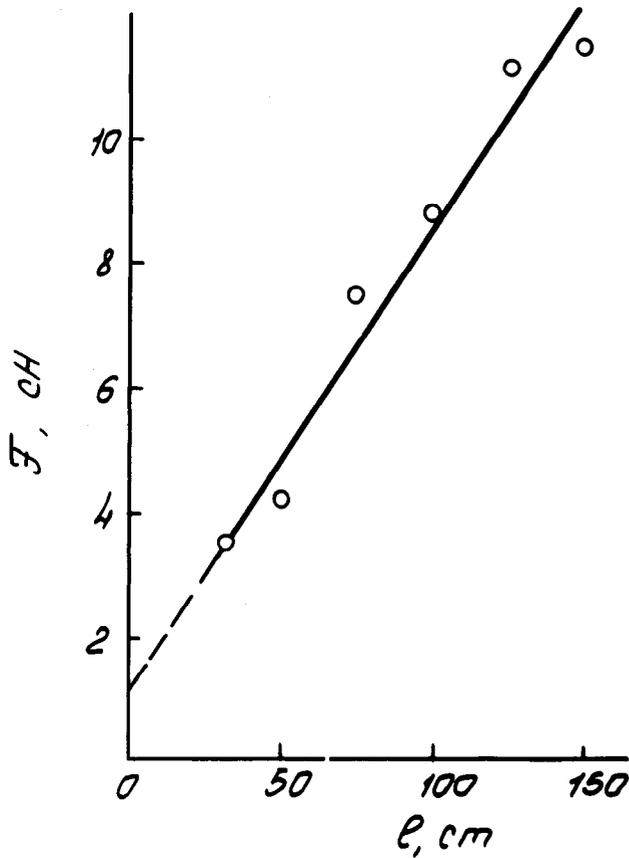


Abb. 11: Hydrodynamischer Widerstand F in Abhängigkeit von der Länge der Badstrecke

### Erhöhung der Spinnengeschwindigkeit

Wie aus der Gleichung (5) hervorgeht, nimmt der hydrodynamische Reibungswiderstand mit dem Quadrat der Erhöhung der Fadenabzugsgeschwindigkeit zu. Um den vollständigen Ablauf der Diffusionsprozesse sicherzustellen, erhöht man gleichzeitig mit der Spinnengeschwindigkeit auch die Länge der Badstrecke. Es wird beim Rohrspinnen der hydrodynamische Widerstand im Bereich der stabil gewordenen Bewegung beseitigt. Laut Formel (5) ist er dem Widerstand bei  $3l = 0$  äquivalent, d.h., daß der gesamte hydrodynamische Widerstand dabei 4- bis 5mal kleiner wird.

### Verlängerung der Badstrecke

Die Badstrecke muß bei der Herstellung von Hochmodulfasern und technischen Multifilamenten 60 bis 120 cm lang sein. Deshalb ist die Anwendung des Rohrspinnverfahrens hier nicht nur wegen der Verringerung des hydrodynamischen Widerstands, sondern auch deshalb zweckmäßig, weil dabei das Auseinanderschweben des Multifilaments zu Einzelfäden verhindert wird. Der hydrodynamische Widerstand, den die Randfäden des Multifilaments erfahren, ist nämlich nicht symmetrisch. Auf der Innenseite, wo das Zusammenfließen der Grenzschichten erfolgt, ist er kleiner als auf der Außenseite,  $f_i < f_s$  (Abb. 12). Dies hat zur Folge, daß die Fäden von ihrer Bahn abgelenkt werden. Verstärkt wird die Ablenkung noch durch den Stirnwider-

stand T. Im Endergebnis wird der multifile Faden zu einem Kegel auseinandergeschwemmt, wodurch der Widerstand stark ansteigt und die Einzelfäden reißen.

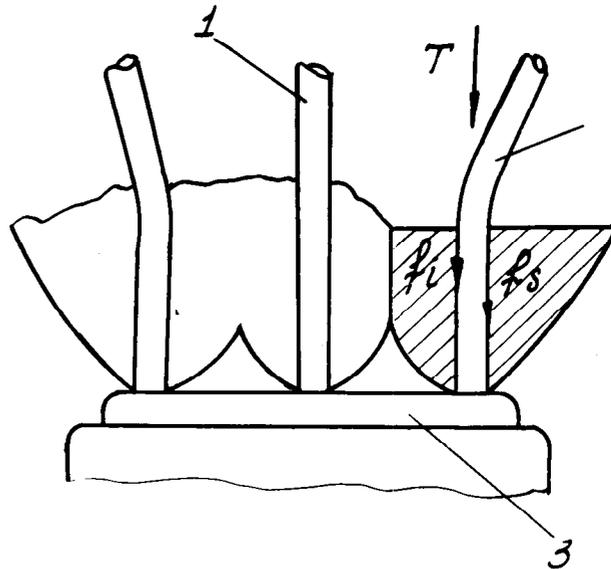


Abb. 12: Auseinanderschweben des Multifilaments infolge der Bildung asymmetrischer Grenzschichten an den Randfäden: 1 - innerer Faden, 2 - Randfäden, 3 - Spinndüse

### Erhöhen der Spinnlochzahl

Da Hochmodulfasern bei geringerer Spinnengeschwindigkeit ersponnen werden, verwendet man bei ihrer Produktion Spinndüsen mit größerer Anzahl von Spinnöffnungen, die 50.000 bis 100.000 beträgt. Es stellt sich nun bei Verwendung solcher Spinndüsen die Aufgabe, das Eindringen des bereits verbrauchten, verdünnten Spinnbades in die Fadenbildungszone zu verhindern. Um das zu erreichen, muß man zu der Spinndüse soviel Frischbad zuführen, als Spinnbad in Form von Grenzschichten aus der Fadenbildungszone abgeführt wird. Diese Spinnbadmenge kann annähernd nach der Formel

$$Q = S \cdot V \tag{6}$$

ermittelt werden, in der Q die Menge des der Spinndüsenzone zuzuführenden Spinnbades, S der perforierte Teil der Spinndüsenfläche und V die Fadenabzugsgeschwindigkeit sind.

### Lokalisierung der Gasabscheidung

Etwa 70 bis 80% der bei der Fadenbildung entstehenden Nebenprodukte ( $Na_2S$ ,  $Na_2CS$ ,  $Na_2S_2O_3$ ) diffundieren in das Spinnbad, wo sie unter Bildung schädlicher Gase zersetzt werden, die in die Arbeitsräume gelangen. Beim Rohrspinnen, insbesondere nach der Variante mit Vertikalrohren, ist es möglich, die Spinnbadoberfläche in der Arbeitszone zu verkleinern und das an Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff angereicherte Spinnbad in die Säurestation zu leiten, wo es in abgedichteten Behältern entgast wird. Es lassen sich auf diese Weise bis zu 70% des beim Xanthogenieren eingesetzten Schwefelkohlenstoffs regenerieren.

### Mechanisierung des Anspinnprozesses

Die Konstruktion einer Rohrspinnstelle mit pneumatischer Hebevorrichtung und Abdichtung des Spinnrohres bietet günstige Voraussetzungen, um das Auswechseln von Spinndüsenpackungen und das Neuanspinnen zu mechanisieren.

In der Produktion sind sowohl Horizontal- als auch Vertikalspinnrohranlagen stark verbreitet. Horizontalspinnrohranlagen sind einfach konstruiert, da man die einzelnen Spinnrohre nicht abdichten muß. Weiters benötigen diese Anlagen keine getrennte Spinnbadzufuhr und -regelung und haben geringe Höhe. Es haften ihnen aber auch einige Nachteile an, die einer breiten Anwendung hinderlich sind. Der hydrostatische Druck beträgt bei horizontaler Anordnung der Spinnrohre nicht mehr als 3 – 5 cm. Bei einem relativ großen Düsendurchmesser von 6 – 12 cm werden Fäden, die aus dem oberen bzw. unteren Teil der Düse austreten, unter verschiedenen Bedingungen ersponnen. Außerdem bildet sich, weil ja das Spinnbad in Form von Grenzschichten abgeführt wird, in unmittelbarer Nähe der Düse eine Zone geringeren Drucks aus, zu der das Spinnbad zuströmt. Die Spinnbadströme werden von den Einzelfilamenten und von der Düsenoberfläche am Fließen behindert, so daß zusätzlicher hydrodynamischer Widerstand entsteht. Beim Vertikalspinnen wird dieser Widerstand durch zusätzlichen Druck überwunden, der der Höhe des Rohres von 0,9 – 1,5 m entspricht. Beim Horizontalspinnen ist der zusätzliche Druck gleich der Eintauchtiefe des Rohres, die höchstens 3 – 5 cm ausmacht, so daß das Zufließen des Spinnbads zu der Spinndüse erschwert wird.

Die vertikalen Spinnrohranordnungen haben gegenüber den Anordnungen mit horizontalen Rohren auch noch den Vorteil, daß sich bei ihnen die Lokalisierung der Abscheidung schädlicher Gase, die Mechanisierung des Düsenwechsels und die Erhöhung der Düsenlochzahl leichter verwirklichen lassen.

Die Abbildung 13 zeigt die schematische Darstellung eines horizontalen Spinnrohrs, das bei der Herstellung von Viskosefilamenten Anwendung findet<sup>4</sup>. Die koaxiale Anordnung der Düse und des Spinnrohrs, die für die Stabilität des Spinnprozesses von entscheidender Bedeutung ist, wird mit Hilfe der Zentrierhalterung (3) und der Stellschraube (2) erreicht. Die Spinnstutzenhalterung (1) mit dem schwenkbaren gebogenen Rohr (6), an dessen Ende die Düse (5) befestigt ist, ist an der Wand des Spinnbadtroges montiert. Das Spinnrohr hat eine Länge von 0,9 – 1,2 m und gewährleistet die Produktion von hochfesten technischen Filamenten bei einer Spinnengeschwindigkeit von 45 – 50 m/min.

In der Abbildung 14 ist eine vertikale Spinnrohranordnung

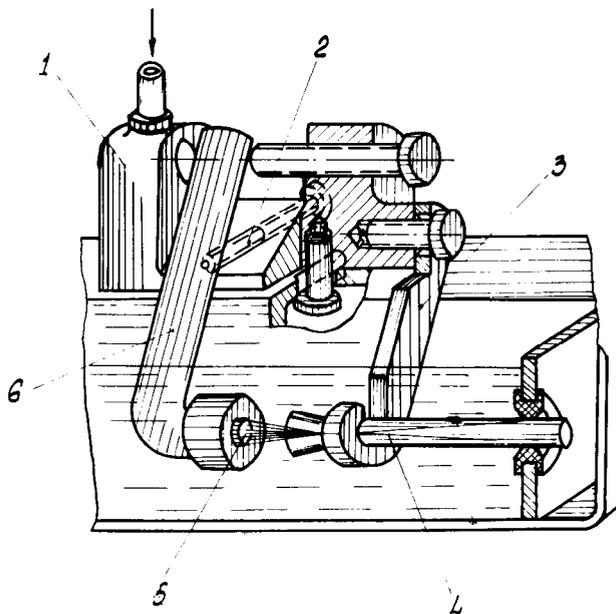


Abb. 13: Spinnstelle mit horizontalem Spinnrohr: 1 – Spinnstutzenhalterung, 2 – Stellschraube, 3 – Zentrierhalterung, 4 – Spinnrohr, 5 – Spinndüse, 6 – Spinnstutzen

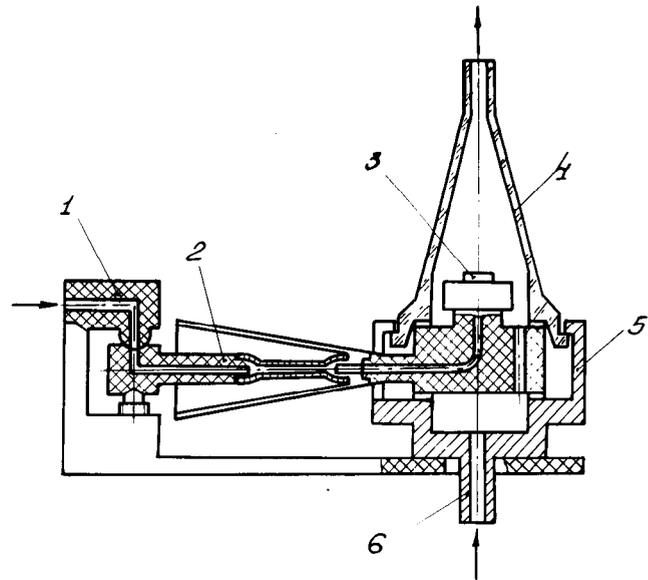


Abb. 14: Spinnstelle mit vertikalem Spinnrohr: 1 – Spinnstutzenhalterung, 2 – Spinnstutzen, 3 – Spinndüse, 4 – Gehäuse, 5 – Einsatzstück, 6 – Spinnbadstutzen

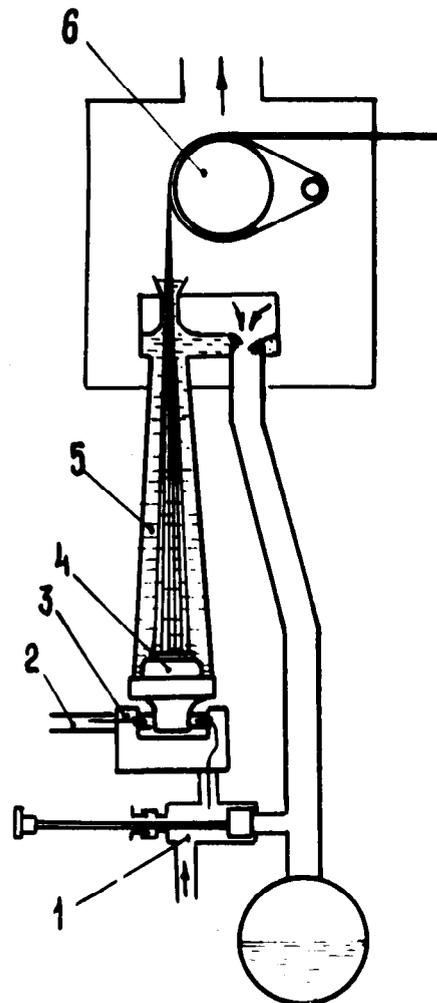


Abb. 15: Spinnstelle mit vertikalem Spinnrohr für die Herstellung von Hochmodulfasern: 1 – Dreiweghahn für die Spinnbadzufuhr, 2 – Viskosestutzen, 3 – Ständer, 4 – Kombinationsspinndüse, 5 – Spinnrohr, 6 – Gallette

gezeigt, die ebenfalls für die Herstellung von technischen Filamenten verwendet wird<sup>5</sup>. Die vom Ständer (1) kommende Viskose gelangt durch das halbsteife Rohr (2) zu der Spinnöse (3). Das Spinnbad wird über den Stutzen (6) zugeleitet. Die Fadenbildungszone wird durch die Bajonettverbindung zwischen dem Gehäuse (4) und dem Einsatzstück (5) abgedichtet.

Für die Produktion von Viskosehochmodulfasern hatte man eine Vertikalrohr-Spinneinheit mit 45.000 bis 55.000 Spinnöffnungen entwickelt<sup>6</sup>. Die Gesamtansicht dieser Spinneinheit zeigt die Abbildung 15. Die Viskose wird vom Verteilerrohr mittels der Zahnradpumpe über den Stutzen (2) und das Gestell (3) der im Spinnrohr (5) befindlichen Kombinationsspinnöse (4) zugeleitet. Dem Spinnrohr führt man vom Verteilerrohr über einen Dreiweghahn (1) auch das Spinnbad zu. Das entstehende Spinnbändchen wird von der Spinnplatte (6) abgezogen. Die Anwendung solcher Spinneinheiten macht es möglich, die Gasbelastung der Arbeitszone wesentlich zu verringern, die Festigkeit der Fasern dank der Verlängerung der Badstrecke zu erhöhen und Kombinationsdüsen mit großer Anzahl von Spinnöffnungen einzusetzen.

Man stellt nach dem Naßspinnverfahren etwa 40% aller Chemiefasern, darunter 3,2 – 3,5 Millionen jato Viskosefasern, her. Bedenkt man die hohen Hygienekennwerte dieser Fasern, die gesicherte Rohstoffbasis und die demographischen Trends, so kann man mit Sicherheit ihre zunehmende Bedeutung für die Textilwirtschaft voraussagen. In diesem Zusammenhang kommt den Anstrengungen, die Konstrukteure und Verfahrenstechniker bei der Entwicklung hochleistungsfähiger automatisierter Anlagen unternehmen, immer größere Bedeutung zu. Von besonderer Wichtigkeit ist dies für die Viskosefaserindustrie, in der schädliche gasförmige Produkte entstehen. Es ist unbedingt notwendig, die Aufenthaltsdauer des Bedienungspersonals im Bereich der Spinnmaschinen zu verkürzen. Eine hinreichend realistische Chance, dieses Ziel zu erreichen, liegt darin, Rohrspinneinheiten zu schaffen, bei denen der Düsenwechsel und das Anspinnen mechanisiert sind.

## Literatur:

- 1) Sakiadis, D.C., A.I. Ch. E. Journal, V 7, Nr. 3, 467 – 470 (1961)
- 2) Perepelkin, K.E., Danilin, G.A., Sorokin, E.Ya., Serkov, A.T.; Sammelband „Teoria Formovania Khim. Volokon“, Verlag Chimija, Moskau, 129 – 147 (1975)
- 3) Elsaesser, V.; Kolloid Z.; Bd. 111, 174 – 180 (1948); Bd. 112, 120 – 126 (1949); Bd. 113, 37 – 41 (1949)
- 4) SU Urheberschein 229 723, 12. 08. 1968
- 5) SU Urheberschein 539 992, 25. 12. 1976
- 6) Czech. 171 024, Kl. DOI/D, 1974

## Diskussion

**Lenz:** Ich möchte Ihnen für diese theoretisch sehr gut fundierte Arbeit über das Strömungsverhalten im Spinnbad danken. Das Rohr hat offensichtlich vier verschiedene Funktionen: die Erhöhung der Spinnungsgeschwindigkeit, die Verlängerung der Badstrecke, ohne daß sich Fasern selbständig machen, ferner verhindert es, daß verbrauchtes Spinnbad an der Düse zufließt, und ermöglicht schließlich eine konzentrierte Erfassung der Zersetzungsgase. Man wollte ja vorerst beim Filamentspinnen den zarten Faden nur schützen, damit keine Beschädigung beim schnellen Spinnen eintritt, und sieht nun, was da alles mit im Spiel ist.

**Treiber:** Bis zu welcher Lochzahl sind Sie bisher bei Ihren Viellochdüsen gekommen?

**Gribanenkow:** In unserem Betrieb fahren wir zur Zeit mit einer Lochzahl von 45.000, und in Sibirien haben wir eine Versuchsanlage mit einer Lochzahl von 30.000 in Betrieb genommen.

**Simacek:** Kann man bei der horizontalen Anordnung des Rohres eine Ansammlung von Luftblasen beobachten oder werden die Luftblasen durch die Strömungsgeschwindigkeit herausgetrieben?

**Gribanenkow:** Ja, Sie haben recht, die Luftblasen werden mit dem strömenden Medium herausgetrieben.

**Simacek:** Haben Sie sich auch über eine andere Position des Rohres Gedanken gemacht, d.h. Anordnung unter einem bestimmten Neigungswinkel?

**Gribanenkow:** Nein, solche Versuche haben wir nicht gemacht.

**Möbius:** Haben Sie Werte über spezifische Abluftmengen pro Tonne versponnener Viskose? Das ist ein entscheidender Punkt für die Abgasaufarbeitung?

**Gribanenkow:** Zur Zeit befindet sich die Anlage, die mit tschechoslowakischen Experten erarbeitet worden ist, erst im Stadium der Inbetriebnahme. Praktische Daten aus dem Betrieb liegen uns daher noch nicht vor.

**Lenz:** Beim Cordspinnen ist das Rohr immer zylindrisch, beim vertikalen Spinnen dagegen ist es konisch geformt. Dadurch müßte eigentlich das Spinnbad beschleunigt werden, wenn es durch das Rohr fließt, während die Viskosefasern schrumpfen. Sie werden ja doppelt so schnell ausgespritzt als sie abgezogen werden. Es ist also eine Geschwindigkeitsdifferenz vorhanden, da das Spinnbad oben schneller fließen wird als die Fäden, die aus der Düse austreten. Kann das nicht doch wieder zu Problemen führen, d.h. zu Beschädigungen dieser sehr wenig regenerierten und empfindlichen Fasern?

**Gribanenkow:** Im Prinzip ja, aber die Fasern werden unmittelbar nach dem Austritt aus der Spinnöse regeneriert und haben bereits genügend hohe Festigkeit.

**Lenz:** Man könnte ja umso höher verstrecken und dadurch die Festigkeit umso höher treiben, je geringer die Regenerierung ist, d.h., daß eine Verlängerung des Spinnbades – bei Modalfasern nicht unbedingt – als ein Mittel zum Erhöhen der Festigkeiten anzusehen wäre. Beim Cord vertritt man aber die Meinung, daß man nur koagulieren und nach Möglichkeit wenig regenerieren soll, damit dann im Streckbad die Festigkeit voll entwickelt werden kann.

**Gribanenkow:** Die Streckung erfolgt außerhalb des Spinnbades.

**Lenz:** Das würde ja auch darauf hindeuten, daß die Faser doch nicht sehr stark regeneriert ist. Aber ich nehme an, sie wird regeneriert sein, weil sie ja von einer Einsparung bis zu 70% des CS<sub>2</sub> gesprochen haben und der Schwefelkohlenstoff eher im Streckteil als im Spinnenteil entsteht. Im Spinnenteil überwiegt der Schwefelwasserstoff. Wenn Sie aber schon so viel Schwefelkohlenstoff im Spinnenteil zurückerhalten, dann kann im Streckteil nicht mehr so viel passieren.

**Gribanenkow:** Das war falsch verstanden. Ich habe 70% für den gesamten Betrieb gemeint. Im Spinnbad werden nur 20 bis 30% des Schwefelkohlenstoffes frei.

**Lenz:** Das ist eben der große Vorteil des Spinnrohres. Haben Sie eine Festigkeitserhöhung bei der Verwendung des Spinnrohres registriert?

**Gribanenkow:** Eigentlich keine besonders große.

**Meier:** Ich glaube eher, daß Sie eine höhere Dehnung erhalten, die Sie bei der Verstreckung, wenn Sie wollen, wieder in Festigkeit umsetzen können, sofern danach gefragt wird. Die Faser wird dadurch allerdings etwas spröder. Ich glaube, die Festigkeiten bei Modalfasern sind heute für den täglichen Gebrauch groß genug.

**Lenz:** Siblon hat 33 cN/tex und liegt somit gerade im Normalfeld.

**Möbius:** Ich hätte noch eine Frage hinsichtlich der Gleichmäßigkeit. Durch den Einsatz des Spinnrohres kann ja kein verbrauchtes Spinnbad mehr an den frisch extrudierten Faden. Die Koagulation müßte also gleichmäßiger sein. Hat

man die Einzelfilamente über den Düsenquerschnitt untersucht, ob hier Festigkeit und Dehnung gleichmäßiger als beim konventionellen Spinnen sind?

**Gribanenkov:** Solche Versuche haben wir noch nicht durchgeführt.



**TRIVIA**

**AUSTRIA FASERWERKE Gesellschaft m.b.H.  
A-4860 Lenzing**

Herstellung und Vertrieb von Polyester-Stapelfasern sowie -Konverterkabeln und -Konverterzügen

## Die automatische Reifebestimmung beim Viskosespinnpriozess

M. E. Schwab, Dr. R. Kloss, Enka tecnica, Enka AG, Heinsberg, Bundesrepublik Deutschland

Eine entscheidende Größe für die Spinnbarkeit der Viskose ist deren Reife. Über die laufende Kontrolle der Reife der noch frischen Viskose besteht die Möglichkeit durch entsprechende Steuerung des Nachreifeprozesses die gewünschte Spinnreife zu erreichen, die für eine gute gleichbleibende Garnqualität notwendig ist. Der meist angewandte manuelle Labortest der Reifebestimmung nach Hottenroth ist jedoch für eine optimale Prozeßsteuerung zu ungenau, weil der Koagulationspunkt visuell nicht hinreichend exakt festzustellen ist, so daß von verschiedenen Personen durchgeführte Bestimmungen relativ stark voneinander abweichende Werte ergeben.

Vorgestellt wird das Reifetestgerät Comat, das, angeschlossen an die Viskoseleitung des Spinnbetriebes, automatisch und fortlaufend die Viskosereife in Grad Hottenroth bestimmt. Das Meßprinzip lehnt sich an die Labormethode nach Hottenroth an. Über Dosierpumpen werden konstante Ströme von Viskose und Reifebeschleuniger vermischt und durch eine Kapillare gepumpt. Mit zunehmender Reife der Viskose steigt die Viskosität des Gemisches aus Viskose und Reifebeschleuniger entsprechend an, was als Druckabfall an der durchströmten Kapillare gemessen und registriert wird. Die Auflösung und Reproduzierbarkeit des Gerätes ist besser als 0,05 Grad Hottenroth und damit etwa 10mal genauer als der Labortest. Durch den betriebsmäßigen Einsatz von zwei Reifetestgeräten Comat zur fortlaufenden Messung der Spinnreife und der Reife der frischen Viskose erhält man optimale Möglichkeiten zur Prozeß- und Qualitätsüberwachung sowie auch zur automatischen Prozeßsteuerung.

Viscose ripeness is a decisive factor for its spinnability. Via constant ripeness control of the fresh viscose it is possible to achieve the spinning ripeness desired by adequate control of the ultimate ripening process which is required for favourable constant yarn quality. The manual laboratory test of assessment

the coagulation point cannot be assessed visually to a sufficient degree so that assessments carried out by different persons result in values with considerable deviations.

The Comat ripening test device is presented which, connected to the viscose line of the spinning department, determines automatically and constantly the viscose ripeness in Hottenroth degrees. The measuring principle is based on the laboratory method according to Hottenroth. Constant flows of viscose and ripeness accelerators are mixed via dosing pumps and pumped through a capillary tube. With increasing viscose ripeness the viscosity of the mix consisting of viscose and ripeness accelerator is also increased, which is measured of the flow capillary tube and registered as pressure loss. Dissolving and reproducing properties of the device are better than 0,05 degrees Hottenroth and, thus, accuracy is 10-fold as compared with the laboratory test. Due to operational use of Comat ripeness testing devices for constant measurement of spinning ripeness and the ripeness of fresh viscose we are provided with optimum possibilities for process and quality supervision as well as for automatic process control.

### 1. Einleitung

Bei der Viskoseherstellung ist eine Reihe von Betriebskontrollen notwendig, um für den Spinnprozeß eine Viskose

mit der erforderlichen Spinnbarkeit zu erhalten, was schließlich eine gleichbleibend gute Garnqualität gewährleisten soll. Eine entscheidende Größe ist hierbei die Viskosereife. Ihre Bestimmung erfolgt bisher in den meisten Fällen manuell im Labor und liefert im allgemeinen nicht ausreichend genaue Meßwerte, um den gestiegenen Forderungen an die Produktqualität gerecht zu werden. Ein störungsfreier Spinnverlauf erfordert heute eine apparative Reifebestimmung mit guter Meßgenauigkeit. Vorgestellt wird hierfür das Reifetestgerät Comat, das die Viskosereife fortlaufend automatisch mißt und damit optimale Möglichkeiten zur Prozeß- und Qualitätsüberwachung sowie auch zur automatischen Prozeßsteuerung bietet.

### 2. Herstellung von Viskose

Die allgemein bekannten Prozeßschritte zur Herstellung von Viskose sind nachfolgend skizziert (Abb. 1).

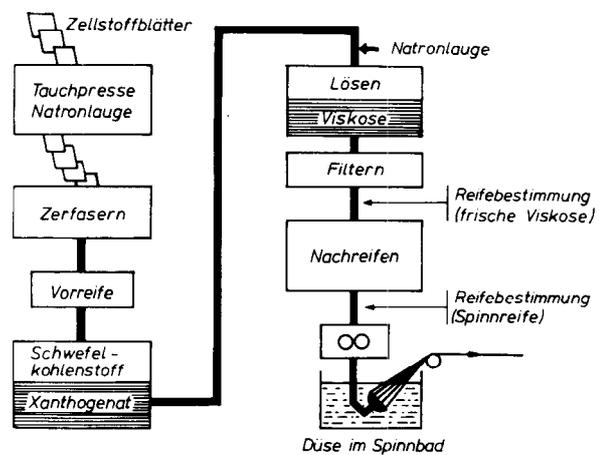


Abb. 1: Prozeßschritte bei der Viskoseherstellung

Cellulose ist der Grundstoff für die Herstellung der Viskose. Zellstoffbogen werden in Natronlauge getaucht und anschließend zerfasert. Diese Natroncellulose wird dann zur sogenannten Vorreife für eine bestimmte Zeit bei einer exakt eingehaltenen Temperatur gelagert. Dabei werden

le sind, umso niedriger ist die Viskosität. Anschließend entsteht durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff aus der Natroncellulose das Xanthogenat. Mit verdünnter Natronlauge gelöst, verwandelt es sich zu einer sirupartigen fadenziehenden Spinnlösung, der Viskose. Nach dem Filtern, Entlüften und einer definierten Nachreifung wird sie, durch Spinnpumpen genau dosiert, den Spinndüsen zugeführt und durch die feinen Düsenlöcher in ein saurehaltiges Bad gepreßt. Die austretenden Viskosestrahlen koagulieren im Bad zu festen Fäden. Beim kontinuierlichen Spinnprozeß werden sie zu einer Fadenschar zusammengefaßt, gewaschen, entschwefelt, gebleicht, geschlichtet, getrocknet und schließlich einzeln aufgespult.

### 3. Einfluß der Viskosereife auf Spinnverlauf und Garnqualität

Die frisch hergestellte Viskose, die den Löser verläßt, ist unter normalen Bedingungen nicht spinnbar. Sie muß vielmehr einen Reifeprozess durchlaufen. Der Reifegrad hängt von dem vorgesehenen Spinnverfahren sowie der angestrebten Beschaffenheit der zu erzeugenden Faser ab. Für die Herstellung von normalem Textilfilamentgarn sowie normaler Stapelfaser kommt eine verhältnismäßig weitgehende Reife in Betracht, während Superkord nur eine schwache Reife der Viskose voraussetzt.

Im allgemeinen gelten zwischen dem Reifegrad und den Ei-

genschaften der Viskose folgende Zusammenhänge:

Mit zunehmender Reife:

- steigt Neigung zur Koagulation,
- steigt Fadenziehvermögen,
- zunehmend gelappte Fadenquerschnitte,
- abnehmende Manteldicke.

Reife zu hoch:

- gestörte Fadenbildung (Spinnhäkchen, Abreißer),
- Milchigkeit der Fäden.

Mit zunehmender Reife steigt das Fadenziehvermögen, was im wesentlichen durch die ansteigende Viskosität bedingt ist. Bei einer zu weitgehend gereiften Viskose kommt es aber zu Störungen bei der Fadenbildung im säurehaltigen Spinnbad und damit beispielsweise zur Entstehung der qualitätsmindernden sog. Spinnhäkchen. Im Extremfall reißt der Faden ab. Eine zu hohe Reife kann auch zur Milchigkeit der Fäden führen. Ferner weichen mit zunehmender Viskosereife die Fadenquerschnitte immer weiter von der Kreisform ab und zeigen verstärkte Lappung durch Einschrumpfungen. Dagegen steigt mit abnehmender Reife die Manteldicke der Faser an, wodurch sich eine höhere Reißfestigkeit ergibt. Die Manteldicke beeinflusst u. a. die Anfärbung des Fadens.

Im allgemeinen strebt man bei Textilviskose aus Qualitätsgründen für den Faden eine relativ hohe Spinnreife an. Der Spinnprozeß wird sehr nahe am kritischen Punkt der oben genannten Fadenbildungsstörungen geführt, was jedoch nur durch das Einhalten einer genau definierten gleichbleibenden Viskosereife möglich ist.

#### 4. Prüfmethode für Viskose

Für die Kontrolle der Viskose wird eine Reihe von Betriebsanalysen durchgeführt, die für die Beurteilung der Spinnbarkeit der Viskose von entscheidender Bedeutung sind.

- Reife nach Hottenroth (Grad Ho),
- Gamma-Wert (Anzahl Mole  $CS_2$  auf 100 Mole  $C_6H_{10}O_5$ ),
- Viskosität (Kugelfallsekunden),
- Cellulosegehalt,
- Alkaligehalt.

Neben der Viskosereife bestimmt man u. a. den Gamma-Wert, die Viskosität sowie den Cellulose- und den Alkaligehalt.

Während die Hottenroth-Zahl die kolloidalchemische Reife und damit die Neigung der Viskose zur Koagulation angibt, charakterisiert der Gamma-Wert die chemische Reife, d. h. den Alterungszustand der Viskose durch den fortschreitenden Zerfall des Xanthogenates zu Cellulose. Von wesentlicher Bedeutung für die Spinnbarkeit der Viskose sowie für die textilen Eigenschaften des Garnes ist die Viskosität, deren Bestimmung beispielsweise intermittierend mit dem Kugelfallviskosimeter oder aber auch mit einem im Viskosefluß kontinuierlich arbeitenden Gerät erfolgt.

#### 5. Bestimmung der Viskosereife

##### Definition der Hottenroth-Reife

Die manuelle Bestimmung des Reifegrades nach Hottenroth ist, wie folgt, festgelegt (Tab. 1). In einem Glasbecher werden 20 g Viskose mit 30 ml destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend setzt man aus einer Bürette unter ständigem Rühren eine 10 gew.%ige Lösung von Ammoniumchlorid zu, bis die Viskose zu koagulieren beginnt. Dieser Zustand ist erreicht, wenn die Viskose innerhalb von 20 Sekunden nicht mehr vom Glasstab abtropft. Die Menge Ammoniumchloridlösung in ml, die bei der Titration verbraucht wird, charakterisiert den Reifegrad. Er wird als Grad Hottenroth (Ho) angegeben. Da beim Fortschreiten des Reifeprozesses der Viskose die Bereitschaft zur Koagulation zunimmt, erfordert eine steigende Reife immer weniger Ammoniumchloridlösung bei der Titration.

Tabelle 1: Reifebestimmung nach Hottenroth

##### ARBEITSSCHRITTE BEIM TEST

- 20 g VISKOSE-PROBE
- VERDÜNNEN MIT 30 ml  $H_2O$
- ZUGABE VON 10 GEW.-%IGER  $NH_4CL$ -LÖSUNG BIS VISKOSE ZU KOAGULIEREN BEGINNT INNERHALB 20 SEKUNDEN

##### DEFINITION:

ANZAHL GRAD HOTTENROTH  $\hat{=}$  ANZAHL ml  $NH_4CL$ -LÖSUNG FÜR DIE TITRATION

##### SKALENUMFANG (FÜR TEXTILVISKOSE)

UNREIF	20	GRAD HO
REIF	10	GRAD HO
ÜBERREIF	5	GRAD HO

Man erhält für unreife Viskose große Hottenroth-Werte, die im Bereich von 15 bis 20 Grad Ho liegen. Als Spinnreife werden bei normaler Textilviskose ca. 10 Grad Ho angestrebt. Viskose mit weniger als 7 Grad Ho ist überreif.

#### Apparative Methoden zur Reifebestimmung

Der manuelle Labortest nach Hottenroth (Abb. 2) ist für eine optimale Prozeßführung bei der Viskoseherstellung zu ungenau, weil der Koagulationspunkt visuell nicht hinreichend exakt festzustellen ist, so daß von verschiedenen Personen durchgeführte Bestimmungen relativ stark voneinander abweichende Werte ergeben. Es sind verschiedene Methoden bekannt, den Koagulationspunkt durch eine Messung der Viskosität während der Ammoniumchloridzugabe genauer zu definieren (Tab. 2). Diese diskontinuierlich arbeitenden Verfahren haben sich jedoch nicht durchgesetzt, weil die Viskositätsmessung eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, während der die Viskose weiter reift.



Abb. 2: Manuelle Reifebestimmung

Enka tecnica hat deshalb das Reifetestgerät Comat (continuous maturity testing instrument) als kontinuierlich arbeitendes Testgerät entwickelt. Bei dem Comat-Reifetest

**Tabelle 2: Apparative Methoden zur Reifebestimmung**

- METHODE VON MUKOYAMA (1927) UND GERNERT (1941):  
BESTIMMUNG DES KOAGULATIONS-PUNKTES  
BEIM TEST NACH HOTTENROTH MITTELS  
VISKOSIMETER (LABOR-TEST)
  
- METHODE VON BARKER, CHARLES UND PARTRIDGE:  
KONSTANTER ZULAUF VON VISKOSE  
UND CHLORAMMONLÖSUNG IN EINEN  
RÜHRER; ANSCHLIESSEND DURCHLAUF  
EINES REGISTRIERENDEN  
BRABENDER-VISKOSIMETERS.  
KOAGULATIONS-PUNKT ERKENNBAR ALS  
SPRUNG IM DIAGRAMM (LABOR-TEST)
  
- METHODE VON ENKA TECNICA: "COMAT"  
(KONTINUIERLICH ARBEITENDES BETRIEBSMESS-  
GERÄT)

wird nicht unmittelbar der Koagulationspunkt bestimmt, sondern die Viskosität des Gemisches aus Viskose und Ammoniumchloridlösung gemessen, das mit konstanter Durchlaufzeit durch das Gerät gefördert wird.

**6. Reifetester Comat**

**Meßprinzip**

Die Abbildung 3 zeigt schematisch das angewandte Meßprinzip des Reifetesters Comat. Durch Zahnradpumpen werden konstante Ströme von Viskose und Ammoniumchloridlösung in einer Mischkammer zusammengeführt, wobei sich ein dem Reifegrad entsprechendes Koagulat bildet. Dieses wird anschließend mit konstantem Strom durch eine Meßkapillare gedrückt. Mit zunehmender Reife der Viskose steigt die Viskosität des Koagulates an und erhöht den Vordruck in der Mischkammer. Der Druck dient als Maß für die Reife und wird in Grad Hottenroth angegeben.

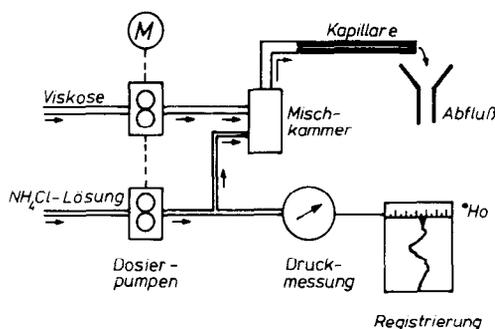


Abb. 3: Meßprinzip des Comat

**Arbeitsweise und technische Ausführung**

Die Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktion des Reifetesters Comat. In Abwandlung des Grundprinzips des Gerätes, wie es in Abbildung 3 dargestellt ist, wird zur Förderung der Ammoniumchloridlösung Paraffinöl als Zwischenmedium verwendet. Dadurch kommen weder die Zahnradpumpe noch die Membran des Druckmeßumformers mit der Ammoniumchloridlösung in direkte Berührung, was sich günstig auf die Korrosionsbelastung und den Wartungsaufwand des Gerätes auswirkt.

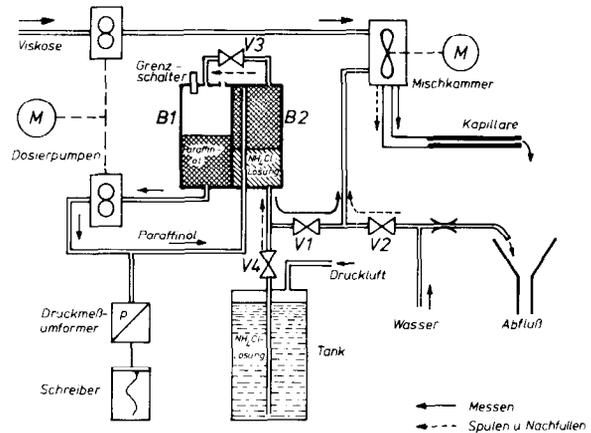


Abb. 4: Schematischer Aufbau und Arbeitsweise des Comat

Der Meßvorgang wird stündlich für ca. drei Minuten automatisch unterbrochen, um die Mischkammer und die Kapillare mit Wasser zu spülen. Dadurch verhindert man auch bei längerer Betriebszeit Ablagerungen bzw. Verkürstungen aus Viskoserückständen im Gerät. Anhand der Abbildung 4 lassen sich die einzelnen Funktionsabläufe wie folgt angeben: Während des Meßvorgangs sind die Ventile V2, V3 und V4 geschlossen, das Ventil V1 ist geöffnet. Paraffinöl wird vom Behälter B1 in den Zwischenbehälter B2 gepumpt und die unterschichtete Ammoniumchloridlösung in die Mischkammer gedrückt. Nach einer Stunde Laufzeit schaltet sich das Gerät automatisch auf den Spül- und Nachfüllzyklus um, die Pumpen schalten ab, das Ventil V1 schließt, und die Ventile V2, V3 und V4 öffnen sich. Spülwasser strömt nun über Ventil V2 in die Mischkammer und durch die Kapillare. Gleichzeitig wird der Zwischenbehälter B2 wieder mit frischer Ammoniumchloridlösung aufgefüllt, wobei das überschichtete Paraffinöl über Ventil V3 in den Behälter B1 zurückfließt. Sobald der Füllstandgrenzschalter auf das steigende Paraffinölniveau anspricht, ist der Spül- und Nachfüllvorgang beendet, und der Reifetester wird wieder automatisch auf den Meßzyklus umgeschaltet.

Der Druck in der Mischkammer, der sich durch den Strömungswiderstand des Koagulates in der Kapillare aufbaut und ein Maß für den Reifegrad der Viskose darstellt, setzt sich in der Paraffinölförderleitung fort und wird von dem

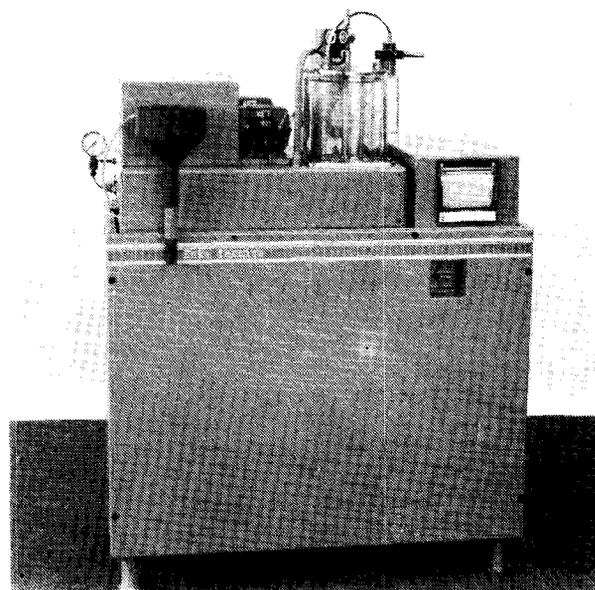


Abb. 5: Reifetester Comat (Gesamtansicht)

Druckmeßumformer mit Registrierung gemessen und registriert.

Die Abbildung 5 zeigt die Gesamtansicht des Reifetesters Comat, während in der Abbildung 6 in einer Teilansicht die Pumpenantriebe, die Mischkammer und der Zwischenbehälter für Paraffinöl und Ammoniumchloridlösung zu erkennen sind. Einzelheiten der geöffneten Mischkammer gibt die Abbildung 7 wieder.

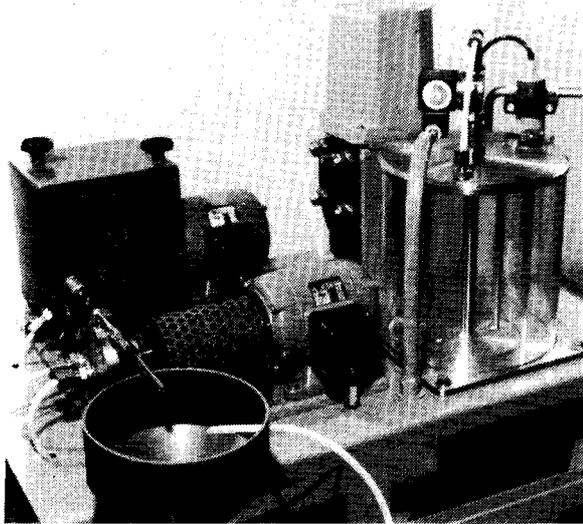


Abb. 6: Reifetester Comat (Teilansicht)

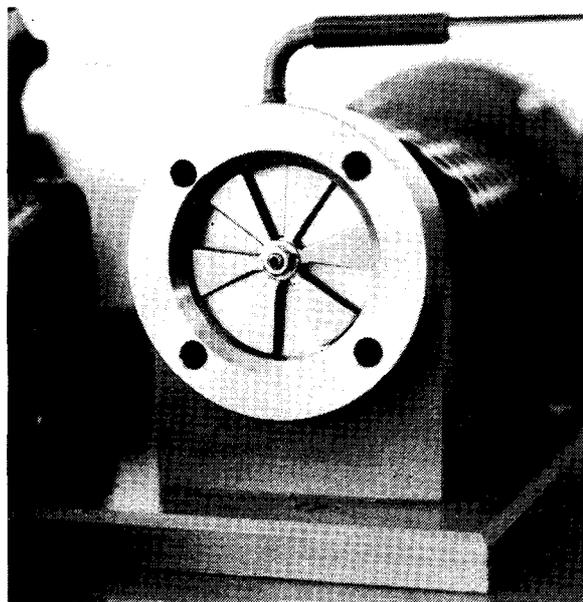


Abb. 7: Geöffnete Mischkammer

## 7. Anwendung des Reifetesters Comat im Viskosebetrieb

### Eichung

Für die Eichung des Reifetesters in Grad Hottenroth wird Viskose unterschiedlicher Reife benötigt. Die Druckanzeige am Gerät hängt neben der Viskosereife auch von der Konzentration der Ammoniumchloridlösung und der Länge der Kapillare ab. Es besteht die Möglichkeit, über die Wahl der Lösungskonzentration und der Kapillarenlänge

das Testgerät an unterschiedliche Reifemeßbereiche anzupassen. So wird beispielsweise für sehr unreife Viskose Ammoniumchloridlösung mit höherer Konzentration angewendet als bei einer sehr reifen Viskose. Die Konzentration der Ammoniumchloridlösung bewegt sich in einem Bereich von drei bis vier Prozent.

### Betriebsmessungen

Die Abbildung 8 zeigt ein mit dem Reifetester Comat erstelltes Reifediagramm von frischer Textilviskose bei der Viskoseproduktion über einen Zeitraum von 24 Stunden. Die Schwankungen der Reife betragen hier annähernd  $\pm 0,5$  Grad Ho. Größere Abweichungen, die zum Überschreiten der Warn- und Kontrollgrenzen führen, signalisieren Veränderungen in einem der vorangegangenen Prozessschritte. Es besteht die Möglichkeit – wie in einem späteren Abschnitt noch ausführlicher dargelegt wird –, durch entsprechende Veränderung des Nachreifeprozesses die Spinnreife trotzdem weitgehend konstant zu halten.

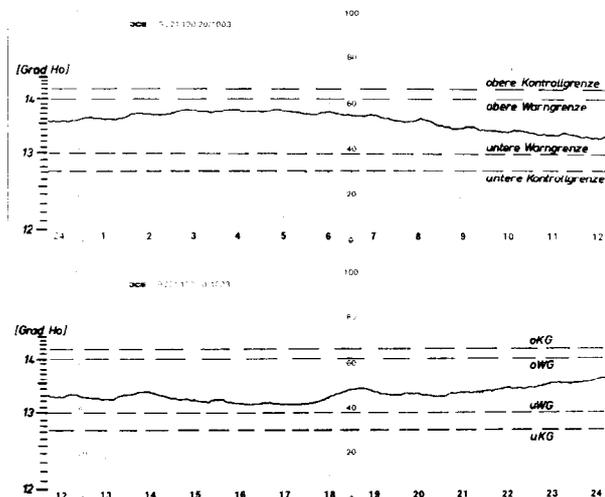


Abb. 8: Reifediagramm (Comat-Messung)

### Vergleich des Comat-Testers und der manuellen Reifebestimmung

Aufgrund längerer Betriebserfahrungen mit dem Reifetester Comat kann man für die automatische Reifemessung eine Auflösung und Reproduzierbarkeit von  $\pm 0,05$  Grad Ho angeben. Voraussetzung hierfür ist, daß sich das Gerät in einem thermostabilen Zustand befindet. Wird es bei schwankenden Raumtemperaturen betrieben, so empfiehlt es sich, sein Meßsystem zu thermostatisieren. Im Gegensatz zu den Comat-Messungen muß man bei manuellen Reifebestimmungen mit Abweichungen von  $\pm 0,5$  Grad Ho rechnen. Diese Erkenntnis resultiert aus umfangreichen Vergleichsmessungen. Dazu zeigt z.B. die Abbildung 9a die sich über mehrere Tage erstreckende Registrierung eines an die Viskoseleitung angeschlossenen Comat-Gerätes. In Zeitabständen von vier Stunden wurden derselben Viskoseleitung Proben für die manuelle Reifebestimmung entnommen. Aus der vergleichenden Darstellung in dieser Abbildung ist zu erkennen, daß bei relativ konstantem Reifeverlauf am Comat auch der manuelle Labortest verhältnismäßig gleichbleibende Hottenroth-Werte liefert. Treten jedoch größere Reifeschwankungen auf, so folgen die Laborwerte diesem Trend meistens nicht oder nur verzögert, in manchen Fällen zeigt sich auch ein gegenläufiges Verhalten.

Die Berechnung der Korrelation zwischen manuell bestimmten Reifewerten und den Comat-Meßwerten ergibt einen statistischen Zusammenhang für beide Bestimmungsmethoden (Abb. 9b) mit dem Korrelationskoeffi-

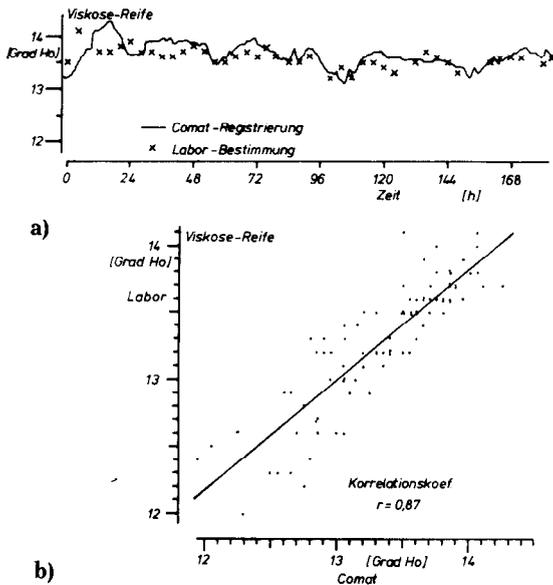


Abb. 9 (a, b): Vergleich zwischen manuellen Reifebestimmungen und Comat-Messungen

zienten  $r = 0,87$ , wobei die Streubreite von ca.  $\pm 0,5$  Grad Ho der Meßunsicherheit der manuellen Methode zugeschrieben werden muß.

**Einsatz von Comat-Geräten im Viskosebetrieb**

Da die Viskosereife eine entscheidende Größe für die Spinnbarkeit der Viskose und die textilen Eigenschaften des Garnes ist, müssen die Reife der frischen Viskose und auch die Spinnreife ständig kontrolliert werden. Durch den betriebsmäßigen Einsatz von zwei Comat-Reifetestern (Abb. 10), einmal zur fortlaufenden Reifemessung der unreifen Viskose im Chemiebetrieb und zum anderen zur Messung der Spinnreife in der Viskosespinnerei unmittelbar vor der Spinnmaschine, erhält man optimale Bedingungen zur Prozeßüberwachung. Zeigen sich am ersten Gerät Einbrüche im Reifeverlauf bei der Viskoseherstellung (siehe Beispiel in Abb. 11), so besteht einerseits die Möglichkeit, in den vorangehenden Herstellungsprozeß korrigierend einzugreifen, um in kurzer Zeit wieder auf das angestrebte Reifenniveau zurückzugelangen, andererseits läßt sich der folgende Nachreifeprozess, z. B. durch Veränderung der Temperatur, beschleunigen oder verzögern, damit die Spinnreife, die vom zweiten Comat-Gerät überwacht

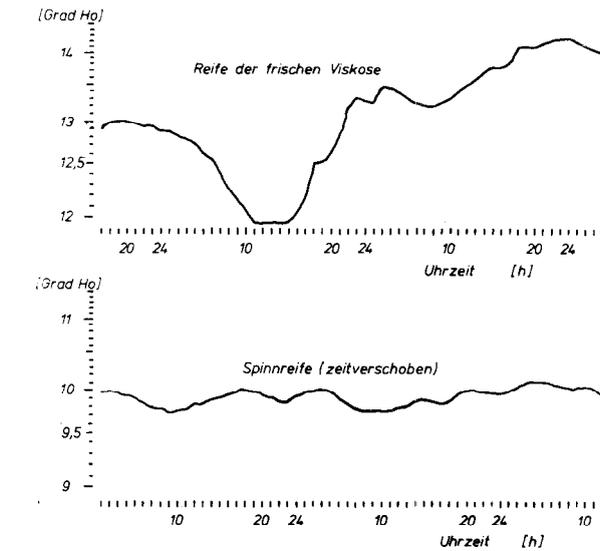


Abb. 11: Gestörter Reifeverlauf der frischen Viskose und gleichbleibende Spinnreife

wird, in engen Grenzen bleibt. Kleinere Abweichungen der Spinnreife vom Sollwert können schließlich durch eine entsprechende Anpassung des Spinnbades, z. B. durch Änderung der Säurekonzentration, ausgeglichen werden. Werden die beiden Comat-Geräte an einen zentralen Prozeßrechner angeschlossen, der die Reifeergebnisse fortlaufend erfaßt und auswertet, so führt das oben beschriebene Verfahren zu einer automatischen Prozeßsteuerung.

**Wartungsaufwand**

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß der Comat-Reifetester bei ständigem Einsatz für die Viskoseproduktion wie jeder Analysenautomat einer gewissen Wartung bedarf. Zum normalen Service gehört die Verrichtung des Gerätes mit Ammoniumchloridlösung aus einem Tank. In regelmäßigen Zeitabständen sollte das Gerät auf mögliche Viskoseablagerungen in der Mischkammer und der Kapillare kontrolliert werden. Trotz des stündlichen Spülganges mit Wasser können sich je nach der Rohstoffqualität, der Qualität der Viskose, dem Reifezustand der Viskose usw. Ablagerungen bilden, die bei einem bestimmten Ausmaß das Meßergebnis beeinflussen. Es ist deshalb die Mischkammer turnusmäßig in mehrwöchigem Abstand zu öffnen und zu reinigen. Dabei empfiehlt sich auch der Austausch der Meßkapillare zwecks Reinigung.

Der Reifetester darf nur während des Spülvorganges abgeschaltet werden, um das Verstopfen der Leitungen mit koagulierter Viskose zu vermeiden. Bei einem längeren Stillstand des Gerätes sind die Viskosepumpe sowie die angeschlossenen Viskoseleitungen mit Wasser zu spülen.

**8. Zusammenfassung**

Für die Herstellung von Viskose ist die ständige Kontrolle der Viskosereife notwendig, um einen störungsfreien Spinnverlauf führen zu können und eine gleichbleibend gute Garnqualität zu erzielen. Hierbei ergeben sich durch Anwendung des kontinuierlichen Reifemeßverfahrens mit dem Reifetester Comat gegenüber der konventionellen manuellen Reifebestimmung folgende Vorteile:

- kontinuierliche, automatische Messung und Registrierung der Viskosereife,
- Reifemessung von frischer Viskose und reifer Viskose,
- hohe Auflösung und Meßgenauigkeit,
- Möglichkeit zur laufenden Prozeß- und Qualitätsüberwachung,
- Möglichkeit zur Prozeßsteuerung.

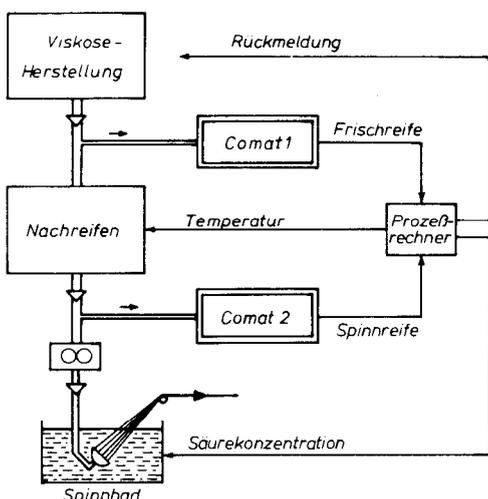


Abb. 10: Einsatz von Comat-Geräten im Viskosebetrieb

**Diskussion**

**Treiber:** Was kostet das Gerät?

**Schwab:** Der Preis hängt davon ab, ob Sie das Gerät mit einem Analogschreiber, wie gezeigt, oder mit einer digitalen Meßerfassung und statistischem Datenauswurf haben wollen, was natürlich möglich ist, oder ob Sie für einen geplanten oder vorhandenen Prozeßrechner eine Schnittstelle brauchen. Es fällt mir deshalb schwer, die Frage zu beantworten. Wenn ich nicht gegen die Spielregeln dieser Konferenz verstoße, dann möchte ich sagen, daß das Gerät in der einfachsten Ausführung zwischen 25.000 und 30.000 DM kostet.

**Gotschy:** Wie viele Geräte sind bereits im praktischen Einsatz?

**Schwab:** Bei Enka werden Anlagen für textile und technische Filamentgarne mit diesen Geräten gefahren. Daher liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Wir haben das Gerät erstmals auf der ITMA im Herbst 1983 vorgestellt und spüren reges Interesse. Die Nachfrage ist schon deshalb groß, weil Praktiker mir bestätigen werden, wie problematisch das Reifeschlagen ist. Außerdem hat nach einem Investitionsstopp auch bei den cellulosischen Chemiefasern nun wieder eine Investitionsphase eingesetzt, zumal der Trend auch hier ganz klar zur vollautomatisierten Anlage geht, die prozeßrenergesteuert ist. Wir sehen unsere Aufgabe darin, für diesen Zweck geeignete Geräte auf den Markt zu bringen.

**Gotschy:** In welchem Temperaturbereich darf das Raumklima schwanken, damit man ohne Thermostatisierung keine zu großen Verfälschungen der Ergebnisse bekommt?

**Schwab:** Maximal plus/minus 1 Grad. Ganz genau betrachtet machen wir ja etwas, was theoretisch gesehen, nicht ganz zulässig ist. Wir führen den Reifeprozess auf eine Viskositätsmessung zurück, die nicht bis zum eigentlichen Koagulationspunkt führt. Aus der mehrjährigen praktischen Erfahrung haben wir jedoch die Erkenntnis gewonnen, daß wir mit dieser physikalisch-chemischen Unschärfe durchaus leben können.

**Herlinger:** Wenn man schon in Viskositäten mißt, warum nimmt man denn da nicht die Maßeinheiten für die Viskositäten?

**Schwab:** Sie haben vollkommen recht, es widerstrebt einem Wissenschaftler sicher, verwaschene Definitionen zu gebrauchen. Wir sind aber daran interessiert, in eingefahrenen Betrieben solche Geräte hineinzustellen – und jetzt kommt ein Betriebsargument, wofür ich mich gleich entschuldige, es hier zu erwähnen –, denn durch Jahrzehnte hindurch war die Hottenrothreife der bestimmende Para-

meter. Bei den Mitarbeitern in den Werken haben wir es oft nicht mit qualifizierten Wissenschaftlern zu tun, sondern mit angelegerten Leuten, die in „Grad Hottenroth“ denken.

**Herlinger:** Wenn man diese Methode mit der Charakterisierung von Druckpasten vergleicht, dann spricht man dort von der „Zügigkeit“. Das ist ein genauso verwaschener Begriff. Man kann die Zügigkeit inzwischen auf eine Schubspannungsempfindlichkeit der Viskosität zurückführen. Das müßte hier auch möglich sein. Dann kämen Sie an Ihren Koagulationspunkt viel näher heran.

**Schwab:** Ich bin für jeden Hinweis dieser Art sehr dankbar. Hier wollte ich nur zeigen, wie die Entwicklung in der Praxis abläuft. Es heißt, das Reifeschlagen sei eine sehr problematische Angelegenheit und sollte durch ein Gerät ersetzt werden. Wir haben uns darum bemüht, aus dieser praktischen Sicht die Sache präziser in den Griff zu bekommen.

**Fermüller:** Wie weit geht denn die Viskosität der Viskose in das Meßergebnis ein?

**Schwab:** Wir versuchen natürlich, diesen Einfluß so weit wie möglich auszuschalten. Daher sprechen wir von der Wichtigkeit der Thermostatisierung. Der zweite Weg ist der, über ein kontinuierlich arbeitendes Viskosimeter fortlaufend die Viskosität zu messen und durch Aufschaltung des Viskositätswertes den Reifewert zu korrigieren. Aufgrund betrieblicher Erfahrung spielt diese Korrektur aber keine praktische Rolle.

**Gribanenkow:** Wie groß ist das Verhältnis der Druckdifferenz zwischen der Kapillare und den zuführenden Leitungen nach den Dosierpumpen?

**Schwab:** Diese Frage kann ich leider im Augenblick nicht beantworten. Ich schicke Ihnen die Antwort zu.

**Lenz:** Muß für jede Viskose das Gerät geeicht werden? Bei Modalviskose ist ja nach dem alten Verfahren die Reife gar nicht zu messen. Sie können ja dann die Ammoniumchloridkonzentration und die Kapillarlängen variieren. Gibt es da Anleitungen aus Erfahrungswerten, wie man beispielsweise eine RT-Viskose oder eine Textilreyonviskose mißt? Man muß ja auf ein möglichst günstiges Verhältnis zwischen dem Hottenrothgrad und dem Druckabfall abzielen, d. h., eine steile Eichskala erhalten.

**Schwab:** Wir haben umfangreiche Erfahrungen sammeln können und geben natürlich gern die entsprechende Hilfestellung zur Einführung.

**Lenz:** Interessant ist hier, daß man auch die Reife von Viskosen mit hohen  $\gamma$ -Werten einwandfrei ermitteln kann, was ja früher nicht möglich war.

## Are Stronger Cellulose Fibres Feasible?

Dr. Dipl.-Ing. M. G. Northolt, Akzo Research Laboratories, Corporate Research Department, Arnhem, Niederlande

Die Dehnungsdeformation von hochorientierten Cellulosegar-  
nen ist erneut untersucht worden. Es wird gezeigt, daß nicht nur  
eine gleiche Faserstruktur, sondern auch ein gleicher Deforma-  
tionmechanismus wie bei Aramidhochleistungsgarn gefunden  
wird. Mit diesem Ergebnis und der Kenntnis der Kristallstruk-  
turen von Cellulose ist es möglich abzuschätzen, welche Verbes-  
serungen der mechanischen Eigenschaften von Cellulosegarnen  
möglich sind.

The tensile deformation of well-oriented cellulose fibres has  
been reconsidered. It will be shown that not only the fibre  
structure but also the deformation mechanism is similar to that  
found in high performance aramid fibres. In view of this result  
and with the knowledge of the crystal structures of cellulose, it is  
possible to assess the scope for improving the mechanical  
properties of cellulose fibres.

### Introduction

A few decades ago the study of the tensile deformation of  
cellulose fibres constituted a major subject of research in  
polymer physics. From the thirties up to the early sixties  
the study of these fibres produced many important results  
which contributed to the foundation of polymer science.  
Wellknown authors in this field were among others O.  
*Kratky*, P.H. *Hermans*, K.H. *Meyer*, J.J. *Hermans*, H.  
*Mark*, W. *Kast*, H. *Kiessig*, K. *Hess*, W.J. *Hamburger*, H.  
*Leaderman* and H. *de Vries*, whose contributions had a  
large impact on the understanding of the structural  
transitions during deformation of polymer fibres.

Over the last decade one aspect of cellulose research has  
been particularly successful. Due to the increased accuracy  
and sophistication of the methods for crystal structure  
analysis, X-ray and electron diffraction studies of low  
molecular carbohydrates and of cellulose polymorphs have  
elucidated the main features of the crystal structures in  
which the cellulose chains pack themselves.

It is interesting to know that for some years Fortisan®  
cellulose yarn had the highest strength of all polymer fibres  
known at that time. But its place was taken by nylon and  
polyester fibres and today aromatic polyamides or aramids  
as well as extended chain crystallized polyethylene are the  
strongest fibres with strength values of more than 4 GPa\*.  
Aramids are fibres consisting of rigid polymer chains. The  
study of the microstructure and of the tensile deformation  
of the aramids has provided a better insight into the  
ultimate tensile properties of organic polymer fibres.

It is the aim of this paper to reconsider the tensile

deformation of well-oriented cellulose fibres on the basis of  
the knowledge obtained from the study of the aramid  
fibres. Together with the information derived from the  
crystal structures of cellulose this will enable us to assess  
the possibilities of improving the mechanical properties of  
cellulose fibres.

### Structure of Cellulose Fibres

It is now generally accepted that the natural polymer  
cellulose can be regarded as a semi-rigid polymer chain.  
Calculations by Sarko<sup>1</sup> of the most probable  
conformation of an isolated chain show that the cellulose  
molecule is not likely to exist in anything but a highly  
extended, hydrogen-bonded conformation that is capable  
of further hydrogen bonding into a sheet-like organization  
of chains. There are even reports on liquid-crystalline order  
in cellulose solutions<sup>2</sup>, a phenomenon which is only  
observed in concentrated solutions of rigid chain polymers.  
It is therefore necessary for the formulation of a structural  
model of cellulose fibres to take into account this inherent  
property of the chain.

The classical two-phase model, consisting of a series of  
arrangements of crystalline and amorphous domains, has  
been found suitable for the description of the structure of  
the flexible and crystallizable polymers like aliphatic  
polyamides and polyesters. Indeed, this model has been  
confirmed experimentally; for example small-angle X-ray  
scattering (Saxs) photographs of these fibres have shown  
the well-known diffraction pattern consisting of two  
meridional spots. This pattern can only originate from a  
periodic fluctuation of the electron density, called the long  
period, along the fibre axis representing the sequential  
arrangement of amorphous and crystalline domains. On  
the other hand, polymer fibres built up of rigid chains like  
the aramids do not show this Saxs diffraction pattern. This  
can be regarded as a strong indication for the existence of  
the single-phase structure in these fibres. However, the  
aramids are not perfectly crystalline. For instance chain  
ends and voids created during the coagulation process are,  
among other things, responsible for some disorder,  
resulting in a structure which is only of a paracrystalline  
nature.

In the case of cellulose fibres values for the crystallinity of  
40 - 80% have been reported. However, this does not  
necessarily imply that the structure of well-oriented  
cellulose fibres consists of two distinct phases with  
significantly different mechanical properties as in the case  
of flexible chain polymers. In this respect it is notable that  
Saxs patterns of dry cellulose fibres do not show the  
meridional reflections<sup>3</sup>, as has been confirmed by the  
author for the cellulose yarns Cordenka 700®, Cordenka  
EHM® and Fortisan®. Only after prolonged heating in H<sub>2</sub>O  
at 200°C is a long period in the fibre structure observed, viz.  
one of 16.5 nm for viscose rayon fibre and one of 20.4 nm for  
saponified acetate fibre (Fortisan)<sup>3</sup>. This has been  
interpreted by a structural model in which crystalline  
domains are separated by less perfectly ordered domains or  
defect zones, which certainly are not truly amorphous like  
in the flexible chain polymeric fibres. In these defect zones  
hydrolysis starts the degradation of the structure. The size  
of these zones can be derived from the difference between  
the long period and the crystallite size, L<sub>c</sub>, measured along  
the fibre axis. For viscose rayon fibre L<sub>c</sub> = 9.5 nm which  
implies a defect zone with a size of 7 nm. In the highly  
oriented cellulose fibres Cordenka EHM and Fortisan L<sub>c</sub> =  
21.0 nm, indicating that these fibres are in fact single-  
phase paracrystalline fibres like the aramids. Presumably  
also the lower oriented viscose rayon fibres have a single-  
phase structure, though the crystallites are surrounded  
with some defect zones. This view is also supported by other  
investigations<sup>4,5</sup>.

For the understanding of the structural processes  
accompanying the tensile deformation of cellulose fibres it  
is important to take into account another structural feature  
which can be deduced from the continuous equatorial  
intensity distribution of the Saxs-pattern of oriented

\* 1 GPa = 100/g cN/tex, ρ specific weight in g/cm<sup>3</sup>

cellulose fibres. This type of scattering indicates that the fibre is built up of fibrils which are separated by elongated voids having their greatest dimension along the fibre axis. In this respect the well-oriented cellulose fibres also resemble the high-modulus and high-strength aramid fibres.

### Tensile Deformation of Cellulose Fibres

We will now recapitulate the tensile deformation process of dry cellulose fibres and its phenomenological interpretation<sup>6-11</sup>. Figure 1 depicts the tensile curves of various regenerated cellulose fibres. Three ranges can be distinguished:

- a short and almost straight part to a sort of yield point at about 1% extension;
  - an extended concave curve constituting the major part of the tensile curve and
  - a short convex part before rupture.
- The third range is not observed for the highly oriented fibres Cordenka EHM<sup>®</sup> and Fortisan<sup>®</sup>.

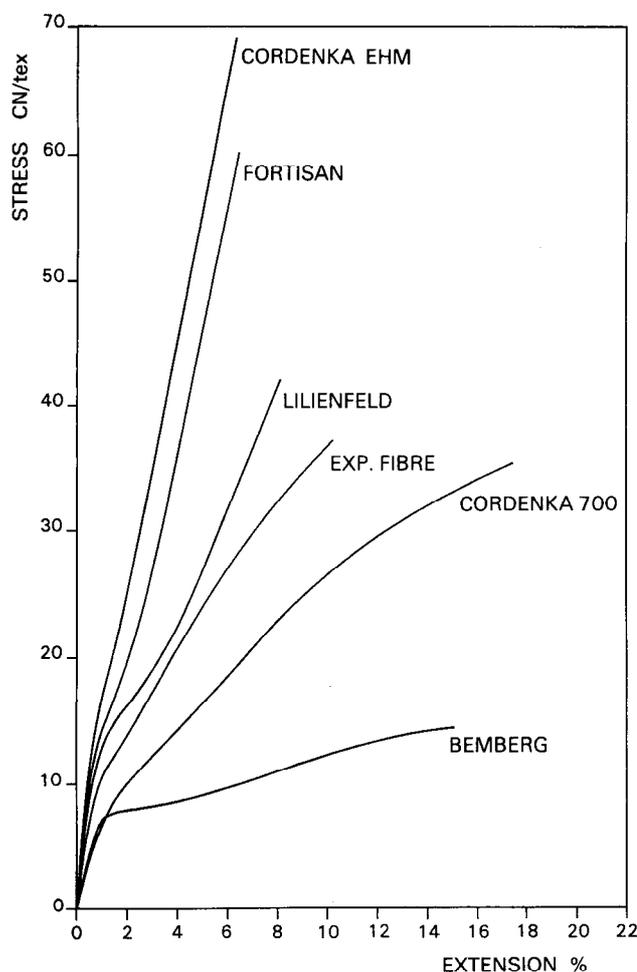


Fig. 1: Tensile curves of filaments of various regenerated cellulose fibres measured with a gauge length of 2.5 cm and a strain rate of 20%/min

At very low strains the fibrillar and molecular structure is extended without disrupting the hydrogen bonds between the fibrils. Yet the chains rotate towards the stress direction as shown by the general increase of the birefringence as depicted in figure 2. Approaching the yield point near 1% extension an additional process is supposed to take place simultaneously, namely a disruption of the interfibrillar hydrogen bonds. These two processes, viz. the orienting

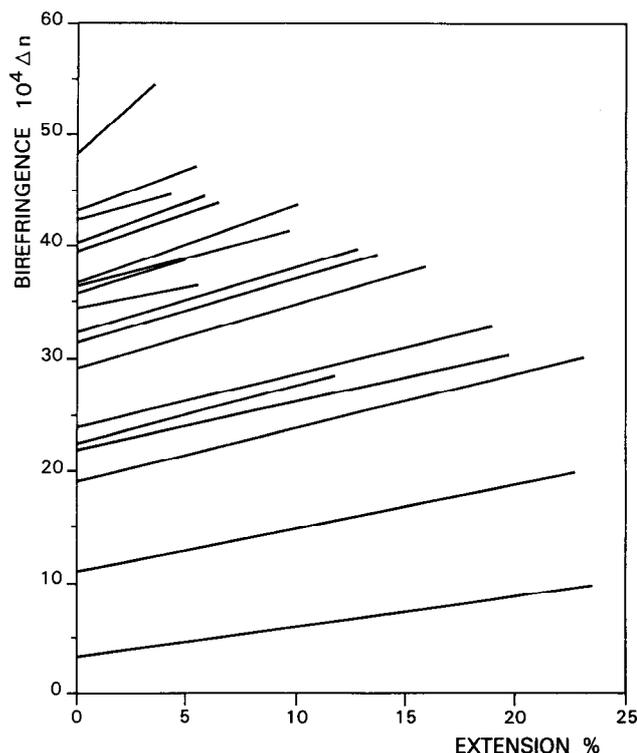


Fig. 2: The birefringence as a function of the extension for regenerated cellulose fibres by De Vries<sup>9</sup>

process involving both fibrils and chains and the disruption of interfibrillar hydrogen bonds, keep the dynamic modulus of elasticity, representing the immediate elastic response, approximately constant up to the yield range. In other words the extension in the first stage is partly due to internal energy elasticity and partly due to plastic deformation as a result of the disruption of hydrogen bonds.

Once the yield point is passed, a different deformation mechanism takes place. This is accentuated by the difference between the slopes of the various tensile curves before and after the yield point. For the curves shown in figure 1 the ratio of the maximum and minimum slope before this point is about 2, while beyond this point this ratio is about 20.

The birefringence (Fig. 2) as well as the dynamic modulus increase steadily with extension, indicating a progressive contraction of the orientation distribution of the chains. Instead of orienting a three-dimensional network, which occurs before the yield point, this process involves the orientation of the fibrils unhampered by interconnecting hydrogen bonds. Apparently this yields a slower build-up of the stress as can be seen from the gentler slope in this part of the curve.

The third range of the tensile curve is characterized by a levelling off of the slope. Presumably chain slippage and chain rupture take place, which will not be discussed here in detail.

An important aspect of the axial deformation of cellulose fibres is the recovery process after unloading. When the first extension of an oriented fibre is well into the second stage, then the recovery is not complete. The permanent extension is approximately equal to the extension at which yielding occurs. The recoverable extension shows spontaneous and latent recovery corresponding to immediate elastic and viscoelastic or delayed elastic contributions<sup>6</sup>. Further repeated extension of the fibre up to the same maximum extension hardly increases the permanent deformation but is still accompanied by some hysteresis.

We will show that the second stage, which forms the major part of the tensile curve, can be interpreted semi-quantitatively by a theory developed for the single-phase and paracrystalline fibres like the aramids. On the basis of this interpretation the possible improvement of the mechanical properties of cellulose fibres can be assessed.

### Elastic Extension of Wholly Crystalline Fibres and Its Application to Cellulose Fibres

A brief treatment of the elastic extension of an oriented and wholly paracrystalline fibre is presented<sup>12, 13</sup>. The fibre is regarded as being built up of identical fibrils which are oriented parallel in the fibre. The fibrils themselves are composed of a series of arrangements of aggregates or crystallites which are transversally isotropic and have an orientation distribution  $\rho(\phi)$  relative to the fibre axis. The dynamic compliance  $E^{-1}$  for this fibre is then given by

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{e_k} + \frac{\langle \sin^2 \phi \rangle}{2g} \quad (1)$$

where  $e_k$  is the tensile modulus of the polymer chain,  $g$  is the modulus for shear in a plane parallel to the chain axis and is determined by the secondary forces between the chains, and  $\langle \sin^2 \phi \rangle$  the parameter characterizing the orientation distribution of the chains in the fibril. Hence, the dynamic compliance is a direct measure of the degree of orientation of the polymer chains during the tensile deformation of the fibre. Defining the extension by  $\varepsilon = (l-l_0)/l_0$ , where  $l_0$  is the initial length of the fibre, the pure elastic tensile curve is for small strains well approximated by the relation

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{e_k} + \frac{\langle \sin^2 \phi_0 \rangle}{2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\sigma}{g}\right) \right\} \quad (2)$$

where  $\sigma$  is the stress. This implies that the elastic extension of the fibre is due both to the elastic extension of the polymer chain given by the first term in (2) and to the elastic shearing of the crystallites, which is accompanied by a rotation of the chains towards the fibre axis. The latter motion is similar to that of a row of books when falling over. According to this model the elastic properties of the fibre are determined by the chain modulus  $e_k$ , the modulus for shear  $g$  and the initial orientation distribution  $\langle \sin^2 \phi \rangle$ . This model also provides a relation for the extension as a function of the dynamic modulus.

$$\varepsilon = g(E_0^{-1} - E^{-1}) + \frac{g}{e_k} \ln \left[ \frac{E_0^{-1} - e_k^{-1}}{E^{-1} - e_k^{-1}} \right] \quad (3)$$

It can be argued that (3) also holds in case the extension is partly viscoelastic. From (3) we derive for the differential  $\frac{d\varepsilon}{dE}$

$$\ln \left( \frac{d\varepsilon}{dE} \right) = 2 \ln E - \ln g + \ln \left( 1 - \frac{E}{e_k} \right) \quad (4)$$

Both relations can be verified experimentally.

According to Hermans<sup>6</sup> the relation between the birefringence and the orientation in a fibre is given by

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \phi \rangle \quad (5)$$

From (1) and (5) we find

$$\Delta n = \Delta n_{\max} \left( 1 + \frac{3g}{e_k} \right) - \frac{3g \Delta n_{\max}}{E} \quad (6)$$

where  $\Delta n_{\max}$  is the value for the birefringence of a perfectly oriented fibre, i.e. a fibre for which  $E = e_k$ . Thus in a plot of

$\Delta n$  versus  $E^{-1}$  the ratio of the slope and the intercept of the curve with the  $\Delta n$ -axis is given by

$$\frac{\text{slope}}{\text{intercept}} = \frac{3g}{1 + \frac{3g}{e_k}}$$

Due to the large difference between the bond forces within the chain and the forces between the chains, i.e.  $e_k \gg g$ , the value of this ratio will be close to  $3g$ .

It is quite evident that the elastic modulus of the polymer chain,  $e_k$ , is one of the important intrinsic properties which determine the tensile properties of a wholly crystalline fibre. Fortunately  $e_k$  can be determined accurately with X-ray diffraction by measuring the strain of the polymer chain from the displacement of the meridional reflections in the X-ray diffraction pattern, when the fibre is loaded.

Table 1 lists the chain moduli of some linear polymers and shows that the observed values for  $e_k$  agree well with the calculated values. Moreover, it is striking to see that the native cellulose has an appreciably higher chain modulus than regenerated cellulose. In the next section of this paper an explanation is proposed for this remarkable fact and in the final section its implications regarding the possible improvement of the mechanical properties of cellulose fibres are discussed.

**Table 1: Elastic moduli in GPa of polymer chains and fibres. Calculated chain modulus  $e_{kc}$ , observed chain modulus  $e_{ko}$ , largest value observed for the initial dynamic modulus  $E_i$**

	$e_{kc}$	$e_{ko}$	$E_i$
Polyethylene	240	235	200 (a) 40 (b)
Nylon 6	170	168	6
Nylon 66	200	172	7
Polyethylene terephthalate	125	137	20
Poly (p-phenylene terephthalamide)	220	200 240	130
Cellulose I (flax and ramie)	—	137 <sup>14</sup> 130 <sup>16</sup>	110
Cellulose II (mercerized ramie and Fortisan)	—	70 - 90 <sup>15</sup> 90 <sup>16</sup>	47

a extended chain crystallized fibre  
b melt spun fibre

It will now be shown that the experimental results obtained during tensile deformation of cellulose fibres can be interpreted with the single-phase model. Figure 3 depicts  $\Delta n$  as a function of  $E^{-1}$  as measured for regenerated cellulose fibres. For well-oriented fibres ( $E > 20$  GPa) the linear relation between  $\Delta n$  and  $E^{-1}$  is observed, see (6), and

$$\frac{3g}{1 + \frac{3g}{e_k}} \sim 8 \text{ GPa}$$

By using  $e_k = 90$  GPa from table 1 we find for  $g$  about 2.5 GPa. This value is of the same order of magnitude as found for the shear modulus in the aramid fibre poly (p-phenylene terephthalamide) for which  $g = 2$  GPa<sup>13</sup>.

Next the relation between the dynamic modulus and the extension (3) will be investigated. De Vries has already found for regenerated cellulose fibres that the dynamic modulus depends only on the extension of the fibres and that the modulus is completely reversible<sup>8</sup>. Figure 4 presents  $E$  as a function of the extension  $\varepsilon$  measured during the first loading cycle. For some well-oriented regenerated cellulose fibres these measurements have been repeated during a second loading cycle of the fibre with an improved

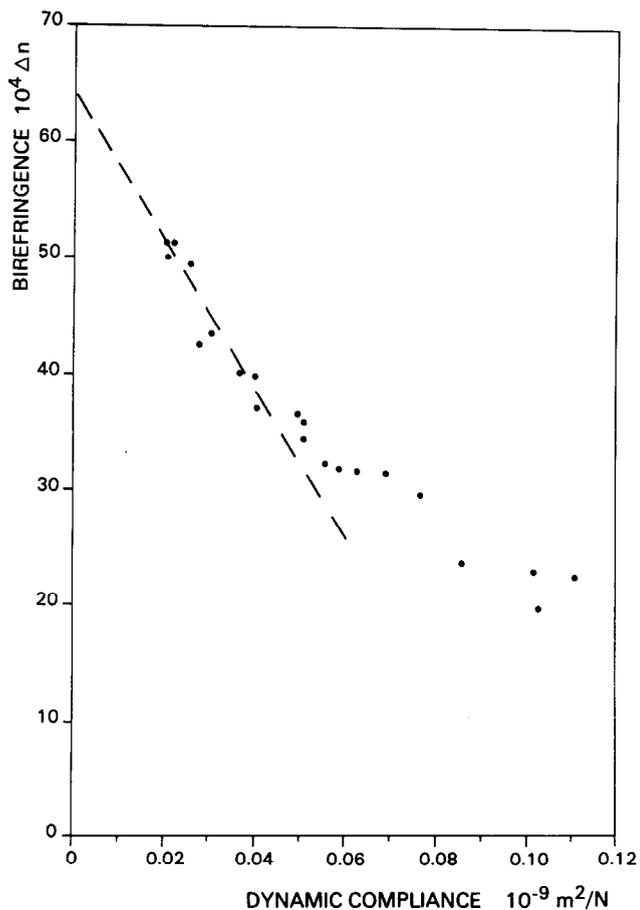


Fig. 3: The birefringence  $\Delta n$  as a function of the dynamic compliance  $E^{-1}$  for various regenerated cellulose fibres. Data are from De Vries and supplemented with recent measurements

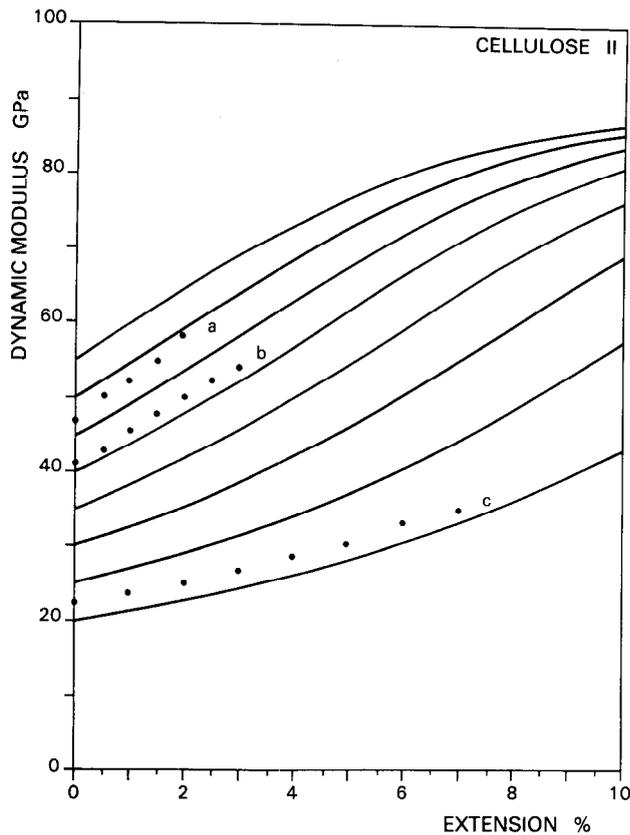


Fig. 5: Dynamic modulus as a function of the extension measured during a second loading of the fibre. Measurements are indicated by dots: (a) Cordenka EHM, (b) Fortisan, (c) Cordenka 700. Solid curves have been calculated with (3) for various initial orientation distributions

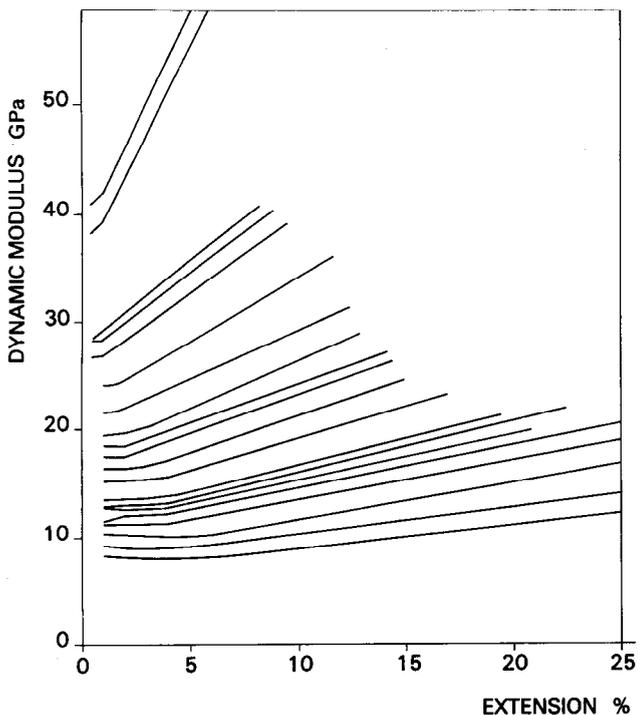


Fig. 4: Dynamic modulus measured at 10 kHz as a function of the extension for a variety of regenerated cellulose fibres by de Vries<sup>8,9</sup>

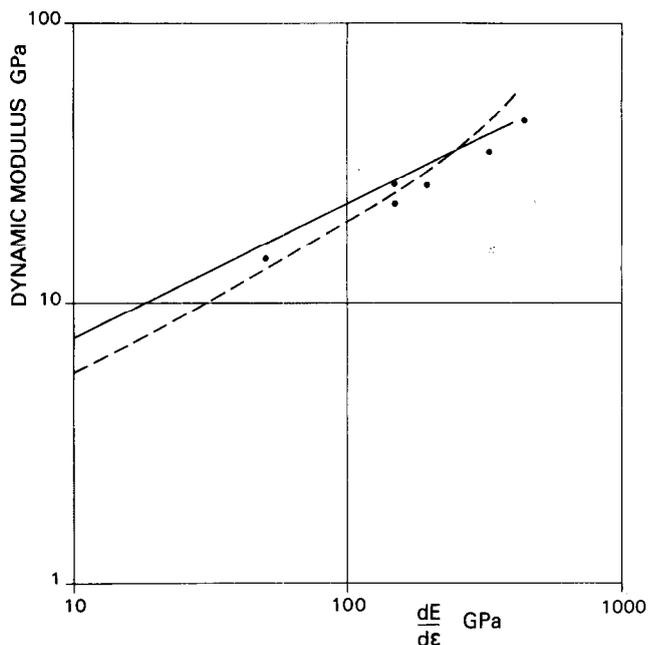


Fig. 6: A plot of  $E$  versus  $\epsilon$ . The solid curve represents the regression line of the measurements by de Vries. The dashed curve has been calculated according to (4). The dots represent recent measurements on cellulose II fibres

instrument. Figure 5 shows the results together with the curves calculated according to relation (3), using  $g = 2.5$  GPa and  $e_k = 90$  GPa.

From his measurements De Vries derived an empirical relation namely that  $(\frac{dE}{d\epsilon})$  is proportional to  $E^{2.8}$ . Figure 6 depicts the regression line of his measurements together with the curve calculated with relation (4) using  $g = 2.5$  GPa. The dots represent recent measurements by the author. The theoretical relation (4) is confirmed within experimental error. Recently De Vries measured the dynamic modulus as a function of the extension of native cellulose fibres. Owing to the nature of the material and the very small strains, the precision is somewhat lower than in the case of regenerated fibres. Figure 7 shows the observations and the calculated curves for  $g = 1.5$  GPa and  $e_k = 140$  GPa. Also in this case the agreement is quite satisfactory.

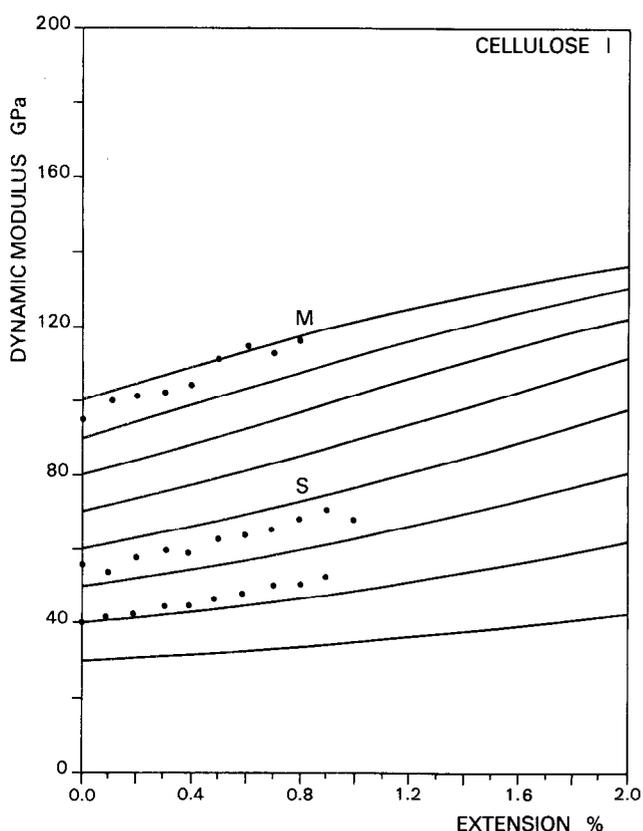


Fig. 7: Dynamic modulus as a function of the extension measured for the native cellulose fibres Manila and Sisal. Continuous curves have been calculated with (3)

So far we have not discussed the viscoelastic effects. The presented model does not take them into account; it only describes the immediate elastic extension upon loading of the fibre. However, for an assessment of the ultimate properties such as fibre modulus and strength, the viscoelastic effects are not of primary importance. In addition, it should be mentioned here that there is not yet a clear understanding of the molecular origin of the viscoelasticity in the cellulose fibres.

### Crystal Structures and Chain Moduli of Cellulose

Extensive investigations have been carried out to unravel the differences between the crystal and molecular structures of native and regenerated cellulose. Although there is not yet complete consensus with respect to the

interpretation of all the details of the X-ray and electron diffraction patterns, the main features of the structures are known. For detailed information the reader is referred to the work of J. Mann<sup>17, 19</sup>, D. W. Jones<sup>18</sup>, K. H. Gardner<sup>20</sup>, J. Blackwell<sup>20, 23</sup>, A. Sarko<sup>21, 22</sup>, F. J. Kolpak<sup>23</sup>, A. D. French<sup>24</sup>, R. H. Atella and D. L. Vanderhart<sup>25</sup>. To understand the crystal structures of native and regenerated cellulose, one should be aware of the following points:

- the cellulose chain is a polar chain,
- it is very likely that there are two different chain conformations and
- there are two ways in which the chains can form hydrogen-bonded sheets.

In these sheets all the chains are parallel and laterally linked by hydrogen bonds. Figures 8a and 8b depict both types of hydrogen-bonded sheets. The crystal structure of the native fibre, cellulose I, is composed of identical hydrogen-bonded sheets, as shown in figure 8a. All chains have two hydrogen bonds between the successive anhydroglucose units within the chain. In regenerated cellulose fibres it is very likely that the crystal structure of cellulose II is built up of both types of hydrogen-bonded sheets, alternately stacked. The relative orientation of the chains of adjacent sheets in the cellulose II structure is still not clarified: a parallel as well as an antiparallel mode have been proposed. The second kind of hydrogen-bonded sheet depicted in figure 8b is composed of chains which have only one hydrogen bond between the successive anhydroglucose units within the chain. The crystallographic investigations indicate that the unit cell of cellulose II contains one chain with two intra hydrogen bonds and one chain with only one intra hydrogen bond between successive anhydroglucose units. Besides these differences in the number of intra hydrogen bonds, cellulose I and II differ also in the way the hydrogen bonds are formed between the chains.

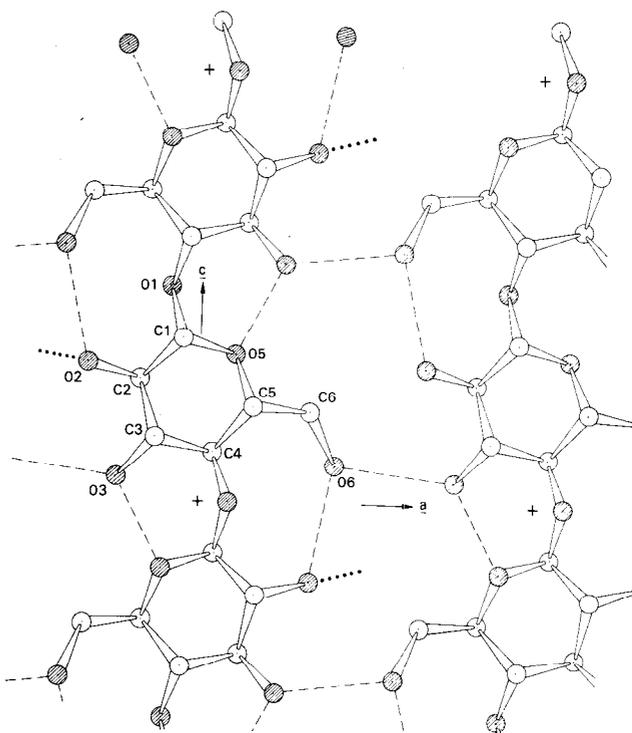


Fig. 8a: Hydrogen-bonded sheet formed by adjacent cellulose molecules as found in native cellulose<sup>24</sup>. Successive anhydroglucose units are not only linked by the oxygen atom O1 but also by the intra hydrogen bonds O3-O5' and O2'-O6. Hydrogen bonds within the sheets are indicated by dashed lines. Dotted lines depict hydrogen bonds between the sheets

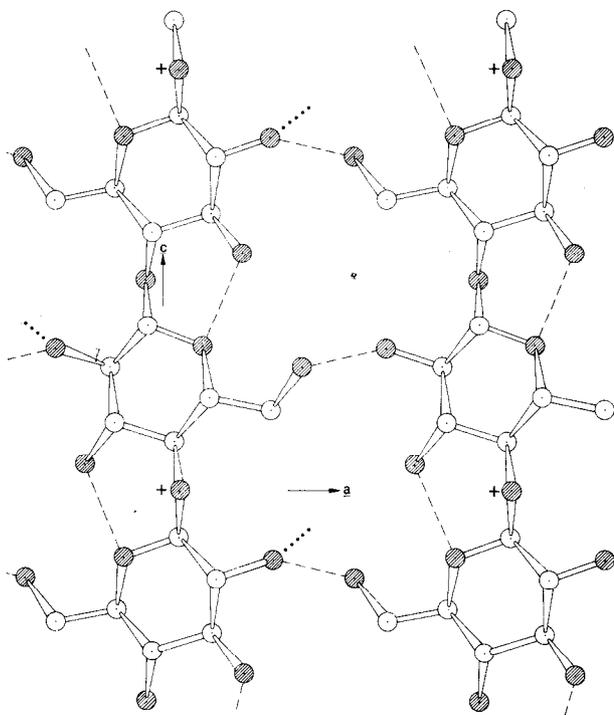


Fig. 8b: Hydrogen bonded sheet as found in the regenerated fibre Fortisan<sup>23</sup>. Only one intra hydrogen bond is present between the successive anhydroglucose units as a result of a different conformation of C5-C6-O6

The modulus of elasticity of a linear and extended polymer chain is almost completely determined by the stretching force constants of the interatomic bonds and the valence-angle deformation force constants. Since the secondary bonds between the chains, like the hydrogen bonds, are directed almost normal to the chain direction, they have little effect on the stiffness of the chain<sup>26</sup>. Treloar has made a calculation of  $e_k$  for the cellulose chain. Using only the force constants for valence-angle deformation and bond stretching, he found a value of 56 GPa<sup>27</sup>. The effect of intra hydrogen bonds between the anhydroglucose units can be appreciated when it is realized that the stretching force constant of the hydrogen bond is of the same order of magnitude as the valence-angle force constant of the bond angles C2-C1-O1, O5-C1-O1 and C1-O1-C4', its value being 40 N/m. In particular it is the latter bond angle which largely determines the stiffness of the chain. Presumably the presence of one or two intra hydrogen bonds parallel to the C1-O1-C4' bridge increases the stiffness of the cellulose chain substantially and the two different values observed for  $e_k$  of the cellulose chain, viz. 140 GPa for cellulose I and 90 GPa for cellulose II refer to the presence of two, respectively of one intra hydrogen bond between the anhydroglucose units. This conclusion is also supported by the slightly different models proposed by Atalla for the polymorphs of cellulose. From Raman studies he has deduced that the mechanism of conversion of cellulose from the polymorph I to polymorph II corresponds to disruption of participation of the primary hydroxyl group on every other C6 in the bifurcated intramolecular hydrogen bonds<sup>28</sup>.

## Conclusions

It has been demonstrated in this paper that the pure elastic contribution to the extension in the tensile deformation process of well-oriented cellulose fibres can be explained on the basis of a single-phase structural model consisting of a series of arrangements of crystallites. This implies that the mechanical properties of the fibre are largely

determined by inherent chain properties like the rigidity of the chain, the elastic chain modulus  $e_k$  and the modulus for shear between adjacent chains  $g$ . The extension of the fibre under a load is brought about by the extension of the polymer chain and by the rotation of segments consisting of one or more crystallites towards the stress direction. Consequently impurities and inhomogeneities in the fibre will hamper this rotation process, which leads to stress concentrations and thus to an early rupture of the fibre. Due to the progressive increase of the dynamic modulus with extension caused by the orienting process, the fibre will become increasingly brittle and thus be even more sensitive to impurities. The large effect of impurities and structural inhomogeneities on the strength of oriented cellulose fibres is demonstrated by the range of the filament strength values measured at a fixed gauge length. For some samples with an average filament strength of 0.7 N/tex at 2.5 cm, this range is 0.58 – 0.83 N/tex.

Figure 5 shows that the dynamic modulus just before rupture of a highly oriented cellulose II fibre is almost 60 GPa, which is about 70% of the chain modulus. It seems therefore unlikely that a considerably larger elastic extension, with a corresponding additional stress build-up, can be achieved for regenerated cellulose fibre. Only a modest increase of the fibre strength seems feasible, which is likely to be attained through an increase of the degree of polymerization (DP) and a decrease of the impurity level. This can be elucidated by comparing the cellulose II data with those of the aramid fibre.

Table 2 presents moduli and strength values of the aramid poly(p-phenylene-terephthalamide) and cellulose II fibres. A remarkable correspondence of the data normalized by  $e_k$  is observed, emphasizing the similarity of the deformation process in both fibres.

Table 2: Chain moduli  $e_k$  in GPa compared with the initial fibre modulus  $E_i$  and the highest dynamic modulus observed during extension of the fibre  $E_m$ . The highest observed filament strength is  $\sigma_m$  expressed in GPa

	$e_k$	$E_i$	$E_m$	$E_i/e_k$	$E_m/e_k$	$\sigma_m$	$100 \frac{\sigma_m}{e_k}$
Aramid (PpPTA)	240	90	180	0.38	0.75	4.3	1.8
Cellulose I (Manila)	137	—	118	—	0.86	—	—
Cellulose II (Cordenka EHM)	80	34	60	0.42	0.75	1.2	1.5

A fundamentally different approach to a possible increase of the strength of a cellulose fibre is at present only of academic interest. It will require a step in the manufacturing process in which cellulose I dissolves in such a way that only the intermolecular hydrogen bonds are broken up and not those between the successive anhydroglucose within the chains. An alternative may be a coagulation process in which only the cellulose I modification will crystallize and thus form a fibre. Both approaches will then yield a structure in which the chain elastic modulus with a value of about 140 GPa, and not 90 GPa, determines the mechanical properties of the cellulose fibre. In this case an increase of the strength of at least 60% may be expected.

The author is indebted to Mrs. B. Schaffers-Korff and Mr. F. Elkind for their technical assistance and to Dr. H. de Vries for his continued interest.

## References

- 1) Sarko, A.; J. Appl. Pol. Sci., Appl. Pol. Symp. **28**, 729 (1976)
- 2) Chanzy, H., Peguy A., Channis S., Monzie P.; J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed. **18**, 1137 (1980)
- 3) Kiessig, H.; Das Papier **22**, 263 (1968)

- 4) Krässig, H.; *Das Papier* **33**, V9 (1979)
- 5) Fischer, E.W., Herchenröder P., Manley R.St.J., Stamm M.; *Macromolecules* **11**, 213 (1978)
- 6) Hermans, P.H.; „Physics and Chemistry of Cellulose Fibres“, Elsevier (1949)
- 7) Wakeham, H., in „Cellulose and Cellulose Derivatives“, chapter 11, Interscience (1955)
- 8) de Vries, H.; *Appl. Sci. Res.* **A3**, 111 (1952)
- 9) de Vries, H.; Thesis „On the Elastic and Optical Properties of Cellulose Fibres“, Techn. Univ. Delft, The Netherlands (1953)
- 10) Stuart, H.A. ed.; „Die Physik der Hochpolymeren“, Bd. 3, Kap. 5, 6 (1955), Springer Verlag
- 11) Stuart, H.A. ed.; „Die Physik der Hochpolymeren“, Bd. 4, Kap. 6 (1956), Springer Verlag
- 12) Northolt, M.G.; *Polymer* **21**, 1199 (1980)
- 13) Northolt, M.G., R. v. d. Hout, *Polymer* **26**, 310 (1985), in press.
- 14) Sakurada, I., Nukushina Y., Ito T.; *J. Polym. Sci.* **57**, 651 (1962)
- 15) Mann, J., Roldan-Gonzalez L.; *Polymer* **2**, 549 (1962)
- 16) Sakurada, I., Ito T., Nakamae K.; *Makrom. Chemie* **75**, 1 (1964)
- 17) Mann, J., Roldan-Gonzalez L., Wellard H.J.; *J. Polym. Sci.* **52**, 165 (1960)
- 18) Jones, D.W.; *J. Polym. Sci.* **52**, 173 (1960)
- 19) Fisher, D.G., Mann J.; *J. Polym. Sci.* **52**, 189 (1960)
- 20) Gardner, K.H., Blackwell J.; *Biopolymers* **13**, 1975 (1974)
- 21) Sarko, A., Muggli R.; *Macromolecules* **7**, 486 (1974)
- 22) Stipanovic, A.J., Sarko A.; *Macromolecules* **9**, 851 (1976)
- 23) Kolpak, F.J., Blackwell J.; *Macromolecules* **9**, 273 (1976)
- 24) French, A.D.; *Carboh. Res.* **61**, 67 (1978)
- 25) Atalla, R.H., Vanderhart D.L.; *Science* **20**, 283 (1984)
- 26) Tashiro, K., Kobayashi M., Tadokoro, H.; *Macromolecules* **10**, 413 (1977)
- 27) Treloar, L.R.G.; *Polymer* **1**, 290 (1960)
- 28) Atalla, R.H.; *J. Appl. Pol. Sci., Appl. Pol. Symp.* **37**, 295 (1983)

## Diskussion

**Berger:** The hydrogen bonding plane of cellulose I and cellulose II in your slides is very different compared with that given in the literature by Blackwell and Gardner. They are of the opinion that the hydrogen bond between C<sub>6</sub> and C<sub>3</sub> in the second chain has a very important intermolecular function. You now said that the bond between C<sub>6</sub> and C<sub>2</sub> is very important. This is strange.

**Northolt:** Looking at the X-ray diffraction analysis work as a crystallographer, I believe that one should not give too much attention to the details of the crystal structures proposed for cellulose. There are only about 40 observed reflections in the X-ray pattern and many atomic parameters to refine. The hydrogen bonds, which are relevant to my hypothesis regarding the difference between the elastic moduli of the cellulose I and II chains, are the bonds within the cellulose chain. The intermolecular hydrogen bonds hardly effect the chain modulus. The first structure of native cellulose I showed was proposed by Gardner and the structure shown for cellulose II was

proposed by Blackwell. They differ only slightly from the structures proposed by others mentioned in my paper. However, these differences are not relevant with regards to my interpretation of the tensile behaviour of cellulose fibres.

**Lenz:** I have a question concerning the orientation. Let us look at high strength polyethylene, where also high tensions are possible. To my opinion, only if you find no difference in the crystalline orientation and the overall orientation, measured by birefringence, you can say that the fiber has a one phase structure. With synthetic fibres it is possible to measure the overall orientation, by sound-velocity or by birefringence and also to determine only the orientation of the crystalline phase. Mostly there is a difference and you find a smaller orientation for the amorphous phase, the orientation of which is responsible for all dynamic properties. Did you make such measurements and did you also see a difference between the two phases, such as crystalline and amorphous?

**Northolt:** I concluded from the small-angle X-ray scattering pattern of the well-oriented cellulose fibres that there are no indications for a second phase having a significantly different electron density. Of course, as can be seen on the wide-angle X-ray diffraction pattern, there is some disorder in these fibres. But since we are trying to understand mechanical properties and not discussing structural features we should raise the question whether there is a second phase with mechanical properties being different from the crystalline phase. I hope that I have shown that for the interpretation of the presented measurements a second phase is not needed, and after all I could not detect this phase. However, the presented model only accounts for the elastic extension of the fibre. Any viscoelasticity is probably related to the rotation of the crystallites towards the stress direction, i.e. it will effect the shear modulus  $g$  of the crystallites. An extension of the model for viscoelasticity may be possible by introducing a time dependent shear modulus  $g(t)$ .

**Lenz:** If you stretch polypropylene or polyethylene very high, 1 : 15 to 1 : 20, you don't find any small angle x-ray scattering reflections, they are completely diminished. Nevertheless you can work with this hypothesis that there are two phases and there is a good relation between orientation of the amorphous phase and the dynamic properties. There is no correlation between the orientation of the crystalline phase and the dynamic properties. Therefore it could be possible to calculate the overall orientation and the crystalline orientation by the Hermans orientation functions.

**Northolt:** In principle you are right. However, if you look at the definition of the orientation parameter  $\langle \sin^2 \varnothing \rangle$ , as determined by X-ray diffraction, you will notice that the tails of the azimuthal scan of a reflection are heavily weighted. Now the tails of the orientation distribution have the lowest precision due to the low intensity and the uncertainty in the determination of the base line.

Therefore I think that it is not possible to derive a value for the crystallite orientation, which is accurate enough to determine an orientation parameter of any amorphous phase present in small quantities.

**Lenz:** I do understand your point of view. But the reason that you found no small angle scattering could be explained by the fact that the crystalline density is as high in the amorphous phase as it is in the crystalline parts.

**Northolt:** Your proposal for an amorphous phase having the same density as the crystalline phase seems to me for topological reasons not useful. Significant differences in the packing modes of polymer chains are reflected in differences in densities. The problem is that the term amorphous phase is badly defined. I rather like to talk in terms of a possible different phase which is characterized by some well-defined properties. In addition we cannot observe anything like an amorphous phase directly; X-ray diffraction does not detect order in matter.

**Herlinger:** Was wissen Sie über die Struktur der Lösungen? Sie haben ja auch viel mit aromatischen Polyamiden gearbeitet. Dort haben Sie natürlich strukturierte flüssigkristalline Lösungen vorliegen. Der Bildungsmechanismus beim Ausfällen und die Vororientierung in der Lösung dürften bei aromatischen Polyamiden und bei diesen Hochmodulfasern ähnlich sein, deshalb finden Sie auch keine zweite ausgeprägte amorphe Phase. Ich stimme Ihnen voll zu: die mechanischen Eigenschaften mit einer Phase zu erklären, wenn sie durch die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen und die Struktur der Lösung erklärt werden können. Aber konkret nun meine Frage: Wie sieht die Struktur der Lösung aus?

**Northolt:** I have not worked in the area of cellulose solutions. Regarding the work on aramid fibres I learned a lot from the early papers on cellulose structure by Hermans, Kratky etc. With respect to the solutions the observations show that anisotropy in cellulose solutions occurs probably at a higher concentration than in aramide solutions. This indicates that cellulose chains are less rigid than the aramide chains. However, the detection of anisotropy in itself is not without problems. Since it is phenomenologically a matter of order, diffraction techniques should be most suitable. Also an appreciable birefringence, which does not disappear immediately after shearing of the liquid is stopped, is an indication for liquid crystallinity.

**Neraldi:** Could you tell us a little bit more of this new fiber? Is it coming from a new phase?

**Northolt:** Cordenka EHM is not a new fibre, it is a viscose fibre that is highly stretched in the process. Today it is the strongest regenerated cellulose fibre in the world.

**White:** I recently saw a patent by Du Pont, which describes cellulose fibers having a tenacity over 120 cN/tex by spinning a solution of acetate and then saponifying it. Do you think that we could spin cellulose directly or would we have to go over intermedia?

**Northolt:** I know the publications and I am very curious to see the fibre, because according to the reported properties it may have the cellulose I structure. When you study the paper by Sarko on the packing analysis of cellulose chains, you will see that packing energies between the different structures are very small. This will probably make it difficult to preserve the cellulose I conformation in a process, however, this is a question for the physical chemist.

**Basch:** Have you studied the influence of the moisture content on the elastic modulus?

**Northolt:** There is certainly a great effect of water on the properties of cellulose because of the many hydroxyl groups. All our measurements reported here were done at standard conditions of 21 ° C and 65 % relative humidity. Introduction of water during measurement of the dynamic modulus of a fibre does effect the observed values because the water decreases probably the shear modulus  $G$  of the crystallites. However, the effect of water was not the topic of this investigation and I like to refer to the many publications on this subject.

# Colloid & Polymer Science

Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere  
Official Journal of the Kolloid-Gesellschaft

Editors: Prof. Dr. H.-G. Kilian, Abt. für Experimentelle Physik, Universität Ulm  
Prof. Dr. A. Weiss, Institut für Anorganische Chemie, Universität München

COLLOID & POLYMER SCIENCE is an international journal incorporating both colloid and polymer disciplines. Its articles range from solid state physics, polymer and colloid chemistry, to biophysics, biology and medicine.

## Subscription Information:

ISSN 0303-402X

Publication: Monthly

Subscription Price: DM 840,-, US \$ 305,00 per year plus mailing charge

(Members of the Kolloid-Gesellschaft receive 20 % reduction)

*Please ask for a sample copy*

## Progress in Colloid & Polymer Science, Volume 69

A. WEISS, Munich (ed.)

### Surfactants, Micelles, Microemulsions and Liquid Crystals

#### Proceedings of the 31st Meeting of the Kolloid-Gesellschaft, Bayreuth '83

1984. 184 pages.

Hardcover DM 120,-, US \$ 48.00

ISBN 3-7985-0655-8

This book presents the papers of the 31st meeting of the Colloid Society at Bayreuth in 1983. The reader of this volume will obtain comprehensive information on the latest developments in colloid chemistry.

## Progress in Colloid & Polymer Science, Volume 68

H.-G. KILIAN, Ulm  
and A. WEISS, Munich

### Frontiers in Colloid Science

#### In Memoriam Professor Dr. Bun-ichi Tamamushi

1983. 162 pages.

Hardcover DM 120,-, US \$ 48.00

ISBN 3-7985-0637-X

This outstanding volume contains original articles by the leading researchers in colloid and polymer science. Dedicated to the late, renowned Professor Bun-ichi Tamamushi, this book truly reflects the frontiers of research in this field.

American Orders to: Springer-Verlag New York, 175 Fifth Ave., New York, N. Y. 10010,  
other countries to your bookseller or directly to:



**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag,  
P. O. Box 111008, 6100 Darmstadt/FRG**

## Verfahren zur Viskoseabgasreinigung

Dipl.-Ing. M. G. Illmer, Ing. G. Baurhenne, Davy-Bamag GmbH., Butzbach, Bundesrepublik Deutschland

Das Referat umfaßt folgende Punkte:

Herkunft und Beschaffenheit der bei der Viskoseherstellung anfallenden Abgase mit Hinweisen auf Art und Größe der Schadstoffbelastungen;

Darstellung der technischen Entwicklung in der Behandlung und schadlosen Entsorgung der Abgasströme in der Vergangenheit und heute;

heutiger Stand der Technik mit Nennung der verfügbaren Verfahren in diesem Abluftreinigungsbereich;

Erfahrungen aus Erstellung und Betrieb von Abluft- bzw. Abgasreinigungsanlagen mit besonderem Schwerpunkt der Betriebssicherheit; Hinweise und Beispiele über Anlagenleistungen, Energieverbrauch, Wertstoffrückgewinnung, Optimierung.

The talk deals with the following topics:

Origin and composition of exhaust gases produced in manufacture and processing of viscose rayon with reference to type and amount of pollution loads.

Description of the technical development of processes for purification and pollution- and nuisance-free disposal of exhaust gas streams from the past until the present time.

Present technical achievement, points of view and available processes for purification of this type of exhaust gases.

Experience gained in construction and operation of exhaust air or exhaust gas purification plants with emphasis on reliability of operation. Examples of plant capacities, power consumption, recovery of valuable materials, optimization.

### 1. Einleitung

Sowohl bei der eigentlichen Herstellung der Viskose als auch bei der Weiterverarbeitung des Grundproduktes Viskose entstehen gasförmige, schadstoffbeladene Abgase, die ohne jeden Zweifel bei ihrer Freisetzung zu einer, wenn auch unterschiedlichen, Umweltbelastung führen.

Die nachfolgenden Ausführungen befassen sich ausschließlich mit den in der Viskoseindustrie entstehenden, mit dem Abgas (der Abluft) ausgetragenen Schadstoffen, und zwar nicht aus der Blickrichtung des Viskoseproduzierenden und -verarbeitenden, sondern aus der Sicht des Erstellers von Anlagen zur schadlosen Entsorgung der in der Abluft vorhandenen Schadstoffe. Hierdurch sind die folgenden Darlegungen in ihrem Umfang sachlich begrenzt. Der thematischen Aufgabenstellung folgend, sind die folgenden tangierenden Bereiche nicht in diesem Referat behandelt:

- die mögliche Vermeidung oder Reduzierung der entstehenden Schadstoffe nach Art und Menge in den Produktionsstätten durch beispielsweise Umstellung und/oder Aufgabe von speziellen Produktarten; ebenfalls ein Bereich des aktiven Umweltschutzes,
- die in diesem Umfeld wichtige Sicherheit und der Schutz am Arbeitsplatz und die sich bietenden technischen Lösungen,
- die komplexe Lösung aller Emissionsprobleme einer Viskosefabrik; angesprochen ist nur die Behandlung

einzelner definierter Teilströme bestimmter Produktionsstufen,

- die wirtschaftliche Betrachtung mit Einbeziehung der Investitions- bzw. Betriebskosten, z. B. welcher Kostenaufwand notwendig ist, um eine weitergehende Behandlung der Abluft hinsichtlich reduzierter Schadstoffgehalte durchzuführen.

Die Ausführungen dieses Vortrages sind bewußt beschränkt auf die Art und Menge der entstehenden Schadstoffe in der Abluft der Viskoseindustrie. Sie behandeln die nach dem Stand der Technik gegebenen Möglichkeiten einer für die Umweltentlastung ausreichenden und doch wirtschaftlichen Entsorgung bzw. Beseitigung dieser Schadstoffe und deren technischer Machbarkeit.

### 2. Arten und Mengen der Schadstoffe

Zur Herstellung und Verarbeitung der Viskose ist der Einsatz von Schwefelkohlenstoff hauptsächlich als Reaktions-träger notwendig. Der in der Produktion eingesetzte Schwefelkohlenstoff wird in den einzelnen Produktionsstufen zum überwiegenden Teil unverändert freigesetzt. Ein verbleibender Restteil erfährt durch ablaufende Nebenreaktionen u. a. seine Umsetzung zu Schwefelwasserstoff, der beispielsweise in seiner Toxizität mit der Blausäure durchaus vergleichbar ist. Mit dem Schwefelkohlenstoff und dem Schwefelwasserstoff sind auch schon nach Art und Menge die bedeutendsten Schadstoffe der Abluft der Viskoseindustrie aufgezeigt.

Die Giftigkeit beider Stoffe und ihre Neigung, hochexplosive Luftgemische zu bilden, führen allein aus dem Aspekt der notwendigen Sicherheit im Betrieb der Produktionsanlagen zu aufwendigen Spülungen und Absaugungen, letztlich schon eine Umweltschutzmaßnahme zur Einhaltung der MAK-Werte in der Raumluft zum Schutz des Personals.

Nach unserer zweifellos recht umfassenden Kenntnis der Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Viskose, wagen wir folgende Aussage: Seit langer Zeit sind Anstrengungen in der Viskoseindustrie mit Erfolg durchgeführt worden, um die Umweltbelastung durch technologische und verfahrenstechnische Maßnahmen zu reduzieren. Der allgemein gültigen Forderung: Umweltschutz hat bei der eigentlichen Produktion und deren Abläufen zu beginnen, wird hier weitgehend entsprochen.

In Abhängigkeit von den einzelnen Produktionsverfahren sowie dem Erzeugnis (ob Filamentgarn = Rayon, Spinnfaser = Zellwolle oder Zellglasfolien) sind die anfallenden Abgasvolumina und deren Kontaminierung mit den Schadstoffen Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, bezogen auf jede Tonne erzeugten Produkts, unterschiedlich groß.

Nach Angaben der Literatur von Produzenten entstehen je Tonne Produkt zwischen 50.000 bis 400.000 m<sup>3</sup> Abluft mit einer Belastung an Schwefelkohlenstoff zwischen 800 und 4000 mg/m<sup>3</sup> und Schwefelwasserstoff zwischen 100 und 2000 mg/m<sup>3</sup>. Hieraus läßt sich sehr leicht errechnen, welche Größenordnung an Schadstoffen und damit welchen Stellenwert die Entsorgung gerade dieser Industrie für den Umweltschutz hat.

*Zur Verdeutlichung:*

Mit Durchschnittswerten gerechnet, können bei der Produktion von 1 Tonne Faser 400 kg Schwefelkohlenstoff und 200 kg Schwefelwasserstoff entstehen.

Das Bestreben der Anlagenhersteller und Produzenten, die Schadstoffkonzentrationen in der Abluft durch beispielsweise weitergehende Apparatkapselung zu erhöhen, findet einen Niederschlag bei der Absaugung hochkonzentrierter Teilströme von Maschinen.

Die Schadstoffbelastung beträgt hier 1,5 - 15 g/m<sup>3</sup> an Schwefelkohlenstoff und 0,15 - 2 g/m<sup>3</sup> an Schwefelwasserstoff. Die den Abluftreinigungsanlagen zugeführte Abluft ist fast ohne Ausnahme bis 100% Wasserdampf gesättigt und hat eine Temperatur von 30 - 45° C.

Neben den bereits aufgezeigten Schadstoffen Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff werden mit der Abluft auch nicht unbedeutende Mengen von Aerosolen, z.B. aus der Spinnbadflüssigkeit (Schwefelsäure, Natriumsulfat usw.) mitgeführt und in die zu behandelnde Abluft eingebracht.

Grundsätzlich ist es möglich und auch aus Sicht des Umweltschutzes erforderlich, folgende Ströme (Teilstrome) der Viskoseindustrie durch Abluftreinigungsanlagen zu behandeln:

- Abgase der Viskoseherstellung, der Spinnbadbehandlung bei allen Viskoseverfahren (Zellwolle, Zellglas, Rayon);
- Abgase der Spinnmaschinen und der Nachbehandlung bei der Herstellung von Zellwolle und Zellglas; bei textilem Rayon die Abgase aus der Nachbehandlung.

Die zulässigen Emissionen an Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff nach der Abluftbehandlung sollten jeweils für die einzelnen Ströme getrennt und unterschiedlich in der Größe definiert sein, um die wirtschaftliche Verwertbarkeit nicht von vornherein in Frage zu stellen.

### 3. Abluftreinigungsanlagen in der Viskoseindustrie

#### 3.1. Geschichtliche Entwicklung

Die Tatsache, daß Schwefelkohlenstoff einen Anteil von 3 - 6,5% an dem Erzeugerpreis je Tonne fertiger Fasern hat, führte schon in den Anfängen dieser Industrie bei den Herstellern zu dem Bestreben, Schwefelkohlenstoff aus der Abluft zurückzugewinnen und wieder in der Produktion einzusetzen.

In den 30er Jahren wurde hier auch die seinerzeit aufgekommene Aktivkohleabsorptionstechnik in die technische und wirtschaftliche Betrachtung dieser Rückgewinnung von Wertstoffen miteinbezogen. Entsprechende Versuche machten jedoch sehr schnell deutlich, daß der den Schwefelkohlenstoff immer begleitende Schwefelwasserstoff einen erheblichen Störfaktor bei der Anwendung der Aktivkohleverfahren darstellte.

Der Schwefelwasserstoff wurde zum überwiegenden Teil in der Aktivkohleschüttung zu Schwefelsäure und Elementarschwefel oxidiert. Diese Oxidationsprodukte lagerten sich in den Poren der Aktivkohle ab und machten in kürzesten Zeiträumen die Physisorption des Schwefelkohlenstoffes unmöglich.

Die Konsequenz aus dieser Tatsache war, daß bei dem Vorhaben, die Aktivkohleabsorption dennoch zu verwenden, der Schwefelwasserstoff zuvor aus der Abluft entfernt werden mußte.

Hierzu wurden im Laufe der Jahre verschiedenartige Naß- bzw. Trockenverfahren entwickelt und eingesetzt, und zwar als Abgaswäschen oder nach dem Raseneisenerzverfahren, einem sog. Trockenverfahren.

Ausgehend von der damaligen Zielsetzung der Rückgewinnung von Wertstoffen aus der Abluft läßt sich eine andere Zuordnung dieses Schwefelwasserstoff-Entfernungsverfahrens anwenden, bezogen auf die jeweiligen Rückgewinnungsprodukte: die Gewinnung von Natriumsulfid mit dem sog. *Laugenwaschverfahren* und von elementarem Schwefel, mit dem Raseneisenerzverfahren, Ferrisul-Verfahren, Thylox-Verfahren und Giammarco-Verfahren.

Bei den bereits angesprochenen Waschverfahren kann weiter unterschieden werden nach Verfahren, die auf rein chemischer Bindung (reine Natronlauge) oder Oxidation mit Elementarschwefelerzeugung bei gleichzeitiger Waschlauge-Regeneration basieren. Hierzu können die folgenden Verfahren eingesetzt werden: Thylox, Giammarco-Vetrokoke, Stretford, Soda-Hydrochinon, Ferrisulf und Cataban.

Alle aufgezeigten Verfahren zeigten in der Praxis aus un-

terschiedlichsten Gründen aber den gleichen Mangel, nämlich große Störanfälligkeit im Dauerbetrieb.

Das hat zur Folge, daß heute fast ausschließlich nur noch bei diesen Verfahren die *Rein-Natronlaugenwäsche* in der Praxis Anwendung findet, aber auch wieder nur dann, wenn die Entsorgung der mit Sulfiden und anderen Schwefelverbindungen beladenen Abwässer aus der Sicht der Abwasserbelastung zulässig ist.

Zur Abrundung der vorher beschriebenen Verfahrenspalette sei auf das LO-CAT-Verfahren hingewiesen.\* Da aber keine Erfahrungen mit derartigen Anlagen in der Viskoseabluftreinigung bekannt sind, soll an dieser Stelle auch nicht weiter auf dieses Verfahren eingegangen werden.

#### 3.2. Verfahrensablauf der herkömmlichen Abluftreinigungsanlage

Wie schon vorher ausgeführt, ist der verfahrenstechnische Ablauf einer Anlage zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff aus der Abluft mit Verwendung der Aktivkohleabsorptionstechnologie durch zwei getrennte Verfahrensschritte festgelegt:

- Schwefelwasserstoffentfernung aus dem Abgas, anschließend
- Schwefelkohlenstoffentfernung mit Rückgewinnung des Schwefelkohlenstoffes.

Der hier in der Vergangenheit angewandte Verfahrensablauf umfaßte diese beiden Verfahrensstufen. Die erste Stufe, die Laugenwäsche, diente zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und die zweite nachgeschaltete Stufe, die Aktivkohleabsorption, der Schwefelkohlenstoffentfernung aus der Abluft.

In der Praxis wird mit einer Natronlaugenwäsche als erste Stufe ein Restgehalt von ca. 10 - 30 mg/m<sup>3</sup> an Schwefelwasserstoff erreicht. Hauptsächlichliche Verwendung finden sogenannte Turmwäscher, ausgeführt als Füllkörper-Pakungs-Strahl- oder Düsenwäscher.

Wird eine derartige verfahrenstechnische Schaltung gewählt, so ist Voraussetzung für einen störungsfreien Betrieb, daß keine Natronlaugenaerosole mit der in der 1. Stufe gewaschenen Abluft auf die Aktivkohle der Schwefelkohlenstoff-Aktivkohle-Absorptionsstufe gelangen. Diese Aerosole führen unmittelbar zur Schädigung und Zerstörung der Aktivkohle und zum Ausfall der zweiten Stufe.

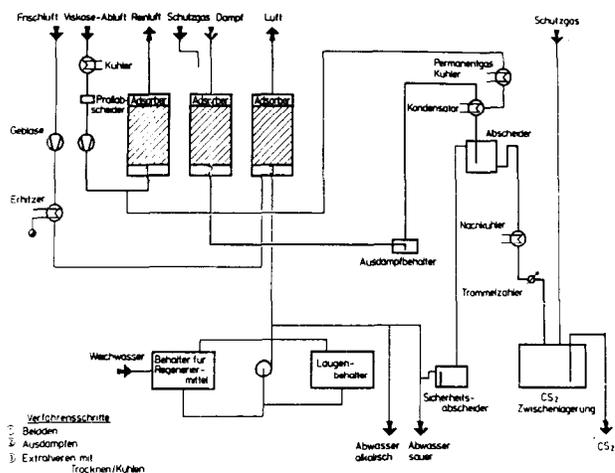


Abb. 1: Verfahrensschritte einer Rückgewinnungsanlage für Schwefelkohlenstoff

\* Es handelt sich um eine oxidative Wäsche, welche nach einem verbessert stabilisierten alkalisch-wässrigen Eisen-Redox-System arbeitet.

Unter Beachtung dieser Bedingung erfolgt bei diesem verfahrenstechnischen Konzept die Abscheidung des Schwefelkohlenstoffes durch Adsorption an engporiger, hydrophober Aktivkohle. Dazu wird die schwefelkohlenstoffhaltige Luft auf optimale Adsorptionsbedingungen eingestellt und mit Hilfe eines Gebläses durch die mit Aktivkohle gefüllten Adsorber gefördert. Eine solche Anlage besteht aus mindestens drei Adsorbern (Abb. 1). das Beladegas (Abluft) strömt von unten nach oben. Wird in der den Adsorber verlassenden behandelten Luft der Grenzwert an Schwefelkohlenstoff erreicht, erfolgt der Abbruch der Beladung und die automatische Umschaltung auf den nächsten, zuvor regenerierten Adsorber.

Die Regenerierung des beladenen Adsorbers erfolgt mit Wasserdampf im Gegenstrom zur Beladerichtung. Zur Abreicherung des Sauerstoffgehaltes im Adsorber wird vor der Dampfaufgabe der Adsorber aus Sicherheitsgründen mit Schutzgas gespült.

Eine Darstellung der Abhängigkeit des Dampfverbrauches von der Schwefelkohlenstoffkonzentration in der Abluft pro Tonne rückgewonnenem Schwefelkohlenstoff zeigt die Abbildung 2.

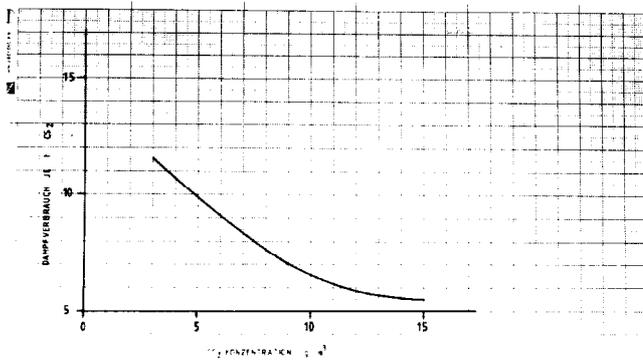


Abb. 2: Dampfverbrauch und CS<sub>2</sub>-Konzentration

Die bei der Regenerierung anfallenden Desorptionsschwaden verflüssigt man in einer nachgeschalteten Kondensation, das Kondensat wird nachgekühlt und in einem Abscheider Schwefelkohlenstoff vom Wasser physikalisch getrennt.

Der rückgewonnene Schwefelkohlenstoff ist ohne Nachbehandlung in der Produktion wieder verwendbar.

Nach dem Desorbieren wird die Aktivkohle zur Regulierung des Wassergehaltes mittels Frischluft getrocknet und

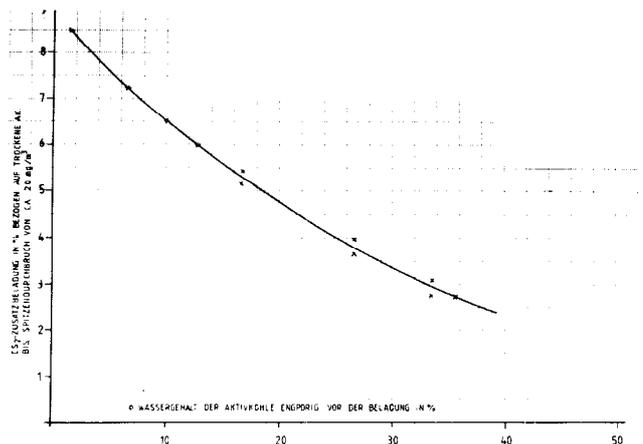


Abb. 3: Einfluß von Wassergehalten der Aktivkohle auf die CS<sub>2</sub>-Beladungshöhe

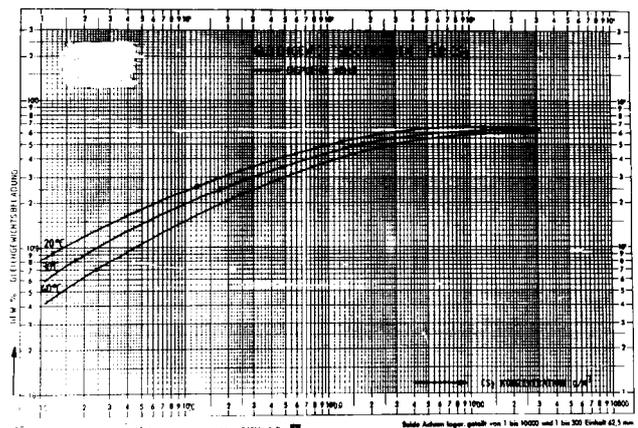


Abb. 4: Gleichgewichtsisothermen für CS<sub>2</sub> - engporige Kohle

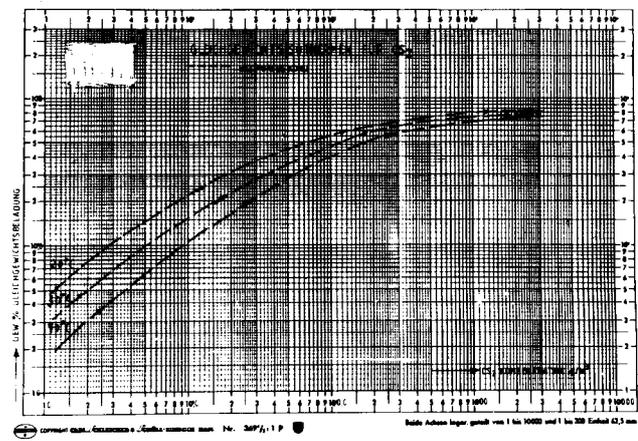


Abb. 5: Gleichgewichtsisothermen für CS<sub>2</sub> - weitporige Kohle

gekühlt. Manche Anwender verzichten auf eine Frischluftbehandlung, wenn die Feuchte auf der Aktivkohle durch das Beladegas reguliert werden kann.

Grundsätzlich gilt, daß die Adsorption und Adsorptionskapazität durch niedrigere Temperaturen (Abb. 4 u. 5) begünstigt wird und Wasser in den Aktivkohleporen die Adsorptionskapazität für Schwefelkohlenstoff heruntersetzt (Abb. 3).

Ein weiterer negativer Einfluß auf die Schwefelkohlenstoff-Adsorptionsfähigkeit übt die in der Aktivkohle sich anreichernde Schwefelsäure aus. Schwefelsäure entsteht aus dem Rest-Schwefelwasserstoff-Gehalt nach der Wäsche und aus einer in geringem Umfang (ca. 0,1%) stattfindenden Schwefelkohlenstoffhydrolyse während des Ad- und Desorptionsprozesses.

Dies macht von Zeit zu Zeit nach einem bestimmten Anreicherungsgrad der Schwefelsäure eine Wäsche der Aktivkohle zur Entfernung von Schwefelsäure und eventuell abgelagerten Elementarschwefel erforderlich, z. B. durch eine kombinierte Wasser-Natronlauge-Behandlung. Anschließend muß die Natronlauge mit großem Aufwand an Wasser sorgfältig aus dem Adsorber ausgewaschen werden.

Eine direkte Beaufschlagung der mit Säure angereicherten Aktivkohle mit Natronlauge ist nicht zulässig.

Eine technisch einfachere und betriebssichere Methode ist die ständige Neutralisation der Schwefelsäure mit Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsulfat. Damit wird die Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle sichergestellt und eine effektivere Auswaschung erreicht.

Das Ammoniak wird gasförmig in die Beladeluft einge-

speist und dadurch die Aktivkohle weitgehend neutral gehalten. Die Auswaschbarkeit von Ammoniumsulfat ist um ein Vielfaches einfacher, effektiver und wirtschaftlicher als die der Schwefelsäure und der Natriumsalze.

Nach dem vorbeschriebenen Verfahrensablauf – Laugewäsche plus nachgeschaltete Schwefelkohlenstoffadsorption – wurde in der Vergangenheit eine größere Anzahl Anlagen zur Schwefelkohlenstoffrückgewinnung gebaut, welche zum Teil heute noch betrieben werden. Bei entsprechender Auslegung der Anlagen und unter Einsatz wirklich erheblicher Mengen an Regenerationsmitteln sind Restwerte von 100 – 150 mg Schwefelkohlenstoff/m<sup>3</sup> in der gereinigten Abluft erreicht worden; die Mittelwerte lagen aber über 300 mg/m<sup>3</sup>.

Die ursprünglich wirtschaftlich begründete Forderung nach möglichst weitgehender Abluftreinigung von Visko-sebetrieben mit Rückgewinnung von Wertstoffen führte durch die Anforderungen des Umweltschutzes zur fast gleichzeitigen Entwicklung von zwei adsorptiv-katalytischen Verfahren, dem Thiocarb-Verfahren und dem Sulfo-sorbon-Verfahren. Voraussetzung dabei war die Beibehaltung der Wertstoffrückgewinnung und die Überwindung der Mängel der früheren Waschverfahren.

Beide Verfahren gelten ohne Einschränkung als Weiterentwicklung des zuvor beschriebenen herkömmlichen Adsorptionsverfahrens und ermöglichen es, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in einer einzigen Aktivkohleanlage abzuscheiden.

In beiden Verfahren wird der vorhandene Schwefelwasserstoff in spezieller Aktivkohle zu Elementarschwefel umgesetzt und abgelagert, während der Schwefelkohlenstoff gleichzeitig physikalisch adsorbiert wird. Die prozeftechnisch beiden Verfahren zugrundeliegende vergleichbare Konzeption wird aber mit unterschiedlichen Verfahrens-abläufen und apparatetechnischen Einrichtungen durchgeführt.

#### 4. Adsorptiv-katalytische Verfahren

##### 4. 1. Sulfo-sorbon-Verfahren

Der verfahrenstechnische Ablauf des Sulfo-sorbon-Verfahrens wird in Abbildung 6 dargestellt. Die Abluft wird mit einem Gebläse von unten nach oben durch die Adsorber mit zwei übereinander angeordneten, unterschiedlichen Aktivkohleschichten gefördert.

In der unteren Adsorptionsschicht, bestehend aus einer mit Jod imprägnierten (Oxidationskatalysator) weitporigen Aktivkohle, wird der Schwefelwasserstoff zu Elementarschwefel umgesetzt und in den Aktivkohleporen abgelagert. Aus etwa 3 – 5% des eingebrachten Schwefelwasserstoffes bildet sich durch Nebenreaktion Schwefelsäure, die ebenfalls in der Aktivkohle deponiert wird. Der Schwefel-

wasserstoff kann in dieser Aktivkohlestufe bis unter 1 ppm entfernt werden.

Die obere Adsorptionsschicht besteht aus einer feinporigen, hydrophoben Aktivkohle, die den Schwefelkohlenstoff aufnimmt. Nach den Angaben der Firma Lurgi sind Restgehalte an Schwefelkohlenstoff von 100 mg/m<sup>3</sup> erreichbar.

Die zuvor beschriebene Anordnung der Aktivkohleschütten übereinander bedingt die ausschließlich vertikale Bauart der Adsorber.

Die Regeneration der beladenen Adsorber erfolgt in verschiedenen Schritten nach unterschiedlichen Laufzeiten.

Nach Durchbruch des Schwefelkohlenstoffes bis zum Grenzwert wird, wie auch bei den herkömmlichen Verfahren zuvor geschildert, mit Wasserdampf nach vorheriger Inertgasspülung desorbiert, und die Desorptionsschwaden werden einer Kondensationseinrichtung zugeführt. Der so behandelte Adsorber steht anschließend für die erneute Schwefelkohlenstoffadsorption zur Verfügung.

Da die Aktivkohle der unteren Schicht bis zu 100% ihres Eigengewichtes an Elementarschwefel aufnehmen kann, ist eine größere Anzahl von Zyklen mit Ad- und Desorptionsschritten für Schwefelkohlenstoff möglich, bevor die untere Aktivkohleschicht mit Schwefel gesättigt ist und regeneriert werden muß.

Zunächst wird die Aktivkohle mit Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen und anschließend die mit Wasser benetzte Aktivkohle mit flüssigem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Extraktion erfolgt solange, bis eine ausreichende Menge des Schwefels abgelöst ist.

Nach beendeter Extraktion wird die mit Schwefelkohlenstoff voll benetzte Aktivkohle mit Wasserdampf desorbiert und anschließend die Aktivkohle mit Frischluft getrocknet und gekühlt. Der so regenerierte Adsorber kann anschließend zur Wiederbeladung in den Abgasstrom geschaltet werden.

Aus Betriebserfahrungen ist bei diesem Verfahren bekannt, daß während des Wasch- und Extraktionsvorganges Katalysatorverluste auftreten und nach einigen Extraktionen eine erneute Imprägnierung der ersten, unten angeordneten Aktivkohleschicht durchgeführt werden muß.

Das bei der Extraktion anfallende Schwefel-Schwefelkohlenstoffgemisch gelangt in eine Destillationsanlage, der Schwefelkohlenstoff wird hier abgetrieben, kondensiert und erneut eingesetzt.

Der als Destillationsrückstand anfallende geschmolzene Schwefel kann durch Strippung von den letzten Resten Schwefelkohlenstoff befreit und sowohl in flüssigem als auch festem Zustand mit hoher Reinheit (99,8%) abgegeben werden.

##### 4. 2. Thiocarb-Verfahren

Grundlage des Thiocarb-Verfahrens ist die Adsorption und Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel an spezieller schwermetallarmer, hydrophober mittel- bis weitporiger Aktivkohle, wobei die in geringem Maße in Nebenreaktion entstehende Schwefelsäure (3 – 6% des Schwefelwasserstoffes) ständig mit Ammoniak während des Adsorptionsvorganges neutralisiert wird. Dadurch wird die Aktivkohle immer im Zustand höchster Adsorptionsfähigkeit gehalten.

Das Verfahren kommt in zwei unterschiedlichen Anlagensystemen zur Anwendung, und zwar als Einbett- und Zweibettverfahren, auch als Thiocarb-Monobett-Verfahren und Thiocarb-Duobett-Verfahren bezeichnet. Beide Verfahren unterscheiden sich dadurch, daß bei der Einbettanlage die Adsorption von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in einem Adsorber mit einer Aktivkohleschicht stattfindet, während bei der Zweibettanlage mit zwei hintereinander geschalteten Adsorbern gearbeitet wird. Im ersten Adsorber erfolgt dann die Adsorption und Oxidation des Schwefelwasserstoffes an weitpori-

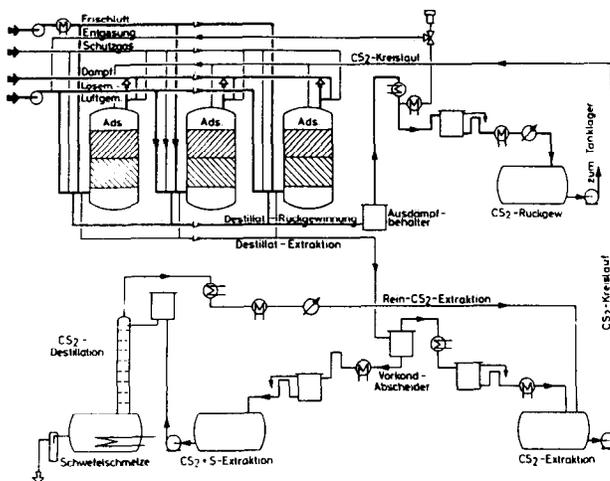


Abb. 6: Sulfo-sorbonanlage

ger Aktivkohle und im nachgeschalteten zweiten Adsorber die Adsorption des Schwefelkohlenstoffes an engporiger Aktivkohle.

Über die Wahl des einen oder anderen Systems entscheidet in erster Linie die Konzentration des Schwefelwasserstoffes in der Abluft. Die Oxidationsreaktion von Schwefelwasserstoff ist exotherm, je 1 g Schwefelwasserstoffkonzentration/m<sup>3</sup> kann eine Temperaturerhöhung von 4 – 5°C wirksam werden. Das bedeutet, daß durch die auftretende Temperaturerhöhung bei höheren Schwefelwasserstoffgehalten die gleichzeitig stattfindende Schwefelkohlenstoffadsorption erheblich negativ beeinflusst wird.

Für das Einbettssystem wurde aufgrund vorliegender Betriebserfahrungen als höchst zulässige Schwefelwasserstoffkonzentration 2 g/m<sup>3</sup> festgelegt, während beim Zweibettssystem die max. zulässige Schwefelwasserstoffkonzentration bis zu 6 g/m<sup>3</sup> beträgt.

Bei dem Zweibettssystem wird nach dem ersten Adsorber eine Zwischenkühlung der Abluft vorgenommen und hierdurch ein negativer Temperatureinfluß auf die Schwefelkohlenstoffadsorption im nachgeschalteten Adsorber verhindert.

### 4. 3. Thiocarb-Einbettverfahren

Die Abbildung 7 zeigt das Fließschema einer Thiocarb-Einbettanlage. Die Abluft wird mittels Gebläse von unten nach oben durch die nur mit einer einzigen einheitlichen Aktivkohleschüttung beschickten Adsorber gefördert. Vor Eintritt in den Adsorber erfolgt die kontinuierliche Anreicherung der Abluft mit der erforderlichen Ammoniakmenge.

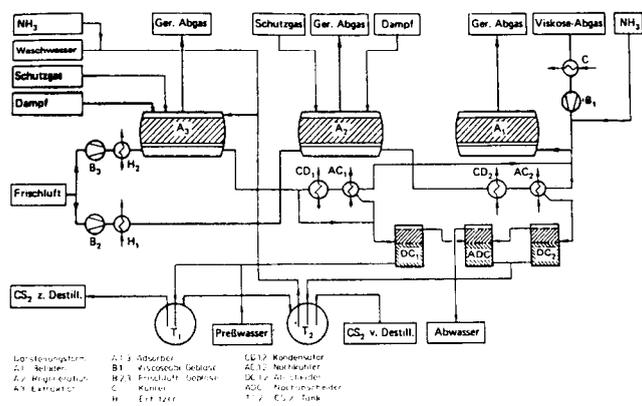


Abb. 7: Schema einer Viskoseabgasreinigungsanlage für CS<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S nach dem Thiocarb-Monobettverfahren

In dem unteren Bereich der Aktivkohleschicht erfolgt die Oxidation des Schwefelwasserstoffes und die Ablagerung des Schwefels unter gleichzeitiger Adsorption des Schwefelkohlenstoffes in dem mittleren und gegen Ende des Beladevorganges in dem oberen Schichtbereich des Adsorbers.

Wird in der den Adsorber verlassenden Abluft der Emissionsgrenzwert für Schwefelkohlenstoff erreicht, endet die Beladung. Die Umschaltung auf einen regenerierten Adsorber erfolgt automatisch.

Die Regeneration der beladenen Adsorber ist unterteilt in die Schritte: Schwefelkohlenstoffdesorption, Wasserwäsche und Schwefelextraktion. Sie erfolgen nach unterschiedlichen Laufzeiten.

Nach dem Schwefelkohlenstoffdurchbruch erfolgt, wie zuvor geschildert, die Desorption des Schwefelkohlenstoffes im Gegenstrom zur Beladerichtung mit Wasserdampf nach vorheriger Inertgasspülung. Die entstehenden Desorptionsschwaden werden einer Kondensations- und Kühleinrichtung zugeführt. Im Anschluß an die Wasserdampfde-

sorption wird die Aktivkohle mit erhitzter Frischluft teilgetrocknet und nachfolgend mit kalter Frischluft ausreichend gekühlt. So werden für die erneute Schwefelkohlenstoffadsorption die optimalen Bedingungen geschaffen.

In einem Abscheider trennt sich das gekühlte Desorbat-kondensat in eine Schwefelkohlenstoff- und wässrige Phase. Das Wasser kann nach Strippen mit Frischluft praktisch frei von Schwefelkohlenstoff abgegeben werden. Die entstehende Strippluft wird der Beladeluft zugeführt.

Die Tatsache, daß die unterste Schicht der Aktivkohleschüttung nahezu 100% an Elementarschwefel aufnehmen kann, erlaubt es, bis zu der zulässigen Anreicherung mit Elementarschwefel eine größere Anzahl von Ad- und Desorptionszyklen durchzuführen. Die Anzahl der Zyklen ist von der Schwefelwasserstoffkonzentration in der Abluft abhängig.

Mit der zunehmenden Schwefelanreicherung geht die Schwefelkohlenstoffadsorptionskapazität im Laufe eines Anreicherungszyklus geringfügig zurück.

Dieser verringerten Adsorptionskapazität kann durch eine entsprechende Auslegung begegnet werden.

Ist eine bestimmte Schwefelanreicherung erreicht, wird nach vorausgegangener Schwefelkohlenstoffdesorption zunächst die Aktivkohle durch Wasserwäsche von dem Ammoniumsulfat gereinigt und anschließend die mit Wasser benetzte Aktivkohle mit flüssigem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die feuchte Kohle verhindert einen stärkeren Temperaturanstieg und bildet oberhalb der Schwefelkohlenstofffüllung eine abdeckende Wasserschicht. Es wird immer die gesamte Kohleschüttung gewaschen und extrahiert, um auch die aus Nebenreaktionen des Schwefelkohlenstoffes entstandenen Produkte zu entfernen und die Aktivkohle im Zustand höchster Adsorptionsfähigkeit zu halten. Die Schwefelkohlenstoffmenge ist so bemessen, daß ca. 90% des abgelagerten Schwefels abgelöst werden.

Nach beendeter Extraktion und Ablassen des Schwefelkohlenstoffes wird die mit Schwefelkohlenstoff voll benetzte Aktivkohle mit Wasserdampf desorbiert, anschließend mit Frischluft getrocknet und gekühlt, und der Adsorber steht für die Wiederbeladung zur Verfügung.

Der schwefelhaltige Schwefelkohlenstoff wird einer Destillationsanlage zugeführt, der Schwefelkohlenstoff abgetrieben, kondensiert und steht anschließend zur Wiederverwendung zur Verfügung.

Der geschmolzene Schwefel wird durch Strippen vom Restschwefelkohlenstoffgehalt befreit. Er kann sowohl im flüssigen als auch festen Zustand mit einer Reinheit über 99,9% abgegeben werden.

Alle Operationen der Extraktion und Destillation erfolgen unter Abdeckung und Atmung mit Schutzgas. Die Förderung des Schwefelkohlenstoffes geschieht unter Einsatz von Prefwasser.

### 4. 4. Thiocarb-Zweibettverfahren

Der Betrieb einer Reinigungsanlage nach dem Thiocarb-Zweibettverfahren mit hintereinander geschalteten Adsorbern hat den gleichen Ablauf wie beim Thiocarb-Einbettverfahren.

Die Vorteile dieses Systems sind die bei hohen Schwefelwasserstoffgehalten erreichte höhere Schwefelanreicherung im ersten Adsorber, die Zwischenkühlung und die Vermeidung einer Vorbelastung der Schwefelkohlenstoff-Adsorptionsstufe durch Schwefelwasserstoff.

Die Aktivkohle in der ersten Stufe kann bis zur vollen Sättigung mit Schwefel angereichert werden, bevor auf einen anderen Adsorber umgeschaltet und extrahiert werden muß.

Die erste Stufe dient vielfach nur der alleinigen Entfernung von Schwefelwasserstoff. Sie wird beispielsweise vor vorhandenen Schwefelkohlenstoff-Rückgewinnungsanlagen anstelle einer Wäsche oder bei Abgasen mit niedrigem Schwefelkohlenstoffgehalt eingesetzt (Abb. 8).

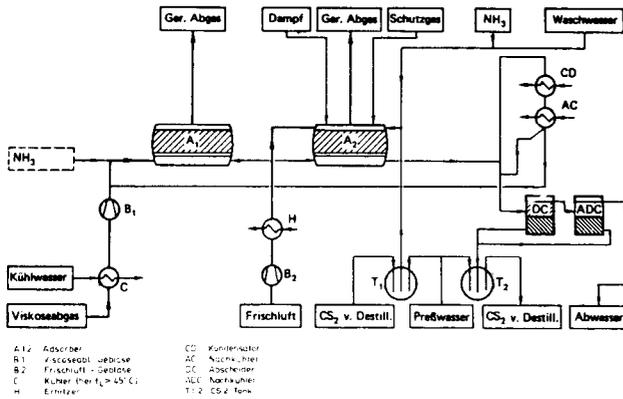


Abb. 8: Schema einer Viskoseabgasreinigungsanlage zur Entfernung von H<sub>2</sub>S nach dem Thiocarb-Verfahren

Die beim Thiocarb-Verfahren eingesetzte Aktivkohle ist so vorbehandelt, daß eine Nachbehandlung immer entfällt.

Das Thiocarb-Verfahren erhält durch die ständige Neutralisation der in Nebenreaktionen gebildeten Schwefelsäure mit Ammoniak und Ablagerung als Ammoniumsulfat die Schwefelkohlenstoff-Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle über lange Zeiträume. Dies ist ein Unterschied zu anderen Verfahren, wo unkontrollierte Reaktionen zwischen Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff nicht ausgeschlossen werden können. Ammoniumsulfat kann außerdem im Gegensatz zu Schwefelsäure wesentlich besser aus der Aktivkohle gewaschen werden, und die oft unangenehm in Erscheinung tretende Bindung erheblicher Wassermengen durch die Schwefelsäure unterbleibt.

Das Thiocarb-Einbettverfahren verbraucht für die Abluftförderung bei gleicher Luftgeschwindigkeit deutlich weniger Energie als das Thiocarb-Zweibettverfahren. Neben diesem geringeren Energieeinsatz sind die Investitionskosten ebenfalls niedriger als beim Thiocarb-Zweibettverfahren.

Beide Thiocarb-Verfahren reduzieren den Schwefelwasserstoffgehalt in der Abluft bis unter 1 ppm. Je nach Regenerationsmittelaufwand sind Schwefelkohlenstoffrestgehalte bis unter 100 mg/m<sup>3</sup> Abluft (i. M.) erzielbar, was in den im Betrieb erstellten Anlagen nachgewiesen worden ist.

**5. Beispiele aus der Praxis**

**5.1 Thiocarb-Monobettanlage mit Schwefelkohlenstoffrückgewinnung, Schwefelwasserstoffentfernung und Gewinnung von Elementarschwefel**

Aus einer Spinnfaserfabrik in Japan werden bei der Herstellung von Viskosefaser 166.000 m<sup>3</sup>/Std. schwefelkohlenstoff- und schwefelwasserstoffhaltige Abluft abgesaugt, welche in einer nach dem Thiocarb-Monobettverfahren arbeitenden Aktivkohle-Adsorptionsanlage entschwefelt werden. Die Abluft enthält ca. 1,9 - 2,1 g Schwefelkohlenstoff/m<sup>3</sup> und ca. 1,1 - 1,5 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup>. Die Anlage besteht aus fünf horizontalen Adsorbern, wovon sich jeweils drei im Verfahrensschritt Adsorption befinden.

In einem Adsorber wird im Wechsel die normale Schwefelkohlenstoffadsorption durchgeföhrt, ein weiterer Adsorber dient wechselweise der Schwefelextraktion.

Mit der Destillationsanlage wird Schwefelkohlenstoff und Schwefel höchster Reinheit (99,9%) produziert. Die Anlage wird vollautomatisch gesteuert und ist mit allen erforderlichen Sicherheitseinrichtungen ausgerüstet. Während der ca. 10jährigen Betriebszeit sind keine Sicherheitsprobleme aufgetreten.

Die Rückgewinnungsgrade betragen:

- 92 - 94% des Schwefelwasserstoffes in Form von Elementarschwefel,
- 93 - 94% des Schwefelkohlenstoffes.

Die Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffrestgehalte in der gereinigten Abluft werden kontinuierlich gemessen und betragen:

- für Schwefelwasserstoff unter 1 mg/m<sup>3</sup>,
- für Schwefelkohlenstoff bei frisch regenerierter Aktivkohle ca. 50 mg/m<sup>3</sup>; der Durchschnittswert liegt bei 180 mg/m<sup>3</sup>.

An Betriebsmittelaufwendungen sind pro Tonne rückgewonnenen Schwefelkohlenstoffes erforderlich:

Elektrische Energie:	ca. 2800 kWh
Kühlwasser:	ca. 2000 m <sup>3</sup>
Schutzgas:	ca. 300 m <sup>3</sup>
Wasserdampf:	ca. 21 t
Ammoniak:	ca. 80 kg
Waschwasser:	ca. 25 m <sup>3</sup>

Geeigneter Edelstahl als Konstruktionswerkstoff hat sich in allen Anlagenteilen bewährt.

**5.2 Thiocarb-Zweibett-Anlage mit Schwefelkohlenstoff-Rückgewinnung, Schwefelwasserstoff-Entfernung und Gewinnung von Elementarschwefel**

Aus einer Faser- und Folienfabrik in Japan werden bei der Herstellung aus Viskose 38.000 m<sup>3</sup>/Std. schwefelkohlenstoff- und schwefelwasserstoffhaltige Abluft abgesaugt, welche in einer Thiocarb-Zweibettanlage entschwefelt werden. Die Abluft enthält ca. 1,3 - 2,5 g Schwefelwasserstoff/m<sup>3</sup> und ca. 4 - 10 g Schwefelkohlenstoff/m<sup>3</sup>. Die Anlage besteht in der ersten und zweiten Stufe aus je zwei horizontalen Adsorbern, wovon sich jeweils einer im Verfahrensschritt Adsorption befindet. Von der ersten Stufe ist jeweils ein Adsorber in der Schwefelextraktion, während in der zweiten Stufe jeweils ein Adsorber der Schwefelkohlenstoff-Desorption unterzogen wird.

Die in größeren Zeitabständen erforderliche Wasserwäsche und Extraktion der Aktivkohle in der zweiten Stufe erfolgt während der Betriebsstillstandszeiten. Mit der Destillationsanlage wird Schwefelkohlenstoff und Schwefel höchster Reinheit (99,9%) produziert.

Die Anlage läuft vollautomatisch und verfügt über alle erforderlichen Sicherheitseinrichtungen.

Die Rückgewinnungsgrade betragen:

- 94% des Schwefelwasserstoffes in Form von Elementarschwefel,
- 96 - 97% des Schwefelkohlenstoffes.

Die Restgehalte in der gereinigten Abluft liegen für Schwefelwasserstoff unter 1 mg/m<sup>3</sup> und für Schwefelkohlenstoff im Durchschnitt bei 80 - 160 mg/m<sup>3</sup>.

An Betriebsmittelaufwendungen sind pro Tonne rückgewonnenen Schwefelkohlenstoffes erforderlich:

Mittelwerte bei stark schwankenden Konzentrationen:

Elektrische Energie:	ca. 1200 kWh
Kühlwasser:	ca. 600 m <sup>3</sup>
Schutzgas:	ca. 120 m <sup>3</sup>
Wasserdampf:	ca. 10,5 t
Ammoniak:	ca. 24 kg
Waschwasser:	ca. 8 m <sup>3</sup>

**Literatur**

- 1) Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft), Fassung vom 4. 2. 1983
- 2) VDI-Richtlinie 3452, Entwurf vom März 1977

- 3) Stöcker, U.: Abgasreinigung bei der Viskoseherstellung und Verarbeitung; Chem. Ing. Tech. 48, Nr. 10, 1976
- 4) Storp, K.; DBP 1224865, Metallges. AG Frankfurt: Verfahren zur Schwefelstoffabscheidung aus Gasgemischen
- 5) Mitteilungen der Firma Lurgi Umwelt und Chemotechnik GmbH, Frankfurt; T 1059/5.76
- 6) Baurhenne, Fischer, Kraus, Uffelmann: DBP 1189956, Bamag Verfahrenstechnik GmbH, Butzbach: Verfahren zur Rückgewinnung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel aus Abluft; kombiniertes Aktivkohleverfahren
- 7) Mitteilungen der Firma Davy Bamat GmbH, Butzbach
- 8) Mitteilungen der Bergbau-Forschung GmbH, Essen

## Diskussion

**Meier:** Wenn ich an Ihre Worte anschlieÙe, so möchte ich sagen, so schlecht ist die Viskoseindustrie auch wieder nicht. Die Mengenangaben für Schadstoffe, mit der die Viskoseindustrie nach Ihren Angaben fertig werden muß, erscheinen mir etwas reichlich hoch. Die Werte, die ich aus der Viskoseindustrie kenne, liegen bei 190 – 280 kg Schwefelkohlenstoff und 47 – 60 kg Schwefelwasserstoff/t Viskosefasern. Die von Ihnen angegebenen Werte: 400 kg Schwefelkohlenstoff, 200 kg Schwefelwasserstoff für 1 t Faser, entsprechen einem Schwefelkohlenstoffeinsatz von über 55%, bezogen auf den Zellstoff.

**Illmer:** Das mag schon richtig sein. Selbstverständlich war ich sehr vorsichtig mit den Zahlen, die ich hier angegeben habe. Ich habe diese Zahlen Viskosefabriken vorgelegt, und keiner der Beteiligten hat ihnen widersprochen.

**Baurhenne:** Wir geben hier eine enorme Schwankungsbreite an. Damit könnte diese Diskrepanz erklärt werden.

**Meier:** Es ist vom theoretischen Wert her schon unwahrscheinlich, daß heute ein Viskosefaserhersteller 50% des Schwefelkohlenstoffs aus der Abluft wieder zurückgewinnt.

**Illmer:** Da stimme ich mit Ihnen überein. Ich nehme diese Zahlen zurück.

**Studt:** Wiewiele Tonnen Kohle brauchen Sie, um eine Tonne Schwefelwasserstoff und eine Tonne Schwefelkohlenstoff zurückzugewinnen?

Wie hoch ist die Minimalkonzentration an Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff im Abgas, um diese Gase noch zurückzugewinnen?

**Illmer:** Es gibt hier keine Norm, weil die Verhältnisse sehr unterschiedlich sind. Die Vorlage der Aktivkohlemenge wird in erster Linie nicht durch die Konzentration an Schadstoffen bestimmt, sondern durch die Abluftmenge pro Zeiteinheit. Für den wirtschaftlichen Effekt sind ganz einfach bestimmte Strömungsgeschwindigkeiten einzuhalten. Eine wirtschaftliche Förderung der Abluft durch die Adsorber muß gegeben sein, und die bestimmt die Größe der Adsorber und weniger die Konzentration in der Abluft.

Zu Ihrer zweiten Frage möchte ich sagen, daß schon Anlagen gebaut worden sind für einen Schwefelkohlenstoffgehalt, der knapp 2 g/m<sup>3</sup> betrug, die höchsten Konzentrationen lagen bei 15 – 16 g/m<sup>3</sup>. Es gibt aber auch Hersteller, die es anstreben, 18 g/m<sup>3</sup> zu erzielen. Ob das möglich sein wird, ist eine Frage an die Betreiber. Für Schwefelwasserstoff haben wir Konzentrationen bis in den Milligrammbereich aufgearbeitet, die maximale Konzentration liegt bei 6 g/m<sup>3</sup>. Dabei muß ein Zweibett-System angewendet werden, weil mit einer Temperaturerhöhung von 4° bis 5° C/g Schwefelwasserstoffkonzentration während des Oxidationsprozesses gerechnet werden muß. So läßt sich ausrechnen, welche Temperaturerhöhung bei 6 g/m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoff eintritt. Sie erreicht dann schon die Sicherheitsgrenze.

**Möbius:** Ich glaube, keiner zweifelt die Effizienz Ihrer Verfahren an. Sie sind hervorragend. Das ist nicht das eigentliche Problem in der Viskoseindustrie. Das Problem liegt in den Kosten und der Effizienz, wie man die Gase erfassen kann. Für Filamente geht es noch, die Anlagen kann man extrem abkapseln – vor allem Neuanlagen. Wir haben aber

zwei Grenzen zu beachten, die obere und die untere Explosionsgrenze. Einen Abgasstrom kann man so weit aufkonzentrieren, daß man allerhöchstens 50% der unteren Explosionsgrenze erreicht, das sind die 15 g Schwefelkohlenstoff. Weiter geht es dann aus Sicherheitsgründen nicht. Den anderen Abgasstrom, beispielsweise die Spinnbadentgasung, kann man leicht oberhalb der oberen Explosionsgrenze halten. Damit erhält man ganz spezifische Abluftströme, aus denen sich dann die Kosten errechnen. Wer so verdünnte Abgase reinigt, wie die erwähnten Anlagen in Japan, muß sehr viel draufzahlen und könnte mit diesen Kosten seine Viskosespinnfasern bei uns sicherlich nicht verkaufen.

**Illmer:** Mich verwundert immer wieder, daß die Anlagen und Anlagentypen schon 25 Jahre ihren Dienst tun und daß bei den zwei Verfahren Thiocarb und Sulfosorbonverfahren in den letzten 10 Jahren keine richtige Weiterentwicklung eingetreten ist. Für mich stellt sich deshalb die Frage: Warum gibt es keine Weiterentwicklung während einer Zeit von 10 Jahren? Offensichtlich war der Bedarf für diese Anlagen gering und kein Anlagenbauer war in der Lage, so enorme Kosten aufzuwenden, um die Verfahren weiterzuentwickeln. Diese Verfahren haben heute den Stand von 1975.

**Päzler:** Sie erwähnten in Ihrem Vortrag, daß die Adsorptionsfähigkeit der Kohle auch abhängig ist von ihrem Wassergehalt. Welche Möglichkeiten gibt es, die Aktivkohle trocken zu halten bzw. das Wasser im Abluftstrom zu reduzieren?

**Baurhenne:** Die Abluft ist in den meisten Fällen zu konditionieren, bevor sie der Anlage zugeführt wird, weil die Abluftströme in der Regel meistens zu 100% mit Wasser gesättigt sind und Temperaturen um 40° haben. Man kann diese Ablüfte durch eine Direktkühlung mit Wasser kühlen, wodurch gleichzeitig gewisse Verunreinigungen abgeschieden werden oder durch eine indirekte Kühlung. Man kühlt bis auf ca. 30° C herunter, wobei die Abluft noch immer zu 100% gesättigt ist. Durch die auftretende Kompressionswärme im Gebläse wird dann eine Temperaturerhöhung um 7 – 8° C erreicht, und so wird die Abluft den Adsorbern zugeführt. Diese Abluft hat dann noch einen Spielraum bis zur 100%igen Sättigung.

Die Wassergehalte in der Aktivkohle betreffend: Wird die Wasserdampfadsorption angewendet, so erfolgt eine erhebliche Kondensation von Wasserdampf in der Anfangsphase, die durch die Aufwärmung des Systems hervorgerufen wird. Diese Wassergehalte müssen reguliert werden. Das System Adsorption – Desorption muß in einen Gleichgewichtszustand gebracht werden. Es gibt darüber unterschiedliche Meinungen. Eine hydrophobe Aktivkohle könnte man mit der Abluft konditionieren. In der Praxis hat sich aber gezeigt, daß eine Frischlufttrocknung und Kühlung der feuchten Aktivkohle in den meisten Fällen unumgänglich ist. Durch die Frischluftbehandlung wird der Wassergehalt so gesenkt, daß er bei der nachfolgenden Adsorption nicht mehr schadet.

Bei Schwefelkohlenstoff treten während der Adsorption keine Wechselwirkungskräfte auf wie bei vielen anderen Lösungsmitteln, beispielsweise einigen Kohlenwasserstoffen. Sicher kann aber dort, wo sich Wasser in den Aktivkohleporen befindet, kein Schwefelkohlenstoff adsorbiert werden. Das ist eines der Probleme dieses Prozesses.

**Stöhr:** Die Viskoseindustrie hatte in den letzten Jahren zunehmende Belastungen aus Umweltschutzaufgaben zu verkraften, früher mehr in Richtung Wasserreinigung, neuerdings stärker bei Abgasreinigung. Sie haben bei Ihrem Vortrag über technische Möglichkeiten der Abgasreinigung ausdrücklich die Ökonomie ausgeklammert. Die Viskoseindustrie kann dies natürlich nicht tun, insbesondere, wenn Sie berücksichtigen, wie viele Betriebe dieses Industriezweiges in den letzten Jahren geschlossen haben. Die Viskosebetriebe haben die gesetzlichen Auflagen der vergangenen Jahre erfüllt; von einem Stillstand der Entwicklung kann also nicht gesprochen werden.

Zur Abgassituation stand bisher  $H_2S$  wegen des Geruchs und der innerbetrieblich einzuhaltenen MAK-Werte im Mittelpunkt der Überlegungen. Neuerdings kommt zusätzlich die  $CS_2$ -Frage stärker in den Vordergrund, da  $CS_2$  ebenfalls mit dem sauren Regen in Verbindung gebracht wird. Hier gilt zu bedenken, daß die Emission von  $CS_2$  im Vergleich zu  $SO_2$ , z. B. der Kraftwerke und der Haushalte, nur einen Bruchteil darstellt und bei Verschärfung der Gesetzgebung bezüglich der  $CS_2$ -Emission sehr wohl die Ökonomie und die Überlebensmöglichkeit der Viskoseindustrie beachtet werden müssen.

**Illmer:** Meine Bemerkung war nicht als Vorwurf gegen die Viskoseindustrie gedacht.

**Möbius:** Ich möchte nur etwas feststellen, was man bei den Behörden immer wieder anbringen muß: Die Grenze der

Emission und auch die Möglichkeit der Reinigung ergibt sich durch die Zusatzabsaugung. Wir verstehen unter Zusatzabsaugung, wenn man auf die 10- bis 20fache Luftmenge gehen muß. Sollte man nun anfangen, auch diese Emissionen in Adsorptionsanlagen reinigen zu wollen, dann wird es gigantisch.

Wir in Deutschland haben große Probleme mit den Behörden, da eine neue TA-Luft (Technische Anleitung Luft) ansteht, eine Verwaltungsvorschrift, die nachträgliche Anordnungen erlaubt und nicht mehr zwischen Neu- und Altanlagen unterscheidet. Die Durchschnittsemissionen von Schwefelwasserstoff für die Gesamtanlage werden in Deutschland wahrscheinlich zwischen 20 bis  $50 \text{ mg/m}^3$  liegen; wir kämpfen noch um die 50. Der Wert kann aber möglicherweise später bei 20 bleiben. Bei Schwefelkohlenstoff beträgt er  $150 \text{ mg/m}^3$ , was durchaus einzuhalten ist.

**Zauner:** Er lag doch einmal bei  $5 \text{ mg/m}^3$ . Oder?

**Möbius:** Das war ein Mißverständnis. Im Rahmen der VDI-Richtlinie waren für Zellwolleanlagen  $50 \text{ mg/m}^3$  Schwefelwasserstoff vorgesehen, die aber dank neuerer Erkenntnisse der Behörden auf 20 mg herabgesetzt wurden. Allein die Zusatzabsaugung bringt aber schon höhere Werte.

**Illmer:** Bei dieser Betrachtung über  $\text{mg/m}^3$  erscheint es mir viel entscheidender, die Emissionsfracht zu betrachten, und zwar in der flächenmäßigen Verteilung. Alles andere halte ich für zweifelhaft.

## Zur Natur der Wechselwirkungen beim Lösen von Cellulose am Beispiel nichtwäßriger Lösungsmittelsysteme

Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Berger, Dr. rer. nat. Mathias Keck, Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Prof. Dr. rer. nat. habil. Burkart Philipp, Prof. Dr. sc. nat. Harry Schleicher, Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow-Seehof, DDR

Ausgehend von einer Analyse der physikalischen Struktur der Cellulose wird der Versuch unternommen, Bedingungen zum Lösen von Cellulose zu formulieren.

Es wird anhand eigener Ergebnisse gezeigt, daß die Ausbildung ionischer Strukturen in der Form wasserstoffbrückegebender Dipole bzw. symmetrische Zweizentrenwasserstoffbrücken den Auflösungsprozeß der Cellulose entscheidend beeinflussen. Hierbei erfolgt vor allem ein Angriff an der primären Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 6. Die Nichteinhaltung der Bedingungen für die Auflösung kann zum Abbau des Cellulosemoleküls führen.

UV-spektroskopische Untersuchungen unterstützen diese Annahme. Der gleichzeitige Einfluß von Dispersionswechselwirkungen wird diskutiert.

Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen wird ein erweitertes Säure-Base-Wirkprinzip formuliert, was unseres Erachtens eine verallgemeinernde Betrachtung aller bisher bekannten Lösungsmittelsysteme erlaubt und bedingt Prognostizierbarkeit potentieller Lösungsmittel gestattet. Dieses Wirkprinzip wird mit Ergebnissen spektroskopischer Messungen und Löseversuchen belegt.

Starting from an analysis of the physical structure of cellulose and a short review of cellulose solvent systems an attempt is made to define interaction conditions for dissolving cellulose.

From experimental results of our own and of other groups it is shown that "pseudoionic" structures, i.e. H-bond linked dipoles or symmetric two-centre H-bonds play a decisive role in the dissolution process. The OH-group in C-6 position obviously is preferentially involved in forming these intermolecular complexes.

Borderline structures of these complexes can provoke cellulose degradation during dissolution. The influence of dispersion forces on promoting swelling and dissolution is still open to discussion.

On the basis of Gutmann's generalized electron-donor-acceptor-concept an extended acid-base-concept is presented for cellulose-solvent-interaction that may be used to describe the mode of action of many cellulose solvent systems, especially of dipolar-aprotic ones, and that seems to be applicable to estimate the efficiency of a potential solvent system in advance. Spectroscopic data on the interaction between dipolar-aprotic systems and cellulose, or suitable model compounds, resp. as well as the results of dissolution screening tests with various solvent system, are presented and discussed with regard to the above mentioned concept.

### 1. Einleitung

Der älteste großtechnisch hergestellte Chemiefaserstoff, der Viskosefaserstoff, hat mit ca. 3 Mio. t/Jahr einen

Marktanteil von ca. 25% an der Chemiefaserstoffproduktion. Um das Jahr 2000 wird mit einer Produktionsmenge von 4 bis 5 Mio. t/Jahr gerechnet<sup>1</sup>.

Die ständige Verfügbarkeit des Rohstoffes Holz (50 Mrd. t/a Cellulose werden durch die Landpflanzen produziert), die große Variabilität der Ausgangssubstanz Cellulose und die günstigen bekleidungsphysiologischen Eigenschaften der Cellulosefaserstoffe werden künftig nur effektiv wirksam werden, wenn es gelingt, die durch den Viskosespinnprozeß bedingten Umweltprobleme zu lösen und den Herstellungsprozeß (Prozeßstufenzahl) einfacher zu gestalten.

International werden dazu in den Forschungs- und Entwicklungskollektiven vor allem zwei Zielstellungen bearbeitet:

- die Weiterentwicklung des Viskoseverfahrens mit dem vorrangigen Ziel einer Verringerung der Umweltbelastung und eine entscheidende Verbesserung der Qualität der Cellulosefaserstoffe hinsichtlich baumwollähnlicher Eigenschaften,
- die Entwicklung von Alternativprozessen zum Viskoseverfahren, die ohne den Einsatz von  $CS_2$  eine Auflösung der Cellulose und ihre Verformung zu Faserstoffen ermöglichen.

Obwohl in den letzten zwei Jahrzehnten eine Vielzahl wäßriger und nichtwäßriger Lösungsmittelsysteme aufgefunden wurden, unter denen einige unter entsprechenden Spinnbedingungen Fäden mit beachtlichen textilphysikalischen Kennwerten ergeben, konnte aus den verschiedensten Gründen (ökonomische, technologische) keines dieser Systeme zur großtechnischen Nutzung geführt werden (Tab. 1 u. 2).

Unabhängig davon, daß in einigen Ländern verfahrenstechnisch orientierte Entwicklungsarbeiten für einige Systeme, wie Cuoxam, NMMNO = N-Methyl-morpholin-N-oxid, NaOH/Harnstoff oder Amin-Rhodanidschmelzen, durchgeführt werden, kommt der cellulosechemischen Grundlagenforschung weiterhin die Aufgabe zu, bei Berücksichtigung entsprechender Randbedingungen, nach neuen Lösungsmittelsystemen zu suchen. Die Aufklärung der Natur der Wechselwirkungen in bekannten Systemen ist dabei nicht nur als Erkenntnisfortschritt zu werten, sondern besitzt darüber hinaus heuristischen Wert zur Prognostizierung neuer, potentieller Alternativlösungsmittel.

Tabelle 1: Wäßrige Lösungsmittelsysteme für Cellulose

#### Konzentrierte Säuren

zum Beispiel HCl, HBr,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $F_2$ ,  $CCOOH$

#### Wässrige Lösungen anorganischer Salze

zum Beispiel  $LiCl$ ,  $ZnCl_2$ , Thiocyanate, Jodide

#### Starke wässrige Basen

zum Beispiel  $LiOH$ ,  $NaOH$ ,  $NaOH-ZnO$ ,  $NaOH-BeO$   
(in etwa 100%iger Lösung bei tiefer Temperatur)

#### Wässrige Lösungen quaternärer Basen

zum Beispiel: Tetraäthylammoniumhydroxid, Triäthylbenzylammoniumhydroxid, Tetraalkylphosphoniumhydroxid ua

#### Wässrige Metallkomplex-Lösungen

zum Beispiel: Cuoxam, Cuen, Cuoxen, Nioxen, Cadoxen, Na-Fe-tartrat

**Tabelle 2: Nichtwäßrige Lösungsmittelsysteme für Cellulose (Auswahl)**

Ein-komponenten-Systeme	Zwei-komponenten-Systeme	Drei-komponenten-Systeme
Trihaloessigsäure Hydrazin (bei 150°C)	SO <sub>2</sub> / Amin (20°C) Methylamin / Dimethylsulfoxid	SO <sub>2</sub> / Amin / polare LM komponente wie Formamid
N-Alkylpyridiniumchloride	Paraformaldehyd / Dimethylsulfoxid	SO <sub>2</sub> / NH <sub>3</sub> / polare Flüssigkeit
N-Methyl-Morphanol-N-Oxide	NH <sub>3</sub> / Salze wie NaSCN oder NH <sub>4</sub> SCN Chloral / polare Flüssigkeit wie Pyridin N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / polare Flüssigkeit wie Dimethylformamid NOCl bzw. NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> / polare Flüssigkeit SO <sub>2</sub> / Dimethylformamid	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bzw. SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / Amine polare Flüssigkeit wie Formamid NH <sub>3</sub> / Na-halogenid / polare Flüssigkeit wie Formamid

Dieses Problem der *Solvens-Cellulose-Wechselwirkungen* und mechanistische Betrachtungen zum Auflöseprozess sollen im Mittelpunkt unseres Beitrages stehen.

Zunächst werden bisher publizierte Vorstellungen zum Lösemechanismus diskutiert und notwendige physikochemische Prämissen kurz dargelegt.

Im Sinne einer *Arbeitshypothese* werden dann eigene Überlegungen zum Lösemechanismus vorgestellt und diese durch Experimentalergebnisse am Beispiel O-basischer Systeme untermauert.

**2. Diskussion bisheriger Vorstellungen zum Lösemechanismus**

Um Auflösungsprozesse sowohl qualitativ als auch quantitativ beschreiben zu können, sind zunächst folgende Aspekte zu berücksichtigen (Abb. 1):

- die Kenntnis der möglichen Wechselwirkungen,
- die Kenntnis der Struktur der Cellulose.

1. Kenntnis der möglichen Wechselwirkungen

Auflösung

- Analyse - Art und Stärke der Wechselwirkungen Polymer-Polymer  
 - Charakter der WW Lösungsmittel-LM bzw die dynam. Verhältnisse in Lösungsmittelsystemen  
 - Abschätzungen zur Ausbildung der Wechselwirkungen Polymer-LM
- Fällungsprozess - inverser Vorgang  
 - P-LM  
 - FM-FM (bzw. dyn. Verhältnisse im FM-System)  
 - FM-P  
 - Regenerierbarkeit der WW P-P

2. Struktur der Cellulose

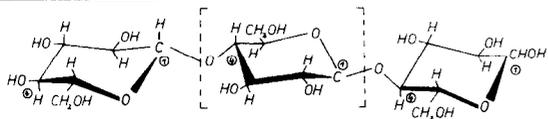


Abb. 1: Abschätzung des Auflöseprozesses von Cellulose

Bisherige Überlegungen zum molekularen Mechanismus der Auflösung gingen im wesentlichen von zwei Konzepten aus:

- dem von Nakao<sup>2</sup> vorgeschlagenen und von Philipp und Schleicher<sup>3,9</sup> erweiterten EDA-Konzept und
- dem in einer Arbeit von Turbak et. al.<sup>4</sup> dargestellten Säure-Base-Konzept (Abb. 2).

Das EDA-Konzept der Wechselwirkung zwischen Cellulose und Lösemittelkomponenten geht von folgenden Überlegungen aus:

- an der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung sind H- und O-Atome der Hydroxylgruppen sowie Ring- und Brücken-O-Atome der Cellulose beteiligt, wobei die H-Atome als Elektronenakzeptoren, die O-Atome als Elektronendonatoren wirken.

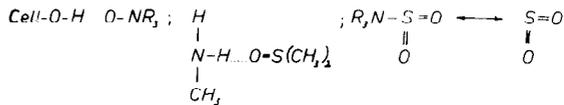


Abb. 2: EDA-Ansätze für verschiedene Lösungsmittelsysteme

- Donor- und Akzeptor-Zentrum des Lösemittels müssen nicht unbedingt in einer Molekülspezies, sondern können durchaus in verschiedenen Komponenten des Systems lokalisiert sein.

Für die Tatsache, daß die Cellulose sowohl als Donor wie auch als Akzeptor wirkt, spricht die Beobachtung von Schleicher<sup>3</sup>, daß die Quellkraft einer Serie organischer Flüssigkeiten gegenüber Cellulose mit einer Funktion von Donor- und Akzeptorzahl des Quellmittels wesentlich besser korreliert als mit einer dieser Größen allein.

Das Säure-Base-Konzept der Celluloseauflösung geht von der Vorstellung aus, daß Cellulosemoleküle amphoter sind und in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung sowohl als Säure wie auch als Base reagieren können. In seiner ursprünglichen Form vermag dieses Konzept zwar eine gedankliche Brücke zwischen der Wirkungsweise wäßriger und nichtwäßriger Lösemittelsysteme zu schlagen und die unterschiedliche Acidität der cellulosischen OH-Gruppen zu berücksichtigen, es ist jedoch nicht verallgemeinerungsfähig.

Eine weitgehende Auflösung der Widersprüche zwischen ursprünglichem EDA-Konzept und Säure-Base-Konzept erscheint möglich, wenn man entsprechend einem Vorschlag von Wagencicht<sup>3</sup> die Gutmann'schen Vorstellungen einer verallgemeinerten Donator-Akzeptor-Wechselwirkung auf Löseprozesse der Cellulose anwendet. Nach Lit. 3 lassen sich auf diese Weise sowohl Löseprozesse ohne Derivatisierung als auch solche, die zu einer kovalenten Derivatisierung führen, mechanistisch interpretieren, und es werden bei Anwendung der Gutmann'schen Vorstellungen auch gewisse Probleme der Paßfähigkeit zwischen klassischem EDA-Konzept und neuen Vorstellungen zur H-Brückenbindung gegenstandslos. Man muß andererseits feststellen, daß dieses auf Gutmanns Vorstellungen basierende Konzept ebenso wie das klassische EDA- und das Säure-Base-Konzept nur qualitative Aussagen erlaubt und daß gerade sein hoher Grad an Verallgemeinerungsfähigkeit seinen heuristischen Wert zur Beurteilung konkreter Stoffsysteme hinsichtlich ihrer Lösewirkung für Cellulose stark einschränkt.

Insgesamt ist festzustellen, daß in der hier umrissenen Form weder das EDA- noch das Säure-Base-Konzept und auch nicht ein auf die Gutmann'schen Vorstellungen zurückgehendes Konzept in der Lage sind, alle für die Auflösung der Cellulose relevanten Faktoren zu berücksichtigen und alle vorliegenden experimentellen Ergebnisse sinnvoll zu deuten. Dies gilt für prinzipielle Fragen, wie beispielsweise den Einfluß der physikalischen Struktur der Cellulose, der Molekülgeometrie des Lösemittels und der sich ausbildenden Solvationszustände auf den Löseeffekt ebenso wie für auf bestimmte Stoffsysteme bezogene Probleme, wie z.B. die günstige Wirkung eines LiCl-Zusatzes bei einer Reihe von Systemen oder die Ursachen der Lösewirkung von bestimmten Salzhydratschmelzen. Außerdem werden bei beiden qualitativen Konzepten, auch in verfeinerter (verschiedene Typen der EDA-Wechselwirkung) oder erweiterter (Krypto-Ionen) Form, grundsätzlich nur polare Wechselwirkungen berücksichtigt; die Rolle der unpolaren Dispersionskräfte beim Löseprozeß bleibt zur Zeit völlig offen.

Es erschien uns daher notwendig, unter Beiziehung des heutigen Erkenntnisstandes zur Cellulosestruktur und zur

Natur zwischenmolekularer Kräfte sowie der Ergebnisse gezielter Experimente nach einem aussagefähigen und in Zukunft möglichst quantifizierbaren Konzept für den Lösemechanismus in nichtderivatisierenden Systemen zu suchen. Bevor das Ergebnis dieser Überlegungen in Form einer Arbeitshypothese dargelegt und mit einigen Experimentalergebnissen untermauert wird, sollen einige für die Auflösung von Cellulose relevante physikochemische Grundlagen und Modelluntersuchungen zusammengefaßt werden.

### 3. Zusammenfassung physikalisch-chemischer Grundlagenuntersuchungen

Grundsätzliche Aussagen zur Struktur der Cellulose:

- Im wesentlichen sind alle Hydroxylgruppen der Glucoseeinheit in ein System (Netz) inter- und intramolekularer H-Brücken einbezogen (IR – keine Valenzschwingungen für freie Hydroxylgruppen).
- Ein hoher Gehalt an Sauerstoff/Glucoseeinheit muß zu einer hohen Acidität der Cellulosehydroxylgruppen führen (Fuchs, 1982).
- Wasser und Ammoniak lassen sich quantitativ aus der Cellulose entfernen → Bindungen Cell – Cell > H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>O.
- 42% der Hydroxylgruppen der Cellulose sind relativ einfach deuterierbar → unterschiedliche Stärke der H-Bindungen.
- Der primäre Alkohol (am C<sub>6</sub>) ist der acideste (z. B. aus der Stellung der H-NMR-Signale).

Daß die übermolekulare Struktur der Cellulose wesentlich durch die Ausbildung eines Netzes inter- und intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt ist, steht außer Frage. Man kann davon ausgehen, daß in dieses Netz im wesentlichen alle Hydroxylgruppen der Glucoseeinheit eingebunden sind. Zur Lage und Struktur der einzelnen H-Brücken in diesem Netzwerk zwischenmolekularer Bindungen existieren verschiedene Modellvorstellungen<sup>8</sup>, von denen sich bisher keine generell durchsetzen konnte (Abb. 3).

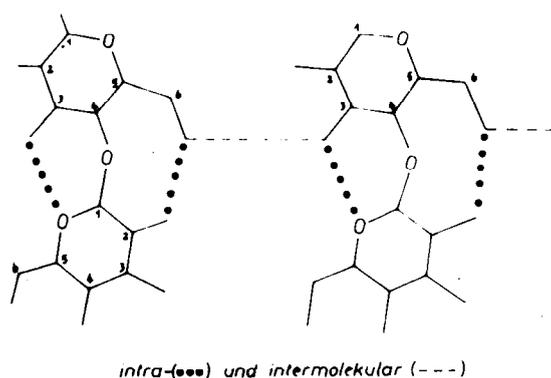


Abb. 3: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

Das durch quantenchemische Rechnungen gestützte Modell nach Gardner-Blackwell<sup>9</sup> nimmt besonders starke intermolekulare H-Brücken entsprechend O'–H ... O<sub>3</sub>' an, deren Sprengung hiernach eine notwendige Voraussetzung für die Auflösung der Cellulose sein würde, wenn man davon ausgeht, daß natürlich zumindest alle intermolekularen H-Brücken beim Löseprozeß gesprengt werden müßten, wobei jedoch diejenigen mit der höchsten Bindungsenergie für den erforderlichen Betrag der Wechselwirkungsenergie Cellulose – Lösemittel wesentlich sind. Auf der molekularen Ebene ist von seiten der Cellulo-

sestruktur für Löseprozesse außerdem die Feststellung relevant, daß infolge des hohen Sauerstoffgehaltes der Anhydroglucoseeinheiten alle drei OH-Gruppen der Monomereinheit eine gewisse Acidität aufweisen, die für das Hydroxyl am C<sub>6</sub> bei isoliert vorliegenden Celluloseketten am höchsten ist. Eigene UV-spektroskopische Messungen zur Komplexbildung zwischen verschiedenen OH-gruppenhaltigen Substanzen und einer Reihe aprotisch-dipolarer O-Basen<sup>13</sup> bestätigten diese Feststellung, indem mit Cellulose bzw. Glucose eine der von Phenol vergleichbaren hohe Komplexbildungskonstante gefunden wurde, mit Xylan bzw. Xylose dagegen war kaum eine merkliche Komplexbildung festzustellen (Tab. 3).

Tabelle 3: UV-spektroskopisch ermittelte Komplexbildungskonstanten

UV-spektroskopisch ermittelte Komplexbildungskonstanten einiger hydroxylgruppenhaltiger Verbindungen mit N-Methyl-Morpholin-N-oxid · H<sub>2</sub>O (NMMNO)

OH-gruppenhaltige Komponente	Komplexbildungskonstante K (l/mol) 20°C		
	n-Hexan	Chloroform	Ethanol
Phenol	-	0,89	0,77
Cellulose	-	0,86	0,42
Cellulose	1,07	0,51	-
Glucose	0,79	0,62	0,14
Ethanol	K B	K B	-
Glycerin	K B	K B	K B
Xylose	K B	K B	K B
Xylan	K B	K B	K B

Neben der molekularen Ebene ist bei der Diskussion von Zusammenhängen zwischen Cellulosestruktur und Celluloseauflösung die intermolekulare und die morphologische Strukturebene keinesfalls zu vernachlässigen. Sie spielt nach unseren Erfahrungen eine umso größere Rolle, je geringer die Lösekraft des betrachteten Systems ist. So setzen Grenz-Lösemittel, wie DMSO/Methylamin oder bestimmte Salzhydratschmelzen, für das Erreichen einer unbegrenzten Quellung eine bestimmte physikalische Struktur der Cellulose voraus, während ausgesprochen gute Lösemittel wie NMMNO in ihrer Wirkung weitgehend unabhängig von übermolekularen und morphologischen Ordnungszuständen sind. Als Strukturmodell hat sich hier die Fransenfibrille nach H e a r l e bewährt, gekoppelt mit den Vorstellungen, daß eine Hierarchie übergeordneter Baueinheiten mit relativ großer Schwankungsbreite (keine einheitliche Mikrofibrille) vorliegt, daß zwischenfibrilläre Bindungen<sup>5</sup> bei Quell- und Löseprozessen eine wesentliche Rolle spielen und daß schließlich auch das Porensystem der Cellulose bzw. seine Veränderung durch Vorbehandlung des Zellstoffs von erheblicher Bedeutung für den zeitlichen Ablauf und die Vollständigkeit von Löseprozessen ist. Grundschemata des Löseprozesses:

- Aufbau des wasserstoffbrückengebundenen Dipols mit seiner ersten Koordinationssphäre
- Solvathüllenaustausch unter Beteiligung der Hydroxylgruppen der Cellulose in der ersten Koordinationssphäre des Dipols (Ein solcher Solvathüllenaustausch mit einem hydroxylgruppenhaltigen Partner acidischer Natur als die Spezies der Solvathülle ist mit minimalem Energieaufwand realisierbar.)

Dieser Löseprozeß der Cellulose kann formal in die Schritte:

- Andiffusion des Lösungsmittels durch das Porensystem,
- Aufspalten zwischenfibrillärer Bindungen,
- Aufspaltung inter- und intramolekularer H-Brücken der Cellulosematrix unter Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel,
- Solvation des gebildeten Cellulose-Lösungsmittel-Komplexes,
- Auseinanderdiffundieren der mit Lösemittel komplexierten, kinetisch frei beweglichen Celluloseketten, eingeteilt werden, wobei diese Teilschritte im Realsystem

simultan und synergistisch ablaufen können. Das Eindringen des Lösungsmittels und auch die Sprengung der alkalischen H-Brücken läßt sich oft über eine aktivierende Vorbehandlung, d.h. eine Veränderung der Porensysteme, interfibrillärer Bindungen und eines übermolekularen Ordnungszustandes günstig beeinflussen. Die Sprengung von H-Brücken und die Wechselwirkung Cellulose - Lösungsmittel kann auf der interfibrillären Ebene unter Sprengung nur weniger, schwächerer H-Brücken mit dem Resultat einer begrenzten Quellung stehenbleiben, wenn die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu gering ist. Das ist beispielsweise der Fall, wenn sich die Cellulose-Lösungsmittel-Wechselwirkung auf „klassische“ H-Brücken vom Typ A - H...B mit kovalenter Bindung A - H beschränkt (Beispiel: Cellulose/H<sub>2</sub>O). Auch im nichtwäßrigen Lösungsmittelsystem kann ein solches „Stehenbleiben“ bei der begrenzten Quellung beispielsweise durch Wasserzusatz erreicht werden, wie  $CH_2N_2$  für NMMNO und  $wir^9$  für SO<sub>2</sub>/Amin/organ.-Flüssigkeit als Lösungsmittel zeigten. Eine erhöhte Lösekraft und damit ein Übergang zur unbegrenzten Quellung und Sprengung aller, auch der stärksten H-Brücken der Cellulose, läßt sich durch Einbeziehung Coulomb'scher Anteile in die Cellulose-Lösungsmittel-Wechselwirkungen unter Nutzung der Acidität der cellulosischen OH-Gruppe erreichen, wofür organische OH-Basen (Tetraethylammoniumhydroxid) oder organische O-Basen (NMMNO) als Beispiele genannt seien. Zur Rolle der Solvatation des gebildeten Komplexes liegen, abgesehen von der allgemeinen Anerkennung ihrer Bedeutung für Löseprozesse, bisher kaum weiterführende Überlegungen oder experimentelle Angaben vor. Ein Auseinanderdiffundieren komplexierter Ketten als letzter Teilschritt der Auflösung wird offensichtlich durch eine geeignete Spacerwirkung des komplexierenden Lösungsmittelbestandteils erreicht (Beispiel: Reihe der R<sub>n</sub>NOH; Mischlösemittel mit NaOH).

Da für die folgenden Betrachtungen eine erweiterte H-Brücken-Wechselwirkung zwischen Cellulose und Lösungsmittel im Mittelpunkt steht, seien in Tabelle 4 einige neuere Vorstellungen hierzu kurz umrissen.

Tabelle 4: Über das Wesen der H-Brückenbindungen

ältere Auffassungen	neuere Auffassung
Annahme von der Vernachlässigbarkeit der Umverteilung der Elektronendichte in den beteiligten Molekülen	die Elektronenumverteilung ist nicht vernachlässigbar
Reduzierung auf Van-der-Waals Wechselwirkungen	Die H-Bindung ist dem Wesen nach eine chemische Bindung
EDA-Konzept	obwohl die Umverteilungen nicht groß sind sind die Eigenschaften der H-Brücken nicht mit Parametern isolierter Moleküle beschreibbar
Kritik Die geringen Abstände der H-Bindung verbieten die Anwendung der Vorstellungen über Dipole und Multipole	Sauren, Basen-Konzept
Literatur: M.J. Schachparanov „Einführung in die moderne Theorie der Lösungen“ Moskau 1976 H.D. Sokolov Dok. Akad. Nauk SSSR, 58, 611, 1967 (als Erstautor)	besonders entscheidend wenn H-Brücken „höherer Ordnung“ beteiligt sind

Ausgehend von praktischen Überlegungen ist es sinnvoll, drei Typen der Wasserstoffbrückenbindungen zu unterscheiden:

1. schwache, klassische asymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen zwischen neutralen Molekülen,
2. Ion-Molekülkomplexe mit asymmetrischen Wasserstoffbrückenbindungen,
3. starke und symmetrische bzw. fast symmetrische Wasserstoffbrückenbindungen.

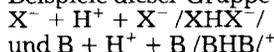
Der Großteil der Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ 1 und einige Ion-Molekül-Komplexe lassen sich über Theorien zwischenmolekularer Wechselwirkungen beschreiben, wobei auch hier eine asymptotische Störungstheorie nur bei zwischenmolekularen Abständen (Gleichgewichtsabstände) zu annehmbaren Näherungen führt<sup>10</sup>.

Der andere Extremfall: starke Wasserstoffbrückenbindungen und ein Großteil der unter die 2. Type zu zählenden sind genauer als Vertreter einer besonderen Klasse chemischer Bindungen anzusehen (Säure-Base-Konzept). Wasserstoffbrückenbindungen der Art 2 und 3 (vorrangig 3) liefern ausreichend hohe Wechselwirkungsenergien, um das Kristallgitter der Cellulose sprengen zu können. Im Falle der Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ 2 und 3 ist die Lage des Protons relativ labil. Sprengungen dieses Systems sind durch nicht-stöchiometrische Konzentrationsverhältnisse und Temperaturerhöhungen erreicht worden (Protonentunnelung).

Zur Realisierung der Strukturen 3 müssen zwei wesentliche Kriterien erfüllt sein:

- Das Proton, welches an der Ausbildung der H-Brücke beteiligt ist, muß mit zwei Protonenakzeptoratomen gekoppelt sein, die über annähernd gleiche Affinität verfügen.
- Die beiden Akzeptoratome müssen die Möglichkeit haben, sich im Komplex derart zu nähern, daß sich eine starke H-Brücke ausbilden kann. Dabei dürfen keine wesentlichen Abstoßungseffekte und innermolekularen Spannungen entstehen.

Beispiele dieser Gruppe stellen die Extremstrukturen



dar. In einigen Ausnahmefällen können fast symmetrische Wasserstoffbrückenbindungen auch zwischen zwei neutralen Molekülen gebildet werden.

#### 4. Arbeitshypothese zum Lösemechanismus der Cellulose und ihre Untersetzung am Beispiel O-basischer Systeme

Unsere Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Cellulose und Lösungsmittelsystemen führten uns zu einer Arbeitshypothese für den Lösemechanismus auf molekularer Ebene, die von folgender Vorstellung ausgeht: Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ 2 und 3 zwischen Cellulose und Lösungsmittel sind entscheidende Voraussetzungen zur vollständigen Auflösung der Cellulose. Diese Prämisse gestattet eine generalisierende Beschreibung von einem einheitlichen Standpunkt aus. Eine Unterscheidung in derivatisierende und nichtderivatisierende Systeme wird insofern gegenstandslos, als die Derivatisierung als Grenzfall angesehen werden kann, wenn neben den erforderlichen ionischen Spezies reaktive, undissoziierte Moleküle vorliegen. Ein Abbau während der Auflösung läßt sich als Zerstörung der Bindungssysteme 2, 3 mit Protonentunnelung und Angriff an die Glucosidbindung verstehen. Der Regenerierungsprozeß der Cellulose aus der Lösung kann als inverse Zerstörung dieser Strukturen verstanden und künftig gezielt beeinflusst werden. Auch eine Herstellung von Polymermischungen (Hybridfasern), d.h. an sich thermodynamisch unverträglicher Polymerer, läßt sich mit diesem Konzept verstehen, faßt man die Zeit bis zur Phasentrennung als Kriterium der kinetischen Stabilität auf. Zweitpolymere, die in der Lage sind, diesen Strukturen zu entsprechen, besitzen unter günstigen Bedingungen eine sehr hohe kinetische Stabilität. (Z.B. Poly-2-vinyl-pyrrolidon zeigt in einer 7%igen Mischung gemeinsam mit Cellulose keinerlei Entmischungserscheinungen<sup>11</sup>.)

Ausgehend von dieser Prämisse, erscheint es möglich, Kriterien für potentielle neue Lösungsmittel zu formulieren, denen Genüge getan werden muß, um lösungswirksam zu werden, und die sich in Zukunft möglicherweise quantifizieren lassen (Tab. 5 u. 6).

Wie später am Beispiel O-basischer Systeme mit und ohne Salzzusatz im einzelnen dargelegt wird, ist als entscheidendes Kriterium ein ausreichend hoher Coulomb'scher Anteil zur Erhöhung der Bindungsstruktur der sich bildenden H-Brücken-Komplexe anzusehen, der z.B. durch eine genügend starke Einbindigkeit des Sauerstoffs in X-O-Dipolen, entsprechend  $X = O = X \rightarrow O^{(-)}$ , oder auch durch Einbeziehung der Ionendipole geeigneter anorganischer Salze in dem H-Brückenkomplex gewährleistet sein kann. Eine

**Tabelle 5: Arbeitshypothese**

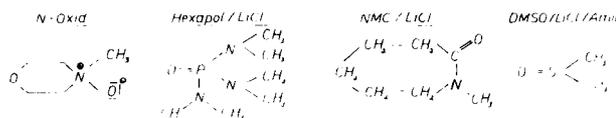
- 1 Die Sprengung der intermolekularen H-Brückenbindung am  $C_4 - O_4 - H - O_3$  ist notwendiges und hinreichendes Kriterium für die Auflösung der Cellulose
- 2 Klassische H-Bindung vom Typ 1 (A-H ... B, kovalente Bindung A-H) sind nicht in der Lage, solche Energiebeiträge aufzubringen, um diesem Kriterium entsprechen zu können (Quellungsgrundlage)
- 3 H-Bindungen unter Beteiligung der Grenzstrukturen 2,3 ( $A^+H^- \dots B/A^+H^- \dots B$ ) ohne CT führen zur Löslichkeit der Cellulose
- 4 Unterschiede in der Lösekraft sind über Basizitätsunterschiede erklärbar
- 5 Abbauprozesse entsprechen den Grenzstrukturen 4,5 ( $A^- \dots HB^+$ ) Sie führen zur Protonentunnelung vom Dipol zur Glucosidbindung als Resultat eines Charge-Transfer und sind experimentell über die entsprechenden CT-Banden UV-spektroskopisch erfassbar
- 6 Chemische Derivatisierung tritt ein, wenn neben ionischen, lösewirksamen Strukturen reaktionsfähige molekulare (undissoziierte) Spezies vorhanden sind
- 7 Anforderungen an neue LM sind prognostizierbar

**Tabelle 6: Anforderungen an neue Lösungsmittelsysteme**

- Systeme basischen Charakters (O-Basen) mit Sauerstoffeinbindigkeit ( $\Delta Pk_a \sim 3,75$ ), (direkt oder mit Hilfe von Salzzusätzen durch Gleichgewichtsverschiebung)
- Realisierung ausreichender Molekülgröße (abschätzbar aus bekannten exp Ergebnissen, zB mit organ. Hydroxiden) (Spacerwirkung Planarität, > Benetzungsvermögen)
- Monofunktionell hinsichtlich H-Brückenbildender Gruppen bei ausreichender Protonenstabilisierung
- «Eigenassoziation des LM

weitere Stabilisierung des Komplexes Cellulose – Lösemittel und damit eine Erhöhung der Lösekraft kann durch Einbeziehung von cellulosischen OH-Gruppen und/oder Lösemittelmolekülen in die Solvathülle solcher Salz-Ionendipole erfolgen, wobei sich aus den relevanten Solvationszahlen möglicherweise ein oberer Grenzwert für die erreichbare Cellulosekonzentration ableiten läßt bzw. sich erst optimale Molverhältnisse solcher Systeme erreichen lassen. Hierbei ist grundsätzlich davon auszugehen, daß alle OH-Gruppen der Cellulose in diese H-Brücken-Komplexe einzubeziehen sind, um eine optimale Lösewirkung zu erreichen und daß die Ausbildung dieser H-Brücken-Komplexe nicht durch Eigenassoziation von Lösemittelkomponenten in nennenswertem Maße inhibiert wird. Eine Abweichung von den für diese Bildung solcher H-Brückenkomplexe günstigsten Molverhältnissen wirkt sich nicht nur in einer Verringerung der Lösekraft, sondern durch Destabilisierung der Komplexe auch in einer Begünstigung von Abbauvorgängen aus. Schließlich spielt die Molekülgeometrie der Lösemittelmoleküle und bei salzhaltigen Systemen die Ladungsverteilung der Dipole eine Rolle sowohl

1 Die Lösekraft (vergleichbare LM) wird durch Basizitäts-Abstufungen determiniert (Reihe O-Basen mit abnehmender Lösekraft)



2 UV-spektroskopisch ist nachweisbar, daß „O“ die lösewirksame Komponente darstellt und „N“ nur eine stabilisierende Funktion hat

- in N-oxiden (beide Wirkungsgruppen vorhanden) liegt „O“ einbindig vor
- in NMC muß Einbindigkeit durch Salzzusatz erreicht werden
- Hexapal / LiCl (Solvatzahl 4:1) löst in 10-60 sec ~20% Cell-Lösg

3 erhöhte Temperatur und ungenaue Konzentrationsverhältnisse führen zur Zerstörung der H-Brückengebundenen Dipole und zu einer Ladungsübertragung (4: ( $A^- \dots HB^+$ ), 5: ( $A^- \dots H_2B^+$ ))  
 ↗ Abbau  
 (UV-spektroskopisch ist für das System NMC/LiCl bei ca 70°C Abbau und CT-Bande (330nm) nachweisbar)

**Abb. 4: Begründung für die Tragfähigkeit der Arbeitshypothese**

für einen optimalen sterical fit der Komponenten als auch für einen notwendigen Spacereffekt beim Auseinanderdifferenzieren der komplexierten Ketten. In der Berücksichtigung Coulomb'scher Anteile bei der Ausbildung des H-Brücken-Komplexes sowie in der Bestimmung der Rolle von Solvatation und Eigenassoziation und schließlich der Molekülgeometrie sehen wir die wesentlichen und in der Zukunft weiter ausbaufähigen Gesichtspunkte unseres Arbeitskonzepts, das nun am Beispiel O-basischer Systeme mit und ohne Salzzusatz in Abbildung 4 noch näher erläutert werden soll.

Obwohl die in der Arbeitshypothese dargelegten Gedankengänge prinzipiell auf Systeme mit und ohne Salz (in erster Linie LiCl) anwendbar sind, ergeben sich doch erhebliche Unterschiede im Realisierungsweg, d. h. im modellmäßigen Aufbau der löseaktiven Komplexe.

Bei Systemen ohne Salzzusatz, z. B. Cellulose/NMMNO, ist offensichtlich eine ausreichend starke Polarisierung des  $X \rightarrow O$ -Dipols (O-Einbindigkeit) entscheidend für die Ausbildung eines löseaktiven Komplexes vom Typ  $X \rightarrow O^{(-)} \dots H-O$ -Zell. Modelluntersuchungen zur Komplexbildung zwischen verschiedenen  $X \rightarrow O$ -dipolaren Substanzen und verschiedenen OH-gruppenhaltigen Verbindungen ergaben durch Auswertung UV-spektroskopischer Messungen nach Benesi-Hildebrand entsprechende Komplexbildungskonstanten in der Reihe  $N \rightarrow O, C = O, P = O, S = O$  (Tab. 7).

**Tabelle 7: Konstanten der H-Brückenkomplexbildung**

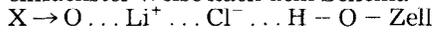
Konstanten der H-Brückenkomplexbildung zwischen OH-gruppenhaltigen Stoffen und einigen O-basischen Verbindungen in Chloroform und Ethanol

O Base	Dipolgruppe	Komplexbildungskonstante $K_{in}$ (l/mol) mit					
		Phenol		Cellulose		Glucose	
		CHCl <sub>3</sub>	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	EtOH	CHCl <sub>3</sub>	EtOH
NMMNO	N → O	0,89	0,77	0,51	-	0,62	0,14
MCL	C = O	0,71	0,67	-	-	0,38	0,35
HMPBT	P = O	0,59	0,48	0,41	0,41	0,30	0,19
DMSO	S = O	0,47	0,37	0,40	0,39	0,22	0,18

Im Einklang hiermit erfolgt ohne Zusatz weiterer Komponenten (LiCl) eine Auflösung der Cellulose nur mit NMMNO, während bei DMAC, MCL, HMPBT eine Verstärkung der Coulomb'schen Wechselwirkung unter wesentlicher Änderung des Aufbaues des Komplexes zur Auflösung der Cellulose nötig ist und DMSO selbst in Gegenwart von LiCl kein Lösemittel darstellt und nur zu erhöhtem Abbau führt. In Form der Kombination DMSO/CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> läßt sich

hier jedoch ein Lösemittelsystem aufbauen, dessen Löse-  
kraft durch LiCl-Zusatz erheblich verstärkt wird. Die Auf-  
lösung von Cellulose durch NMMNO wird offenbar durch  
kooperative Effekte bei der Komplexbildung begünstigt,  
wie sich aus der Temperaturabhängigkeit der entsprechen-  
den Komplexbildungskonstanten schließen läßt.

Die *Verstärkerwirkung* eines LiCl-Zusatzes für den Cou-  
lomb'schen Anteil in einem O-basischen System läßt sich in  
einfachster Weise nach dem Schema

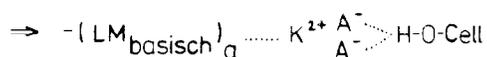
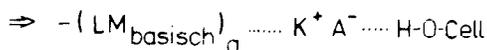


als Einbau des Salzdipols zwischen X  $\rightarrow$  O-Dipol und HO-  
Gruppe verstehen. Hierfür sprechen vor allem  $^{13}\text{C}$ -NMR-  
Messungen<sup>17</sup>, bei denen u. a. für verschiedene Amide eine  
Komplexierung von  $\text{Li}^+$  über  $\text{O}^{(-)}$  und einer Spezifität des  
 $\text{Cl}^{(-)}$  als Amin gegenüber dem H der OH-Gruppe festge-  
stellt wurde.

Im NMC sind beide Forderungen besser erfüllt, die Einbin-  
digkeit des Sauerstoffs wird durch LiCl-Zugabe bewirkt  
und ist UV-spektroskopisch nachweisbar. Außerdem ist  
durch quantenchemische Berechnungen begründet<sup>12, 13</sup>,  
daß die Koordinierung von Amiden mit Metallionen am  
Sauerstoff erfolgt und mit einer Bindungslängung  $\text{C} = \text{O}$ ,  
einer Verkürzung  $\text{C} - \text{N}$  und einer Barriereerhöhung der  
Bindungsdrehbarkeit  $\text{C} - \text{N}$  verbunden ist, was günstige  
Voraussetzungen zur Realisierung der Wasserstoffbrük-  
kenbindungsstruktur  $b^2$  schafft. Hexapol besitzt die glei-  
chen sterischen Voraussetzungen, nur ist seine Basizität  
wesentlich höher. Bei optimalen Konzentrationsverhält-  
nissen lassen sich in sehr kurzer Zeit (10 – 60 s) 20% was-  
serklare Celluloselösungen herstellen.

Abschließend sei im Zusammenhang mit salzhaltigen O-  
basischen Lösemittelsystemen (Abb. 5) nochmals kurz auf  
die Bedeutung von Solvatationsprozessen hingewiesen.

#### Lösestrukturen:



a) Maskierung aller 3 Hydroxylgruppen der Cellulose

b) Solvation des Adduktes und Auseinander-  
diffundieren

$\Rightarrow$  Satz: Cellulose = 3:1 mol/mol AGE

LM : Salz = Solvatzahl + Überschuß zur  
Solvation

$\Rightarrow$  Berechenbarkeit der maximal erreichbaren

Cellulosekonzentration im gegebenen Lösungs-  
mittelsystem

Abb. 5: Lösemechanismus salzhaltiger organischer O-Basen-  
systeme

In organischen, salzhaltigen Lösemittelsystemen der Cellu-  
lose lassen sich folgende Typen der Wechselwirkungen dar-  
stellen.

Die polaren Moleküle der Cellulose und des Lösungsmittels  
befinden sich im elektrostatischen Feld der Ionen, die als  
Ionenpaare vorliegen müssen, um lösewirksam zu sein. Die  
Moleküle der Nichtelektrolyten sind unter dem Einfluß der  
Dispersionsanziehungskräfte bestrebt, näher an diese Io-

nenpaare zu kommen. Basische Nichtelektrolyte (LM) kon-  
zentrieren sich dabei in der Nähe der Kationen und saure  
LM in der Nähe der Anionen. Die Menge des einzusetzen-  
den Lösungsmittels ist somit neben der für die Komplexie-  
rung der Cellulose nötigen Salzmenge durch die Solvatzahl  
des Kations bestimmt. Optimale Konzentrationsverhält-  
nisse sind vorherberechenbar.

#### 5. Zusammenfassung

Ausgehend von einer kurzen Analyse bisheriger Modell-  
vorstellungen zum Lösemechanismus der Cellulose, der  
physikalischen Struktur der Cellulose und der Vorstellun-  
gen zur H-Brückenbildung wurden Modellvorstellungen  
eines erweiterten, kryptoionische Zustände berücksichti-  
genden H-Brücken-Konzepts für die Cellulose-Lösemittel-  
Wechselwirkung formuliert und an einigen aus der Litera-  
tur bekannten Lösungsmittelsystemen, wie NMMNO,  
DMAC/LiCl, und auf Grundlage der Arbeitshypothese den  
von uns neu aufgefundenen Systemen wie Hexapol/LiCl  
und NMC/LiCl, erläutert.

Die Rolle disperser Wechselwirkungen im elektrostat-  
ischen Feld der Ionen sowie entsprechender Solvatations-  
zustände werden qualitativ diskutiert. Am Beispiel von  
Salzsystemen läßt sich der Lösevorgang als Zweistufen-  
prozeß beschreiben. Die maximal erreichbaren Cellulose-  
konzentrationen in solchen Systemen sind vorberechenbar.  
Der Einfluß der Voraktivierung der Cellulose auf den Löse-  
prozeß kann experimentell nachgewiesen werden.

#### Literatur

- Berger, W.; Textiltechnik 32, 217 – 223 (1982) 4
- Nakao Sani, O.; To Kogyo 4, 128 (1971)
- Wagenknecht, W.; Dissertation A, Teltow 1976
- Turbak et.al.: Cellulose and Cellulose Derivatives; In-  
terscience, 1981
- Schleicher, H.; Dissertation B, Teltow 1983
- Pullmann, B.; Intermolecular Interactions, Moskva,  
Izd.Mir. 1981
- Gardner, K.H., Blackwell, J., Biopolymers 13, 1975  
(1974)
- Grican, N.N., Zbankov, R.G., Kacur, U.G.; Acta Poly-  
merica 33, 20 (1982)
- Philipp, B., Schleicher, H., Wagenknecht, W.; Chem-  
Tech. 7, 702 – 709 (1977)
- Pullmann, B.; Intermolecular Interactions from Diato-  
mes to Biopolymers, Moskva, Izd.Mir 1981
- Tschegolja, A.S., Kaputskii, F.N., Grinstpan, D.D., Be-  
ra, E.Z., Kvasha, V.V.; Lenzinger-Ber. 51, 5 – 9 (1981)
- Balasubramanian, D., Goel, A., Rao, C.N.R.; Chem-  
Phys.Lett. 17, 482 (1972)
- Gordon, J.E.; The Organic Chemistry of Electrolyte  
Solutions, Moskva, Izd.Mir. 1979
- Berger, W., Keck, M.; Aus der Arbeit von Plenum und  
Klassen der AdW der DDR; 10, 52 – 63 (1983)
- Berger, W., Keck, M., Do van Sang, Philipp, B.; Z. Phys.  
Chem. (eingereicht)
- Chancy, H., Nawrot, S., Peguy, A., Smith, P.; J. Polym.  
Sci. Polym. Phys., Vol 20, 1909 – 1924 (1982)
- Gagnaire, D., Germain, J.S., Vincenda, M.; J. Appl.Poly-  
m.Sci., App. P. Symposium 37, 261 – 275 (1983)

## Diskussion

**Treiber:** Kann man die Möglichkeiten abschätzen, neue Lösungsmittel zu finden, die folgende Eigenschaften besitzen: Preiswürdigkeit, keine inneren oder äußeren Umweltprobleme, die Variationsbreite des Prozesses, die beim Viskoseprozeß so geschätzt wird? Der Viskoseprozeß zeichnet sich dadurch aus, daß er eine breite Palette von verschiedenen Fasern herzustellen ermöglicht. Bei neuen Lösungsmitteln zeigt sich immer wieder, daß zwar oft interessante Festigkeiten erhalten werden, diese Festigkeiten aber meistens mit sehr geringen Dehnungen verbunden sind, d. h., die Fasern sind spröde, was ein Nachteil ist. Ich kann erwähnen, daß wir, zurückgehend auf Arbeiten von Rogovin und Dimov, auch einmal mit Spinnbädern, die andere Anionen als Sulfat enthielten, gearbeitet haben. Auch hier haben wir spröde Fasern mit niedriger Dehnung erhalten.

**Berger:** Das Abschätzen der Möglichkeiten für den Einsatz neuer Lösungsmittel mit dem geforderten Spektrum ist schwer. Ich sehe die Komplexheit der zu lösenden Ziele so, wie Sie diese formuliert haben. Bei den neuen Lösungsmittelsystemen (+ Cellulose) haben wir es quasi mit nematischen Flüssigkeiten (flüssigkristalliner Zustand) zu tun.

Bisher sind Ergebnisse publiziert worden, wonach bei Versuchsfasern Dehnungswerte von ca. 10 – 14% erhalten wurden. In der Regel weisen solche Fasern sogar nur Dehnungswerte um 5% auf.

Den künftigen Schwerpunkt sehe ich nicht in der Ablösung des Viskoseverfahrens, sondern in der Hybridfaserentwicklung.

**Harms:** Ich möchte die Bemerkungen von Dr. Treiber unterstreichen: Der Viskoseprozeß mit dem altbekannten Müller-Spinnbad und seinen Weiterentwicklungen ist ein besonders geeignetes Verfahren der Cellulosefaserherstellung. Durch die komplexen Vorgänge im Spinnbad – gleichzeitig Koagulation, partielle Xanthat-Zersetzung und Verstreckung der Fäden – entsteht eine besonders vorteilhafte und sehr variabel gestaltbare Faserstruktur, die neben hoher Festigkeit auch eine ausreichende Dehnung und dadurch eine niedrige Sprödigkeit der Faser verursacht.

Bisher sind die zahlreichen Vorschläge mit anderen Lösungsmitteln und/oder anderen Spinnverfahren, wenn schon nicht am Preis, so an einer zu niedrigen Dehnung und zu hoher Sprödigkeit der Fasern gescheitert.

Vielleicht gelingt es, durch besondere Führung des Fällungs- und Streckprozesses eine geeignete Faserstruktur zu erzielen und dadurch die Schwierigkeiten zu beheben.

**Berger:** Ich stimme auch damit überein. Wir haben einmal weiße Viskose versponnen und Untersuchungen damit durchgeführt. Die Ergebnisse waren, wie Sie sie geschildert haben: auch diese Faser ist spröde.

**Studt:** Haben Sie auch die Qualität der einzelnen Lösungen, die Sie hergestellt haben, untersucht und nach welchen Parametern sind Sie dabei vorgegangen?

**Berger:** Wir haben versucht, durch Streulichtmessungen den Lösungszustand zu charakterisieren. Dies ist in verdünnten Lösungen möglich. Weitere Untersuchungen galten der Erfassung der nur gequollenen Teilchen.

Generell interessierten uns nicht die Lösungszustände in verdünnten Systemen (0,1 – 1%), sondern Lösungszustände ab 6% und höherem Cellulosegehalt. Sie können leider mit den bekannten Methoden nicht ausreichend charakterisiert werden.

**Meier:** Haben Sie sich auch mit der Klassifizierung der Lösungsvorgänge beschäftigt? Wenn Herr Dr. Harms die Meinung vertritt, daß das Müller-Bad ein Glücksgriff war, dann muß ich dazu sagen, daß man die Fasern von damals nicht mit den heutigen vergleichen kann. Wenn wir heute nicht unsere modernen Verfahren hätten, könnten wir auch Viskosefäden nicht mit der Festigkeit und der hohen Dehnung erspinnen. Deshalb meine Frage: Könnte man

sich vorstellen, daß es bei einem vernünftigen Lösungsvorgang und bei Konzentrationen von 8 – 10% eine Möglichkeit gäbe, über eine Lösungsmittelverdrängung zu Aggregaten zu kommen?

Wir hätten beispielsweise im Kupferammoniumhydroxid ein wunderbares Lösungsmittel. Die daraus hergestellten Fasern lassen sich aber nicht verstrecken, sondern werden nur verzogen.

**Berger:** Wenden Sie das Trichterspinnen an, dann ist dieses Verfahrensprinzip anwendbar.

**Meier:** Trotzdem bekommen Sie nicht die Festigkeiten, die Sie beim Viskoseverfahren erhalten können. Es ist eben mehr ein „Fließen“ als ein Verstrecken.

**Treiber:** Gewiß sind die Festigkeiten von Cupra niedrig. Man hat jedoch Spinnbadsysteme gefunden, die echte und hohe Verstreckungen zulassen; ich denke hier vor allem an die Versuche von Frind. Sie gaben kond. Festigkeiten bis zu 4,6 cN/dtex. Das japanische Cupra-Garn hatte übrigens auch fast 3 cN/dtex. Dies zeigt also wieder die entscheidende Bedeutung des Spinnbades.

**Lenz:** Ich möchte nach der Bedeutung der Lösung der intermolekularen Wasserstoffbrücken fragen. Wenn die intermolekularen Bindungen  $C_6/O_6$  durch Komplexbildung am  $C_6$  gespalten sind, dann sind die Moleküle isoliert. Die Bindung zwischen  $C_3$  und dem pyranosidischen Sauerstoff im Ring bleibt aber erhalten, und das  $C_6$  wird noch einmal den Komplex bilden. Nun könnte man sich vorstellen, daß man auch diese intramolekulare Wasserstoffbindungen spaltet, wodurch das Molekül flexibel werden würde, da es ja durch diese Wasserstoffbindung versteift wird. Das könnte sich günstig auf die Solvation, d. h. den Lösungszustand, auswirken, wenn man flüssigkristalline Lösungen hätte. Oder wäre es vielleicht besser, wenn man ein steifes Molekül hätte, d. h., daß man diese intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen  $C_3$  und dem pyranosiden Sauerstoff erhält? Haben Sie sich hierüber Gedanken gemacht?

**Berger:** Wir haben uns zuerst einmal Gedanken über den Einfluß der Hydroxylgruppe am  $C_6$ -Atom gemacht. Diese Fragestellung erforderte sehr umfangreiche Untersuchungen. Wir meinen, daß wir das sehr sauber bearbeitet haben und experimentell auch unsere Arbeitshypothese beweisen konnten. Die Ergebnisse werden demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen. Weitere Versuche sollen mit Hilfe der Neutronenspektroskopie eine vertiefende Aussage über die Separierung der Bindungen ermöglichen. Diese Untersuchungen sind sehr zeitaufwendig, teuer und ich bin mir nicht sicher, ob die erwarteten Effekte wirklich separiert werden können. Vielleicht wäre es günstiger, Versuche mit markierten Verbindungen durchzuführen. Wir prüfen diese Variante. Andere Möglichkeiten sehen wir zur Zeit sonst nicht.

**Lenz:** Über NMR geht es nicht? Sie haben ja schon etliches zur Komplexbildung an  $C_2$  und  $C_3$  veröffentlicht.

**Berger:** Wir können zur Zeit diese Methode nicht anwenden. Vielleicht ist dies eine Anregung für Herrn Professor Herlinger.

**Kräsig:** In der Literatur findet man kaum Arbeiten, wo man mit diesen Systemen unter Bedingungen arbeitet, wo noch keine Lösung eintreten kann. Wir wissen, daß bei der Reaktion zwischen Natronlauge, vielen Amiden oder quaternären Basen mit Cellulose primäre Veränderungen, z. T. in der Gitterstruktur, eintreten, die in der Folge Reaktionen oder die spätere Auflösung ermöglichen. Zumeist tritt hierbei eine Aufweitung der Gitterebene 101 ein. In manchen Fällen ist diese sehr extrem und kann vervielfacht sein. Durch die hierbei erfolgende Verschiebung der Glucoseringe rücken die anderen Gitterebenen mehr zusammen. Während in der Cellulose I wahrscheinlich sehr hohe Van der Waal'sche Kräfte in der 002-Ebene durch parallel liegende Ringe entstehen, kommen sich die anderen in der 101-Ebene sehr nahe. Gehen unter dem Einfluß dieser neuartigen Lösungsmittel anfänglich unter nur quellenden Bedingun-

gen auch solche Veränderungen vor sich? Gehen solche Veränderungen der Lösung voraus? Es wird zwar viel über die Notwendigkeit der Sprengung von Wasserstoffbrückenbindungen geredet, über die Brechung der Van der Waal'schen Adhäsionen aber spricht man kaum. Gibt es da schon etwas?

**Berger:** Nein.

**Krässig:** Ich glaube, das wäre sehr wichtig.

**Berger:** Hierzu gibt es auch in der Literatur keine Hinweise. Ihre Anregung ist sehr wertvoll. Wir konnten bei unseren Experimenten feststellen, daß die Dispersionswechselwirkungen viel stärker als bisher berücksichtigt werden müssen. Einen solchen Hinweis erhält man auch aus Untersuchungen zur Voraktivierung und beim Lösungsmittel-austausch.

**Krässig:** Ich glaube, diese Kräfte müßte man sprengen können.

**Berger:** Wir haben es stets mit einer Summe von Kräften zu tun; eine Separierung ist zur Zeit noch nicht möglich.

**Krässig:** Auch bei Ihrem Beispiel, wo eine Komplexbildung mit den zwei OH-Gruppen notwendig ist, ist die Trennung der einzelnen Ebenen eine absolute Voraussetzung, um das OH an C<sub>6</sub> und C<sub>2</sub> freizumachen.

**Berger:** Sie meinen, wir sollten den Dispersionsanteil separieren.

**Krässig:** Das ist auch sehr wichtig.

**Grießer:** Sie haben gesagt, Lithiumchlorid ist durch andere Salze ersetzbar. Haben Sie experimentelle Ergebnisse, und welche Konzentrationen an Cellulose können Sie erreichen?

**Berger:** Bei bestimmten Systemen können wir Konzentrationen von 6 – 8% erreichen. In Kombination mit einem Zweitpolymeren zum Teil noch höhere Konzentrationen.

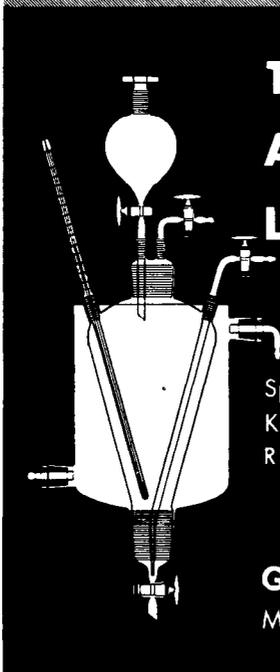
**Grießer:** Und welches Salz ist das?

**Berger:** Wenn Sie eine Anfrage an uns richten und das Verfahrensprinzip kaufen, dann werden Sie die näheren Informationen erhalten.

Wir liefern für alle Industriezweige



**THERMOMETER  
ARÄOMETER  
LABORGERÄTE**



Spezialität:  
KONTAKTHERMOMETER  
RELAIS

**GLAS-TRIEBEL  
MANNHEIM-KÄFERTAL**

# Verhalten von Cellulose in nichtkonventionellen Lösungsmitteln

Prof. Dr. H. Herlinger, Dr. M. Hengstberger; Deutsche Institute für Textil- und Faserforschung, Institut für Chemiefasern, Denkendorf, Bundesrepublik Deutschland

Die Lösung von Cellulose erfolgt in nahezu allen bekannten Lösungsmitteln über eine aktive Beteiligung der funktionellen Gruppen.

Dabei treten die Hydroxylgruppen als Elektronendonatoren in Aktion, sei es bei Protonierung oder Komplexbildung. In vielen vermeintlichen Lösungsmitteln erfolgt zwischenzeitlich eine Derivatisierung der Cellulose. Hierdurch wird das H-Brückenbindungssystem gespalten und die hydrophobe Wechselwirkung erhöht. In dem Vortrag wird gezeigt, wie Komplexbildung und Derivatisierung das Lösungsverhalten der Cellulose beeinflussen.

In einer Diskussion des rheologischen Verhaltens des Systems Cellulose/Dimethylacetamid/Lithiumchlorid wird die Struktur derartiger Celluloselösungen beschrieben.

Cellulose dissolution takes place in nearly all solvents known via active participation of the functional groups.

In protonation as well as in the formation of complexes the hydroxyl groups act as electron donors. In many supposed solvents cellulose derivatization takes place temporarily. Due to this fact the H-bridge bond system is split up, increasing the hydrophobic effect. The paper shows how the formation of complexes and derivatization influence the dissolving behaviour of cellulose.

The discussion of the rheological behaviour of the cellulose/dimethylacetamid/lithium chloride system deals with the structure of such cellulose solvents.

Lösungsverhalten und Solvatation sind Phänomene, die wir auch heute noch nur sehr unzulänglich beschreiben, geschweige denn vorhersagen können.

Eines der interessantesten Beispiele für das Zusammenspiel von Chemie, Stereochemie und makroskopischen Eigenschaften stellt die Cellulose dar (Abb. 1).

Chemisch gesehen, ist Cellulose aus Glucoseeinheiten aufgebaut. Die Glucose wiederum ist ein Kohlen(stoff)hydrat  $C_6 \times 6 H_2O$ , mit einer Löslichkeit von 508 g/l in Wasser, eine relativ gut lösliche Substanz.

Bereits die Cellobiose  $C_{12} \times 11 H_2O$  (oder  $C_6 \times 5,5 H_2O$ ) löst sich nur noch mit 13,3 g/l, und die Cellotriose  $C_{18} \times 16 H_2O$  (oder  $C_6 \times 5,33 H_2O$ ) ist noch in einer Konzentration von 11,7 g/l löslich, Cellohexaose nur noch mit 1 g/l.

Bekanntlich ist Cellulose ein Polysaccharid und in Wasser unlöslich. Wäre sie dies, so gäbe es auf unserem Planeten, der fälschlicherweise Erde und nicht Wasser heißt, keine Bäume, keine Pflanzen, denn die Stützsubstanz der Pflanzen wäre ja wasserlöslich.

Erst eine Betrachtung der Stereochemie des Cellulosemoleküls zeigt uns, mit welchen Besonderheiten wir im Lösungsverhalten rechnen müssen. Allgemein ist die Löslich-

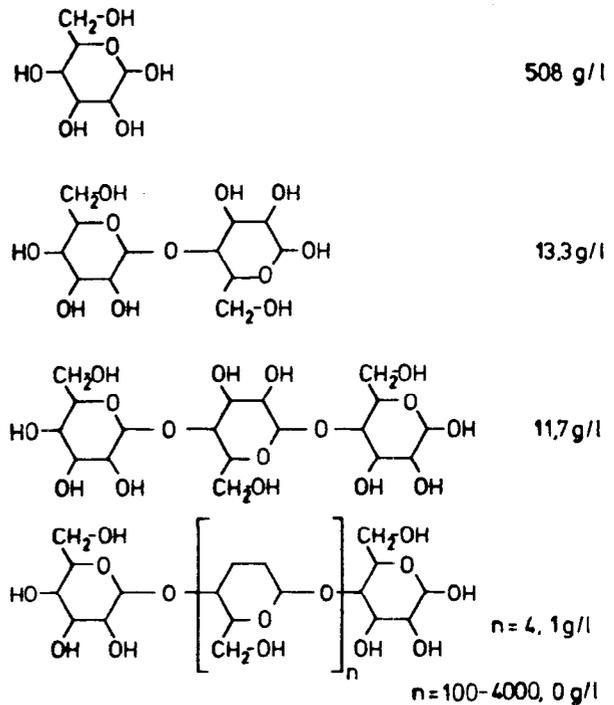


Abb. 1: Löslichkeit von Polysacchariden in Wasser

keit eines Polymeren umso geringer bzw. eine Lösung umso schwerer zu erzielen:

- je höher die konformative Starrheit ist,
- je höher die Dipolwechselwirkung der Baugruppen ist,
- je geringer die Polarität, Polarisierbarkeit und Solvatisierbarkeit der Baugruppen ist.

(Dies ist selbstverständlich nur eine qualitative, verbale Aussage.)

Die Wechselwirkung der Baugruppen bei der Cellulose suchen wir primär in den Wasserstoffbrückenbindungen, analog der Assoziation der OH-Gruppen monofunktionaler Alkohole (Abb. 2).

Dies führt zu einer Vorstellung über die Molekülanordnung, wie wir sie aus Röntgenstrukturdaten ableiten können - eine Versteifung der ohnehin energieärmsten Form mit all-equatorial-ständigen Substituenten durch intramolekulare H-Brücken und eine Vernetzung durch intermolekulare H-Brücken.

Wir übersehen nur allzu leicht, daß auch eine hydrophobe Wechselwirkung der Molekülketten durch Dispersionskräfte besteht, die immerhin Energiebeträge von 3 bis 5 kJoule/Mol Methylengruppen freisetzt (Abb. 3).

Welche Bedeutung dieser Anteil für die Löslichkeit hat, wissen wir nicht, ja nur wenige haben bisher überhaupt darüber nachgedacht. In vielen Fällen gelingt es, Polymere in Säuren zu lösen. Wir überführen hierbei das neutrale Po-

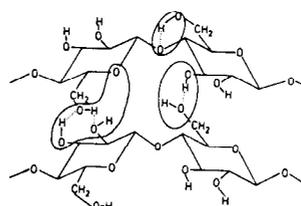


Abb. 2: Hydrophile Wechselwirkung = H-Brücken

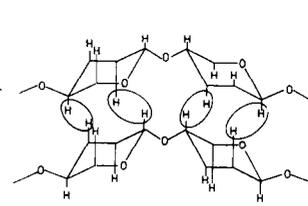
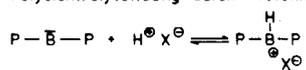
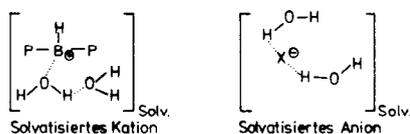


Abb. 3: Hydrophobe Wechselwirkung = Dispersionswechselwirkung

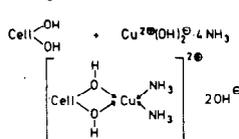
1) Polyelektrolytbildung durch Protonierung



2) Solvatisierung von Kation und Anion



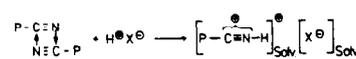
1) Bildung von solvatisierten Komplexen



2) Bildung von Polyelektrolyten durch ionische Derivatisierung



1) Polyelektrolytbildung durch Protonierung



2) Lösung durch Dipol-Wechselwirkung

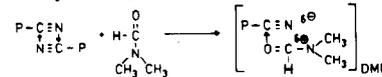


Abb. 4: Solvatisierung nach Bildung des Polyelektrolyten

Abb. 5: Polykationen und Polyanionen der Cellulose

Abb. 6: Wechselwirkung polarer Polymerbaugruppen

lymere in einen Polyelektrolyten, dessen ionische Gruppen gut solvatisiert werden können; die Folge ist eine Auflösung des Polymeren.

Ein typisches Beispiel wäre die Lösung von Polyamiden in Schwefelsäure, Ameisensäure u. a. (Abb. 4).

Die Überführung des neutralen Cellulosemoleküls in einen Polyelektrolyten kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen (Abb. 5).

Durch Überführung der „Viskose“ in das ursprüngliche Neutralkmolekül kann der Spinnprozeß realisiert werden.

Um eine Lösung bzw. Solvatisierung von Molekülgruppen zu erzielen, muß nicht unbedingt eine vollständige Polyelektrolytbildung stattfinden; es genügen auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

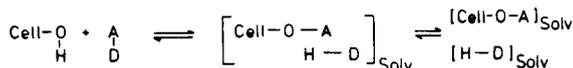
Ein typisches Beispiel ist Polyacrylnitril – PAC ist durch Protonierung an den Nitrilgruppen in HNO<sub>3</sub> löslich, es löst sich aber auch durch Aufhebung der Nitril-Nitril-Dipolwechselwirkung mit Hilfe dipolarer Lösungsmittel wie Dimethylformamid (Abb. 6).

Für die Lösung der Cellulose stehen uns diese Prinzipien selbstverständlich auch zur Verfügung. Im Prinzip haben wir die Möglichkeit, die Hydroxylgruppen als Donatorgruppen für eine dipolare Wechselwirkung zu benutzen, oder wir führen an den Hydroxylgruppen eine Derivatisierung mit polaren, solvatisierbaren Baugruppen durch.

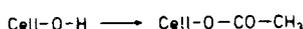
In jedem Fall stören wir dabei das H-Brücken-Netz und lösen damit eine Solvatisierung der polaren und gegebenenfalls auch der unpolaren Molekülanteile aus.

Dieser Lösungsvorgang läßt sich nun allgemein, wie in Abbildung 7 dargestellt, beschreiben (Phillip<sup>1)</sup>): Für die Lösung der Cellulose sind in den letzten Jahrzehnten eine Rei-

1) Donator - Akzeptor - Mechanismus



2.1 Derivatisierung (Celluloseacetat)



2.2 Lösung

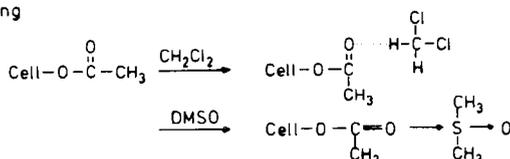
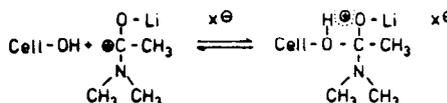
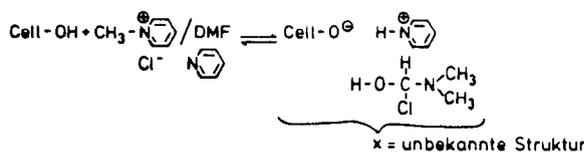
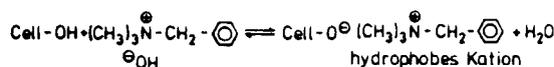


Abb. 7: Lösung durch DA-Komplexbildung und nach Derivatisierung



Komplexbildung mit kationischen und dipolaren Agentien

Abb. 8: Komplexbildung mit kationischen und dipolaren Agentien

he von Lösemitteln bekannt geworden, in Vergessenheit geraten und wieder neu entdeckt worden; ein Beispiel gibt die Abbildung 8.

Die hier gezeigten Formulierungen stellen nur Formulierungsmöglichkeiten dar, sie zeigen jedoch, in welcher Weise eine Polyelektrolytbildung möglich ist. Meist handelt es sich um wasserfreie Systeme, so daß wir von ganz anderen Betrachtungen der Säure-Basen-Paare ausgehen müssen.

Das Lösungsmittelsystem DMA/LiCl für Cellulose wurde auf der Dornbirner Tagung von El K a f r a w y<sup>2</sup> vorgestellt.

Mit diesem Lösungsmittelsystem haben wir uns näher befaßt. Um in diesem System Cellulose lösen zu können, muß die Cellulose aktiviert werden. Unter Aktivieren ist hierbei eine Lösungsmittel-Vorbehandlung gemeint. Das Lösungsmittel kann hierbei das Dimethylacetamid selbst sein.

Dieses Verfahren erinnert uns an die von S t a u d i n g e r praktizierte Aktivierung der Cellulose durch Lösungsmittel. Die resultierenden Cellulosen nannte er Inklusionscellulosen (Abb. 9).

Wir untersuchten die Gleichgewichtslage und vor allem die Austauschkinetik von Lösungsmitteln an Cellulose, um mehr Verständnis dafür zu finden. Was heißt denn eigentlich *Aktivierung*?

Diese beiden Prozesse kann man sehr einfach studieren. Die Zunahme des Wassergehaltes in übersättigtem Methanol kann mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration leicht bestimmt werden. Der Lösungsmittelaustausch wird zweckmäßig mit der Gaschromatographie verfolgt.

1. H <sub>2</sub> O-Austausch		H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O/DMA
[Cell-OH/H <sub>2</sub> O]	$\xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}}$	[Cell-OH/CH <sub>3</sub> OH] + H <sub>2</sub> O	1 90%
"Methanol-Cellulose"		BW-Linters	5 sec
		BW-Linters merceris	10 min
		HT-Zellstoff	10 min
		HT- " merceris	23 min
		KFSH Zellstoff	16 min
		KFSH- " merceris	11 min

2. Lösungsmittel-Verdrängung		H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O/DMA
[Cell-OH/CH <sub>3</sub> OH]	$\xrightarrow{\text{Pyridin}}$	[Cell-OH/Pyridin] + CH <sub>3</sub> OH	
"Pyridin-Cellulose"			

Abb. 9: Inklusionscellulosen nach Staudin-ger

Abb. 10: H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>O/DMA-Austauschkinetik verschiedener Cellulosen

Zwei Ergebnisse sind hier von besonderem Interesse:

- 1) Der Wasseraustausch gegen Methanol erfolgt bei verschiedenen Cellulosen verschieden schnell (Abb. 10). (Linters tauschen 90% Wasser in 5 Sekunden, Zellstoffe in 10 - 20 Minuten gegen Methanol aus.)
- 2) Auch Methanol wird von verschiedenen Lösungsmitteln verschieden schnell verdrängt. Zu Einzelheiten sei auf unsere Publikationen verwiesen (Abb. 11).

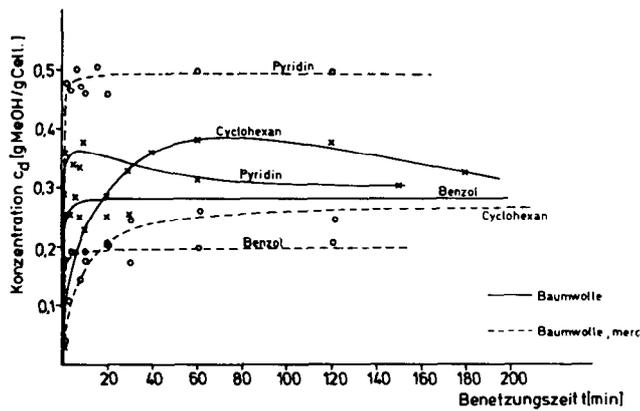


Abb. 11: Lösungsmittelaustausch Methanol/org. Lösungsmittel in gebleichter Baumwolle und mercerisierter, gebleichter Baumwolle

Die „Aktivierung“ der Cellulose durch DMA ist u. a. ein Wasseraustausch (Abb. 12), der bei 25° C langsam bei 140° C im Minutenbereich verläuft.

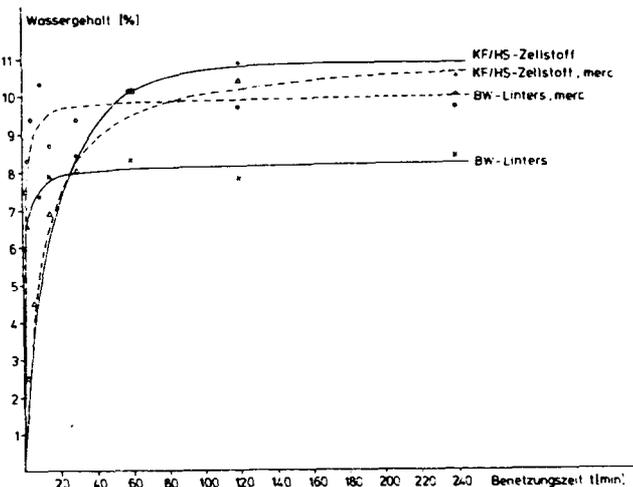


Abb. 12: H<sub>2</sub>O/DMA-Lösungsmittelaustausch in Cellulosen I und Cellulosen II

Für die Analytik des Wassergehaltes von Cellulose ist Folgendes von Bedeutung: Durch den H<sub>2</sub>O-Methanolaustausch und die Karl-Fischer-Titration wird auch relativ fest gebundenes Wasser erfaßt. Es resultieren stets höhere Werte als bei Trocknungsmethoden (ASTM u. ä.).

Eine weitere Aktivierungsmethode ist uns durch die Ammoniak-Behandlung bekannt. Hier seien besonders die Arbeiten von B r e d e r e c k <sup>3</sup> erwähnt.

Wird Cellulose mit flüssigem Ammoniak behandelt und der Ammoniak wieder abdestilliert, so resultiert eine absolut wasserfreie Cellulose, die sogar die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen gestattet.

Da es sich hierbei um eine einfache und effiziente Aktivierungsmethode handelt, haben wir diese zur Vorbehandlung von Cellulose vor der Lösung in DMA/LiCl angewandt.

Zunächst einige Angaben zum System LiCl/DMA selbst:

- LiCl ist eine äußerst hygroskopische Substanz, die leicht Hydrate bildet - LiCl x H<sub>2</sub>O.
- Auch Dimethylacetamid ist eine hygroskopische Substanz. Daraus ergibt sich automatisch, daß eine Reihe von Trocknungsmaßnahmen beachtet werden muß. Das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß ist selbstverständlich.

Lithiumchlorid bildet mit Dimethylacetamid eine stabile 1:1-Verbindung (Abb. 13).

Koordinationskomplex	Schmp. °C	ν freie Verb. cm <sup>-1</sup>	ν koordin. geb. Verbindung	Δν cm <sup>-1</sup>	-100 g (Δν/ν)
<chem>CH3-O-LiCl</chem>	189	1055	1013	-42	3,98
<chem>CN(C)O-LiCl</chem>	123-124	1685	1642	-43	2,55
<chem>CC(C)C(=O)-O-LiCl</chem>	116-117	1647	1610	-37	2,24
<chem>CN(C)C(=O)-N(C)C-LiCl</chem>	56-57	1202	1194	-12	1,00

Abb. 13: Koordination von LiCl an polare Lösungsmittel (Asahara, T., Ikeda, K., Yoda, N.; J. Polym. Sci. A1, 6, 2489 - 2499, 1968)

In gleicher Weise reagieren andere dipolare, aprotische Lösungsmittel.

Die elektrische Leitfähigkeit, die eine Aussage über die Dissoziationsverhältnisse gibt, weist in Abhängigkeit der Konzentration ein Maximum auf, das mit steigender Temperatur nach höheren Konzentrationen verschoben wird (Abb. 14).

Die IR-spektroskopischen, kalorimetrischen (Koch) und konduktometrischen Daten zeigen, daß wir dieses System als ein Gleichgewicht verschiedener Spezies formulieren können (Abb. 15). Ein derartiges System kann formal mit Alkohol unter Ligandenaustausch reagieren. Man kann einen Komplex unter Sechsringbildung formulieren (Abb. 16).

Inwieweit eine derartige Komplexbildung eintritt, soll zunächst nicht weiter diskutiert werden.

Für unsere Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Cellulose in DMA/LiCl wendeten wir folgende Arbeitsweise an: Linters vom DP 658 wurden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, mit flüssigem Ammoniak versetzt, ein Teil des NH<sub>3</sub> abgedampft, wasserfreies DMA zugegeben, NH<sub>3</sub> abgezogen und LiCl in fester Form zugegeben. Hierbei tritt eine sofortige Lösung der Cellulose ein, man erhält farblose, klare Lösungen.

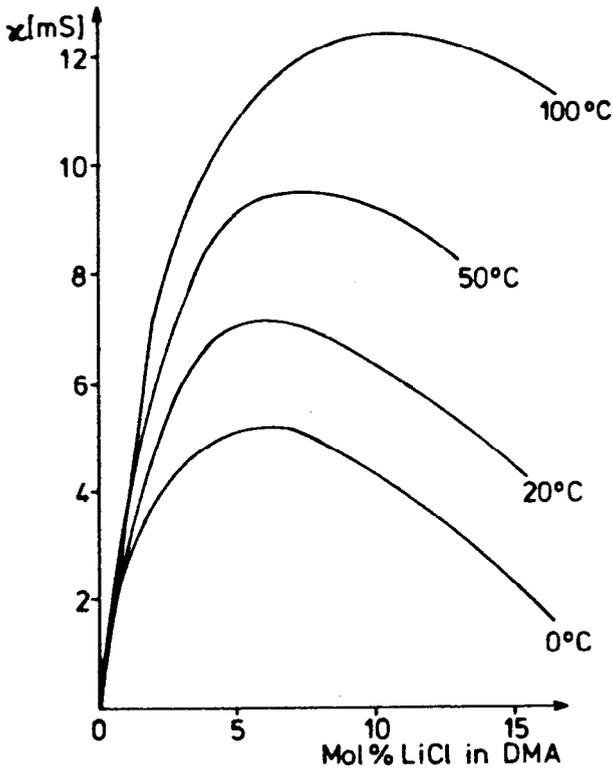


Abb. 14: Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen Temperaturen

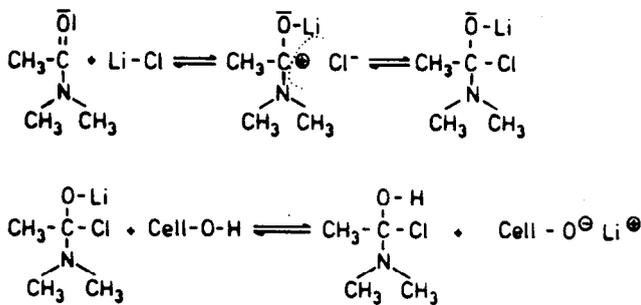


Abb. 15: Reaktionen zwischen DMA/LiCl

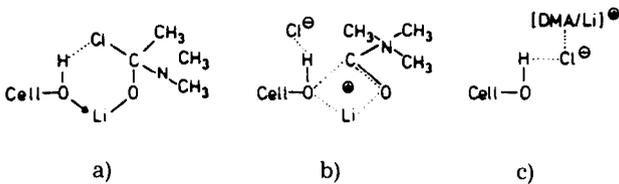


Abb. 16: Komplexierung der CeU-OH-Gruppen nach:  
 a) Herlinger  
 b) El Kafrawy<sup>2</sup>  
 c) Mc Cormick<sup>3</sup>

Konzentration der Cellulose die verschiedensten Lösungszustände vorliegen können (Abb. 17):

- Einzelmoleküle,
- isolierte Assoziate,
- verhängte Assoziate,
- Netz mit Assoziaten und Verhängungsbereichen,
- ideale unendliche Verhängungsnetze,
- unendliche Netze mit Verhängungsbereichen.

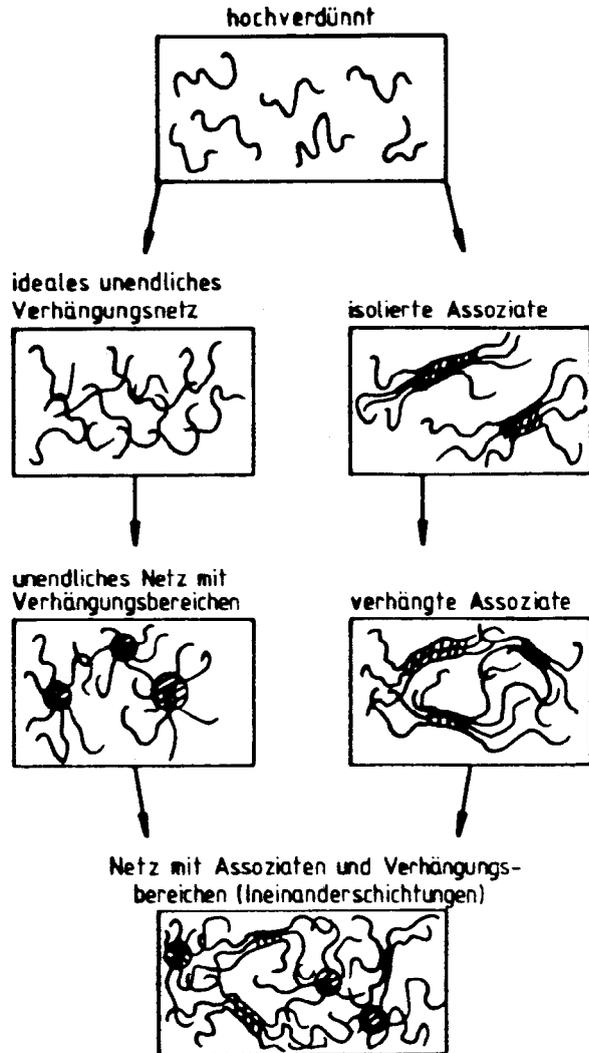


Abb. 17: Lösungszustand der Cellulose

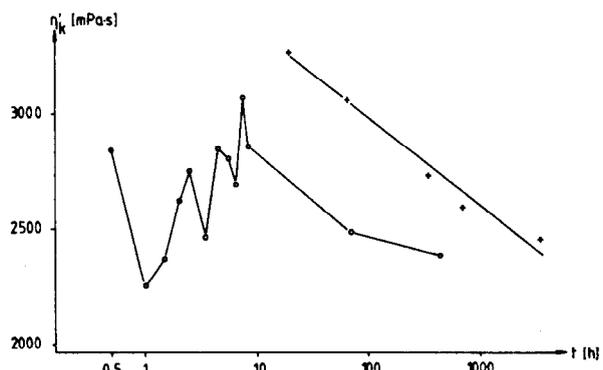


Abb. 18: Zeitabhängige Viskositätsmessungen

In welchem Lösungszustand liegt die Cellulose vor – d. h., welche Struktur hat die Lösung? Dies war die Frage, die uns veranlaßte, eingehende rheologische Untersuchungen vorzunehmen.

Nach Schurz<sup>4</sup> u. a. müssen wir annehmen, daß je nach

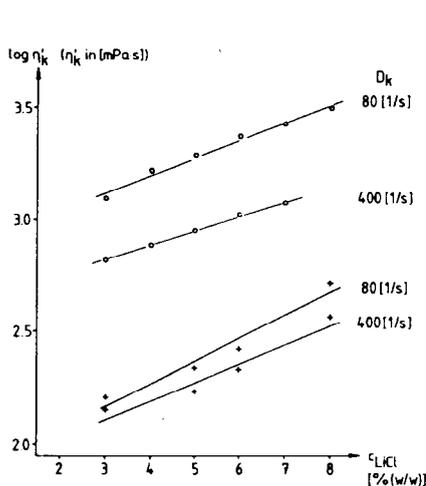


Abb. 19: Zusammenhang zwischen Viskosität in LiCl-Konzentration

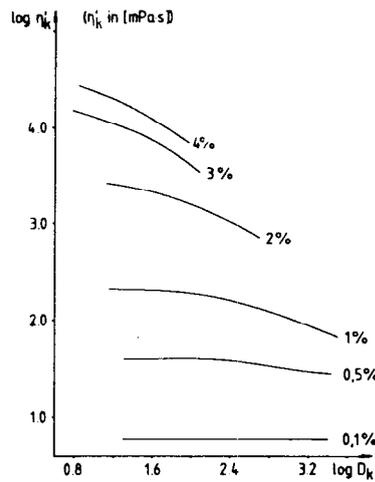


Abb. 20: Konzentrationsabhängige Fließkurven

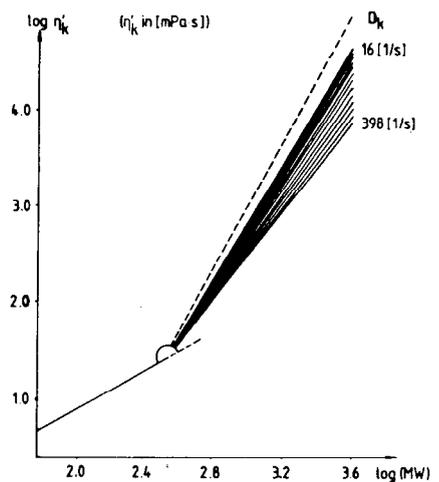


Abb. 21: Knickdiagramm

Zunächst stellten wir uns die Frage, wie lange es dauert, bis eine Lösung von Cellulose in DMA/LiCl ein Lösungsgleichgewicht erreicht hat. Dies mußte sich durch zeitabhängige Viskositätsmessungen zeigen. Hierzu wurden die Viskositäten als Funktion folgender Parameter gemessen:

- Cellulosekonzentration, 0,1 - 5 Gewichtsprozent,
- Lithiumchloridkonzentration, 2 - 8%,
- Temperatur, 5 - 97°C.

Trägt man die korrigierte scheinbare Viskosität gegen die Zeit  $t$  (h) auf, so erhält man bei niedrigerem Schergefälle in den ersten 20 Stunden starke Schwankungen der Viskosität (Abb. 18).

Dies zeigt, daß die Lösung noch nicht ihren endgültigen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Nach 20 Stunden ist eine Viskositätsabnahme zu beobachten. Zwischen dem Logarithmus der scheinbaren Viskosität und der LiCl-Konzentration besteht ein linearer Zusammenhang, der gleiche Effekt also wie bei Lösungen aromatischer Polyamide, d. h., es tritt eine Streckung und Versteifung der Moleküle ein (Abb. 19).

Bei niedrigeren Konzentrationen (0,1%) liegt keine Strukturviskosität vor (Newton'sche Flüssigkeit). Es handelt sich um eine Partikellösung. Oberhalb 0,5% tritt Strukturviskosität auf, d. h., es wird ein Netzwerk ausgebildet (Abb. 20).

Die Fließtheorie von Bueche<sup>5</sup> liefert einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht. Für die Partikellösung besteht zwischen Viskosität und Molekulargewicht ein linearer Zusammenhang, während für die Netzwerklösung ein exponentieller Zusammenhang abgeleitet wird.

Diese beiden Beziehungen sind die Grundlage der bekannten Knickdiagramme. Nach Berry und Fox<sup>6</sup> kann das Molekulargewicht durch das Produkt aus Molekulargewicht und Gewichtsbruch ersetzt werden (Abb. 21).

Aus den Koordinaten des Knickpunktes errechnet sich die kritische Konzentration zu 0,44 Gew.% Cellulose. Wird diese Konzentration überschritten, geht die Partikellösung in eine Netzwerklösung über.

Aus den Koordinaten des Knickpunktes ergibt sich nach Hanley<sup>7</sup> die Netzbogenmasse 351. Der Abstand zwischen zwei Verlängungspunkten beträgt 2,16 Cellulosegrundbausteine (Abb. 22).

Die Steigungen der Geraden oberhalb des Knickpunktes sind dem Logarithmus des mittleren Schergeschwindigkeitsgefälles direkt proportional.

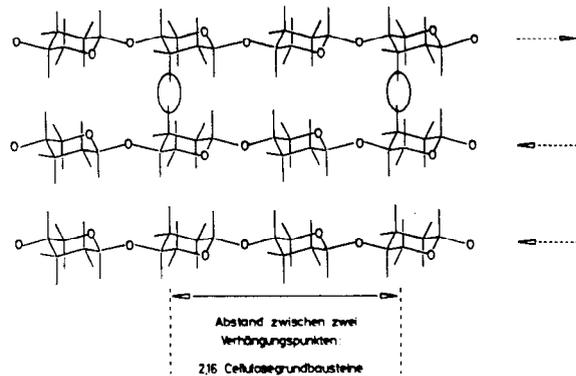


Abb. 22: Bestimmung des Abstandes zwischen zwei Verlängerungspunkten

Die Extrapolation auf ein mittleres Schergeschwindigkeitsgefälle von Null liefert den Exponenten in der Bueche-Gleichung zu 3,55 (Theorie 3,50 [Abb. 23]). Mit Hilfe dieses linearen Zusammenhangs gelingt es schließlich, die nicht meßbaren Ruheviskositäten aus den Fließkurven zu berechnen.

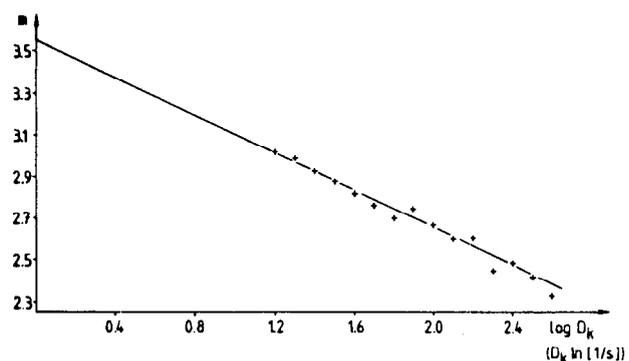


Abb. 23: Bestimmung des Exponenten in der Bueche-Gleichung

Die Viskosität ist selbstverständlich eine Funktion der Temperatur. Um einen Fließvorgang einzuleiten, muß eine Fließaktivierungsenergie  $E_a$  erreicht werden.  $T$  und  $\eta'$  hängen über eine Arrhenius-Beziehung miteinander zusammen (Abb. 24).

$$1/\eta' = K \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

oder

$$\ln \eta'_k = K' + \frac{E_a}{RT}$$

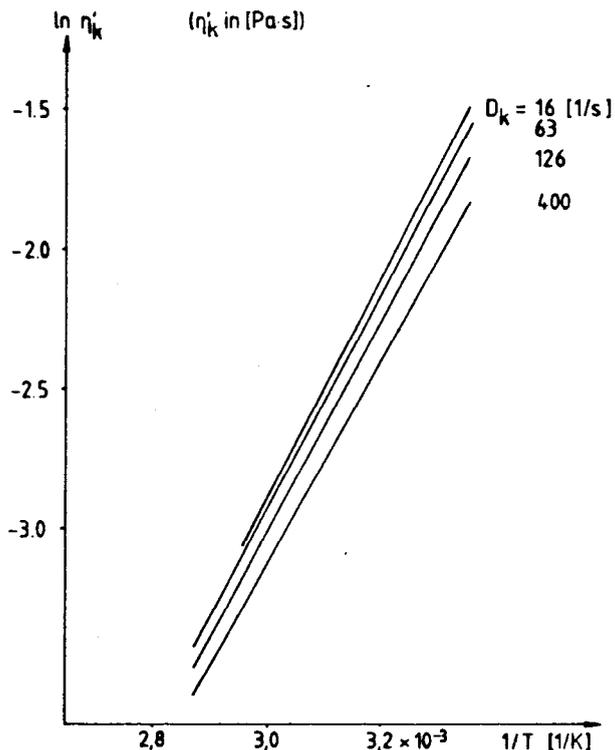


Abb. 24: Arrhenius-Diagramm ohne Knickpunkt [1/5/94] = 1 % Cellulose, 5 % LiCl, 94 % DMA

Trägt man  $\ln \eta'_k$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man bei niederen Konzentrationen eine lineare Beziehung.

Bei höheren Konzentrationen tritt ein Knick im Arrhenius-Auftrag auf (Abb. 25). Diese ausgezeichnete Temperatur (Knicktemperatur) ist unabhängig vom Schergefälle; sie beträgt bei 5/5/90-Lösungen  $76,6^\circ\text{C}$ .

Die sprunghafte Viskositätsänderungen (Knicktemperatur) ändert sich jedoch mit der Cellulosekonzentration, und zwar bei 2%igen Lösungen von  $34,4^\circ\text{C}$  zu  $76,6^\circ\text{C}$  bei 5%igen Lösungen (Abb. 26).

Schließlich tritt eine Knicktemperatur erst ab einem bestimmten DP auf (Abb. 27).

Das heißt also, die Linearität der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist abhängig von DP und der Konzentration – sie ist unabhängig vom Schergefälle.

Nun zur Erklärung dieser Effekte: Zunächst war ein Phasenübergang anisotrop-isotrop, d. h., die Bildung flüssig-kristalliner Strukturen zu vermuten. Diese ließen sich jedoch bei den angewandten niederen Konzentrationen nicht beobachten (Polarisationsmikroskop).

Wir vermuten hier, entsprechend den Vorstellungen von Schurz, eine Aufweitung der Molekülknäuel und eine Streckung der Moleküle.

Mit steigendem DP nimmt die Qualität des Lösungsmittels ab, d. h., die Knicktemperatur wandert zu höheren Temperaturen.

Mit zunehmender LiCl-Konzentration erfolgt eine Kettenversteifung, dies verhindert eine stärkere Durchdringung der Moleküle, damit nimmt die Knicktemperatur zu.

Sämtliche Effekte legen den Schluß nahe, daß bei der Knicktemperatur eine Änderung der Lösungsstruktur erfolgt.

Die Ursache ist ein Übergang von partieller zu freier Durchdringung (Abb. 28).

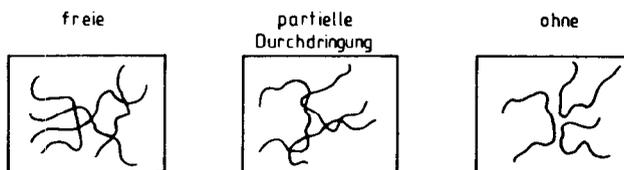


Abb. 28: Typen der Netzwerklösung nach Schurz

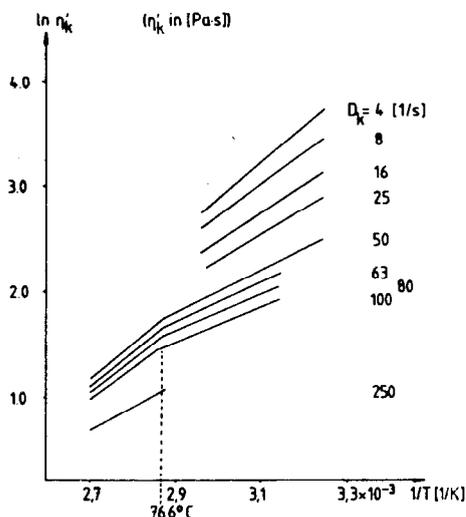


Abb. 25: Arrhenius-Diagramm mit Knickpunkt

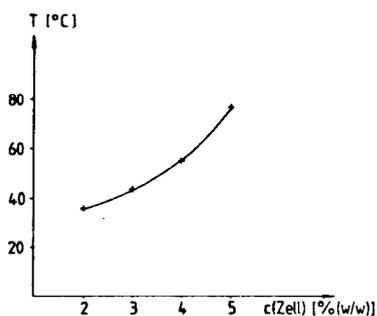


Abb. 26: Abhängigkeit der Knick-Temperatur von der Cellulosekonzentration

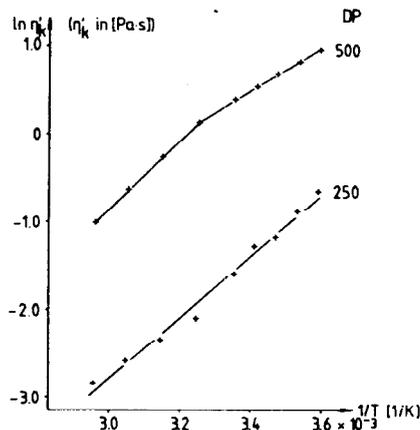


Abb. 27: Abhängigkeit der Knick-Temperatur vom DP

Tritt im Arrhenius-Diagramm ein Knick auf (Knicktemperatur), so erhalten wir zwei verschieden große schergeschwindigkeitsabhängige Fließaktivierungsenergien. In der Abbildung 29 ist links der Zusammenhang unterhalb der Knicktemperatur und rechts oberhalb der Knicktemperatur zu sehen.

Im weiteren wurde die Fließaktivierungsenergie als Funktion der Cellulosekonzentration, der Lithiumchloridkonzentration und des DP gemessen.

Diese Messungen zeigen: Unterhalb der Knicktemperatur geht die freie Durchdringung in eine partielle Durchdringung über. Die Behinderung der Durchdringung durch Kettenversteifung durch LiCl führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Fließaktivierungsenergie.

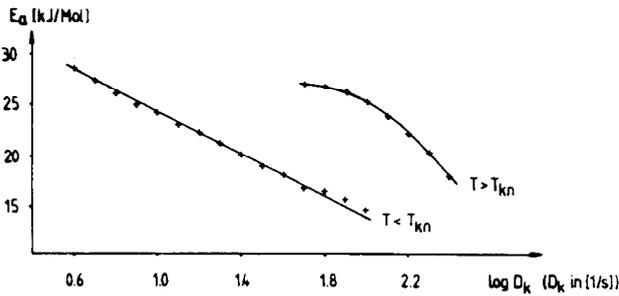


Abb. 29: Schergeschwindigkeitsabhängige Fließaktivierung

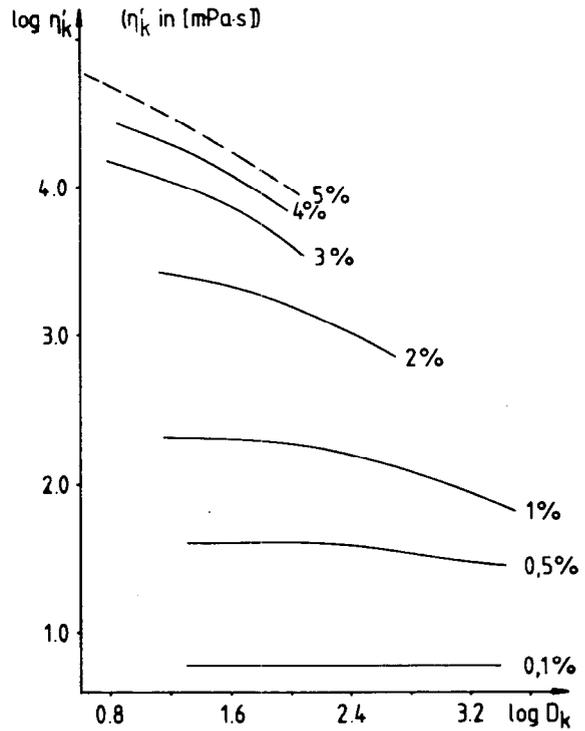


Abb. 30: Ermittlung der nicht meßbaren Fließkurve

Bereits bei 5%igen Lösungen ist infolge des Weissenberg-Effektes die Fließkurve mit dem uns zur Verfügung stehenden Viscometer nicht mehr zu messen.

Der lineare Zusammenhang von  $\ln \eta'_k$  und  $1/T$  erlaubt die Extrapolation auf  $25^\circ\text{C}$ ; d. h., wir können die nicht meßbare Fließkurve errechnen (Abb. 30).

Bereits mehrfach wurde die Viskositätsabnahme nach langen Standzeiten der Lösungen erwähnt (Abb. 31).

Sowohl die scheinbare Viskosität als auch die DP-Abnahme zeigen die gleiche zeitliche Abhängigkeit. (Die Ruheviskosität und das Molekulargewicht hängen nach Bueche über  $\eta = K \cdot M^{3,5}$  zusammen.)

Hieraus kann geschlossen werden, daß die Abnahme der scheinbaren Viskosität auf einen Abbau der Cellulose zurückzuführen ist (Abb. 32).

Der Reaktionsverlauf der LiCl-katalysierten Hydrolyse kann durch eine Aktivierung von C-1 nach Addition des DMA-LiCl-Komplexes an den Acetalsauerstoffen eingeleitet werden.

Für die Abnahme des DP ist zur LiCl-katalysierten Hydro-

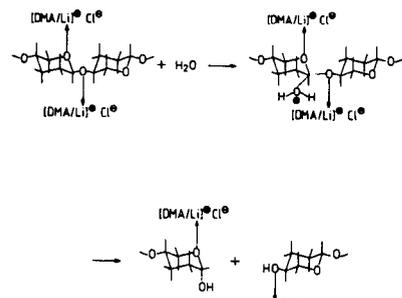


Abb. 32: Reaktionsverlauf der LiCl-katalysierten Hydrolyse der Cellulose

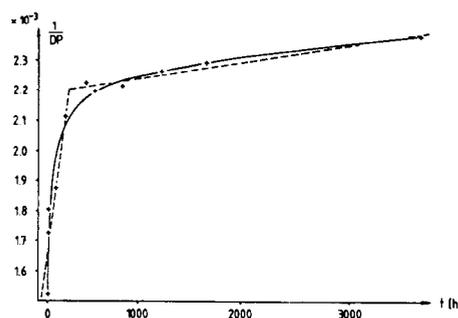


Abb. 33: Zeitabhängiger Verlauf der DP-Abnahme

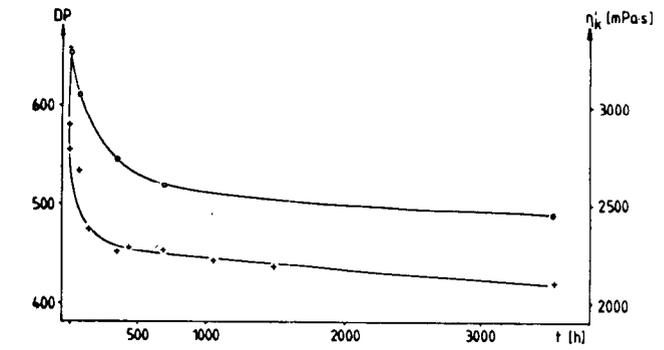


Abb. 31: Viskositäts- und DP-Abnahme mit der Zeit

lyse Wasser erforderlich. In den untersuchten Lösungen waren nach KF-Titration 0,033%  $\text{H}_2\text{O}$  oder 33 mg/l.

Trägt man  $1/\text{DP}$  gegen  $t$  auf, so ist ersichtlich, daß zwei verschieden schnelle Reaktionen ablaufen. Die schnellere Re-

Cell - O - CO - NH - R / DS (nach KJELDAHL)

R		
METHYL	CYCLOHEXYL	PHENYL
0.65	0.46	0.59
0.96	0.91	1.06
1.90	1.77	1.86
3.00	2.98	2.74

Abb. 34: Homogen substituierte Cellulosecarbamate

aktion benötigt nur 0,5% des vorhandenen Wassers (Abb. 33). Bei LiCl-Konzentrationen oberhalb 4% wird eine konstante Abbaurrate beobachtet.

Aus derartigen Versuchsserien kann geschlossen werden, daß bei der Lösung der Cellulose an jedem Sauerstoffatom – und zwar an Hydroxyl – und an Acetalgruppen eine Wechselwirkung zwischen Lösungsmittelsystem und Cellulose erfolgt.

#### Herstellung von Cellulosederivaten in DMA-LiCl-Lösung

Die Möglichkeit zur Herstellung homogener Celluloselösungen erlaubt chemische Reaktionen im homogenen Medium. Damit können Cellulosederivate mit unterschiedlicher Substituentenverteilung hergestellt werden (Abb. 34).

Interessant ist, daß sich das Methylcarbamate über den gesamten untersuchten Substitutionsbereich in DMSO löst. In früheren Versuchen konnten wir zeigen, daß bei Celluloseacetaten eine Lösung über den gesamten DS-Bereich nur im System N-Methylmorpholinoxid/DMSO 1:7 möglich ist.

Damit wurde sowohl für die Acetate als auch für die Carbamate jeweils ein über den gesamten Substitutionsbereich einheitliches Lösungsmittel gefunden.

In Lithiumchlorid-haltigen Systemen sind Methyl- und Phenylcarbamate oberhalb 100°C von DS 0 bis DS 3 löslich (Abb. 35).

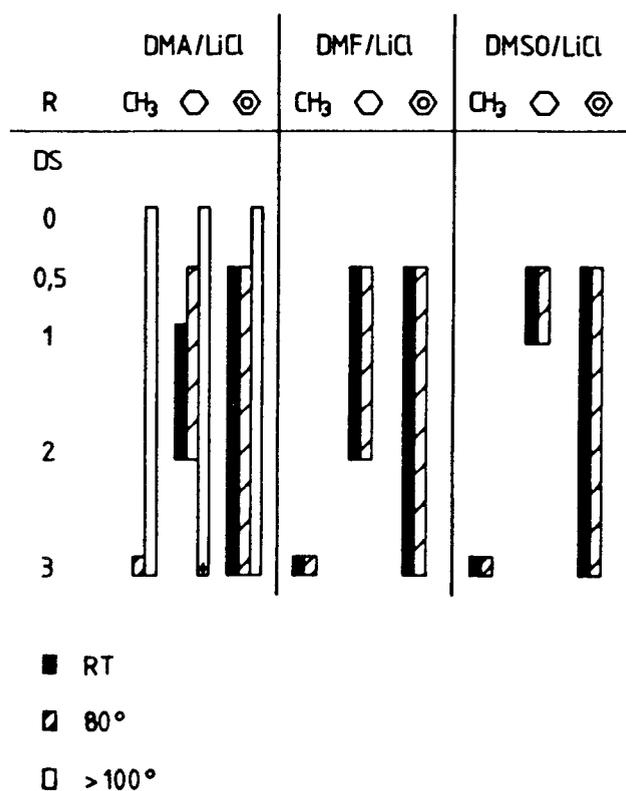


Abb. 35: Löslichkeit von Cellulosecarbamaten in LiCl-Systemen

Dies soll ein Ausblick sein auf mögliche Varianten zu der Herstellung von Celluloselösungen.

Die letztgenannten Arbeiten zeigen Wege auf, das Polymergerüst Cellulose durch Additionsreaktionen in homogener Phase zu einem spinnbaren Cellulosederivat umzusetzen.

Wir danken dem Forschungskuratorium Gesamttextil für die Förderung dieses Forschungsvorhabens (AIF 5640), die aus den Mitteln des BWM über einen Zuschuß der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) erfolgte. Die genannten Arbeiten stammen aus den Dissertationen von Frau S. Rembold, Herrn M. Hengstberger, Herrn K. H. Günzel, Herrn P. Grynaeus sowie von meinen wissenschaftlichen Mitarbeitern Herrn Dr. P. Hirt und Herrn Dr. W. Koch (Lit. 8 – 11).

#### Literatur

- 1) Philipp, B., Schleicher, H., Wagenknecht, W.; *Chemtech.* 702 (1977)
- 2) El-Kafrawy, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, 2435 (1982)
- 3) McCormick, C.L.M., Shen, T.C.; *Org. Coatings Plast. Chem.* 45, 335 (1981)
- 4) Bredereck, K., Saafan, H.; *Das Papier* 34, 568 (1980)
- 5) Schurz, J., Thuller, M., Geymayer, W.F.; *Plast. Kaut.* **28**, 511 – 515 (1981)
- 6) Bueche, F.; *J. Chem. Phys.* **20**, 1959 (1952); **25**, 599 (1956)
- 7) Berry, G.C., Fox, T.G.; *Adv. Polym. Sci.* **5**, 261 (1968)
- 8) Honley, T.R., Helminiak, T.E., Benner, C.L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 2965 (1978)
- 9) Rembold, S.; *Diss. Univ. Stuttgart* 1983
- 10) Hengstberger, M.; *Diss. Univ. Stuttgart* 1983
- 11) Günzl, K.H.; *Diss. Univ. Stuttgart* 1985
- 12) Koch, W.J.; *Text. Prax. Int.* **9**, 902, 907 (1984)

#### Diskussion

**Kräsig:** Wir haben einen Vortrag gehört, der gerade im letzten Teil gezeigt hat, daß die neuen Lösungsmittel nicht nur die Möglichkeit zur Herstellung alternativer Spinnlösung von reiner Cellulose bieten, sondern daß hierzu auch homogene Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können. Dies eröffnet sicher neue Möglichkeiten für neue Produkte.

**Zengel:** Können außer Lithiumchlorid auch andere Lithiumsalze eingesetzt werden?

**Herlinger:** Sowohl das Lösungsmittel DMA als auch das Lithiumsalz kann mit Erfolg variiert werden; z. B. LiBr in Kombination mit N-Methylpyrrolidon. Entscheidend für die Anwendbarkeit ist die erzielbare Cellulosekonzentration in dem Lösungsmittelsystem. Offensichtlich spielen auch die Dissoziationsverhältnisse der Salze als Funktion der Konzentration und der Temperatur eine Rolle.

**Berger:** Die Geschwindigkeit des Lösungsmittelaustausches ist doch beachtlich. Sie haben über die Austauschkinetik berichtet und Zahlen für den 90%igen Austausch verglichen. Bleibt der Austausch bei 80% stehen? Was geschieht mit den restlichen 10% Wasser?

**Herlinger:** Nein, der Austausch, z. B. von Wasser gegen Methanol, läuft so vollständig wie bei keiner anderen Trocknungsmethode.

**Berger:** Der Austausch, gerade der letzten 10% Wasser, ist doch besonders entscheidend. Messungen mit Zeitintervallen von fünf Minuten sind nicht sehr aussagefähig. Staudinger hat bei reinen Austauschreaktionen immer längere Zeit stehen lassen. Nicht umsonst, denn jede Zellstoffart (u. a. Buche, Fichte) wird sich anders verhalten. Können Sie hierzu etwas sagen?

**Herlinger:** Es handelt sich um eine Gleichgewichtseinstellung. Diese ist abhängig von der Wasseranreicherung im Lösungsmittel. Die Geschwindigkeit des Austausches kann beeinflusst werden. Wir haben eine t(90%)-Zeit definiert,

um die verschiedenen Zellstoffe miteinander vergleichen zu können. In Abbildung 10 ist gezeigt, daß alkalisierter Zellstoff sich anders verhält. Die Unterschiede zwischen den Zellstoffen sind auch bei Anwendung verschiedener Austauschlösungsmittel verschieden.

**Berger:** Wann war ein 100%-Austausch erreicht?

**Herlinger:** In Abbildung 12 sind hierzu Werte aufgezeichnet. Bei DMA/LiCl erreicht man bei 25° C einen 100%-Austausch in ca. 20 Minuten. Bei 140° C läuft der Austausch schneller.

**Berger:** DMF und DMSO sind zwei interessante Lösungsmittel. Haben Sie auch Löseversuche mit underivatisierter Cellulose mit diesen Lösungsmitteln durchgeführt?

**Herlinger:** Ergebnisse solcher Arbeiten liegen bereits in Dissertationen vor.

**Lenz:** Eine Frage zum Lösungszustand der Cellulose in DMA/LiCl. Sie sagen, er verbessert sich ab einer bestimmten Temperatur. Vermutlich nicht durch Auflösung von Assoziaten, sondern durch Übergang von einer partiellen zu einer freien Durchdringung. Zum Beweis müßte man Messungen der Elastizität von Lösungen durchführen.

**Herlinger:** Zum Zeitpunkt der vorgetragenen Arbeiten hatten wir noch kein passendes Gerät. Erst neuerdings können wir Relaxationen von Elastizitäten messen.

**Lenz:** Interessant wäre es, wenn man bei Konzentrationen von 10 – 20% Flüssigkristalle erhalten würde. Es gibt Hinweise, daß im System LiCl/DMA flüssigkristalline Lösungen erzeugt werden können und daß man hiervon Fasern spinnen kann.

**Herlinger:** Zwischen 10 und 20%igen Lösungen ist ein gewaltiger Unterschied. Wir konnten mit underivatisierter Cellulose noch keine so hochkonzentrierten Lösungen erhalten.

**Lenz:** DMA/LiCl wäre eine interessante Alternative zu N-Methyl-morpholinoxid. Aus dem Abfall der scheinbaren

Viskosität ab 15%igen Lösungen müßte erkennbar sein, ob Flüssigkristalle vorliegen.

**Herlinger:** Die Entstehung flüssigkristalliner Strukturen in Lösung ist beim Poly-p-phenylen-terephthalamid genau untersucht. Ob eine derartige Strukturbildung auftritt, ist eine Frage der Lösungsmittelstruktur der Reaktion mit dem Polymeren, d.h. Polyelektrolytbildung, der Scherspannung, der Kristallisationskinetik u.a. Faktoren. In welcher Weise die Elektrolyt-Struktur sich mit Konzentration und Temperatur ändert, konnte in Abbildung 14 gezeigt werden.

**Schleicher:** Führen Sie die Aktivierung ausschließlich auf die vollständige Entfernung von Wasser zurück?

**Herlinger:** Nein, ich habe gesagt, ein Teil der Aktivierung besteht in der Wasserentfernung. Weitere Vorgänge der Aktivierung sind von Professor Dr. Bredereck in Stuttgart aufgeklärt worden.

**Schleicher:** Ich bin aber der Meinung, daß gerade bei diesem Lösungsmittel es unbedingt erforderlich ist, auch die Poren der Cellulose mit zu öffnen.

**Herlinger:** Da haben Sie vollkommen recht. Die „Aktivierung“ der Cellulose gelingt nur gut, wenn man zuerst mit Wasser behandelt und dann trocknet. Ich habe den Eindruck, daß die hohe Lithiumchloridkonzentration zum Teil auch notwendig ist, um letzte Spuren Wassers zu entfernen.

**N. N.:** Sie haben Umsetzungen mit Isocyanaten durchgeführt; auch Verätherungsreaktionen?

**Herlinger:** Nein, nur Additions- und Acylierungsreaktionen. Bei der Derivatisierung der Cellulose fixieren wir immer unseren Blick auf die OH-Gruppen und die H-Brückenbindungen. Die Löseeigenschaften der Methylcarbonate zeigen jedoch, daß dies nicht der einzige Grund für die Schwerlöslichkeit der Cellulose ist. Die Urethanderivate der Cellulose weisen die gleiche Zahl an OH-Gruppen auf wie die Cellulose selbst. Dem Effekt der Spacer-Wirkung muß noch näher nachgegangen werden.

## An Experimental Approach of Spinning New Cellulose Fibres with NMMO (N-Methylmorpholine-oxide) as Solvent of Cellulose

Ing. D. Loubinoux, Institut Textile de France, Lyon; Ing. S. Chaunis, Centre Technique de L'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, Grenoble, Frankreich

Our research work mainly aimed at the gain of a practical knowledge of dissolving and spinning of cellulose as well as of means how this problem can be solved from a technical point of view.

As described in patents by Kodak and Akzona the solvent used is a cyclic amine oxide: the NMMO which is commercialized by Texaco in a highly hydrated form. The dissolved cellulose is a viscose paste having an average polymerization degree of 900. To obtain enough solution of 10 - 15% to feed the spinning pilot plant of ITF-Lyon has only been possible after having controlled the depolymerization of cellulose by adding antioxydants. The dissolution takes place in several stages corresponding to the use of two types of equipments:

- a double-helix mixing-kneading device kept under vacuum and heated to dessicate the mixture of industrial solvent and fluffed cellulose,
- a twin-screw extruder equipped with kneading elements and with a venting section to provide shearing forces high enough for the concentrated solutions.

The spinning is carried out continuously. The spinning device comprises a geared measuring pump, a granular filter and a multifilament spinneret. The filaments are drawn in air and quickly plunged into water where the phases separate. Cellulose filaments are pulled off at a speed of 60 to 150 m/min and are washed a second time. The fineness of the filaments depends on the drawing ratio. The best values obtained (15N/tex) are comparable with those of commercial high-modulus viscose fibers. There is a correlation between the initial modulus and the crystalline orientation of the products which is near that of the Enka's Newcell.

The tearing strength is still insufficient. The reason of this is attributed to defects, such as bubbles easily traced by electronic microscopy. An improved dissolution process and better filtering will certainly help to solve this problem.

The further development of this process would be valuable as it offers several advantages:

- the possibility of spinning mesophasic solutions,
- the use of pulps containing less  $\alpha$ -cellulose,
- the high dissolving power of NMMO makes the spinning of polymer alloys and of modified cellulose possible,
- films can be obtained from the solutions, and
- the process is not so complicated as the xanthate process.

Das Hauptziel unserer Arbeiten war es, praktische Kenntnisse über das Lösen und Spinnen von Cellulose sowie über die technische Durchführbarkeit zu erhalten.

Das benutzte Lösungsmittel ist ein cyclisches Aminoxid, das N-Methylmorpholinoxid (beschrieben in Patenten von Kodak und Akzona), das wir von der Firma Texaco in einer hydratisierten Form erhalten haben. Die gelöste Cellulose ist eine viskose Masse mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 900. Die Bereitstellung der 10- und 15prozentigen Celluloselösungen in ausreichenden Mengen, um das Pilotspinngerät des Textilinstituts in Lyon beschicken zu können, war nur möglich, indem die Depolymerisierung der Cellulose mit Antioxydantien verhindert

wurde. Die Lösung, die in mehreren Stufen hergestellt wird, erfordert zwei Apparaturen:

- ein heizbares Vakuummischwerk, um das Celluloseflocken- und Lösungsmittelgemisch trocknen zu können, sowie
- einen Doppelschneckenextruder, der mit Scherelementen und auch mit einem Entlüftungsschacht eingerichtet wird, um die hohen Scherkräfte, die für die Herstellung konzentrierter Lösungen nötig sind, zu ermöglichen.

Das Spinnen erfolgt kontinuierlich. Die Spinnvorrichtung besteht aus einer Zahnradosierpumpe, einem Sandfilter, einem Extruder und einer Spinndüse. Die bei 110°C gesponnenen Fäden werden in Luft verstreckt und schnell in ein Wasserbad eingetaucht, um das Lösungsmittel zu entfernen. Die Cellulosefäden werden mit einer Geschwindigkeit von 60 bis 150 m/min abgezogen und dann nochmals gewaschen. Der Fadentiter und der Anfangsmodul sind vom Verstreckungsbad abhängig. Die besten Werte (15N/tex) sind denen von handelsüblichem Hochfestreyon ähnlich. Es gibt einen Zusammenhang zwischen dem Anfangsmodul und der Kristallitordnung der Fäden, welche mit der von Newcell (Enka) vergleichbar ist.

Die Reißfestigkeit ist noch unzureichend. Das kommt von Fehlern, wie etwa Luftbläschen, die durch ein Rastermikroskop sichtbar werden. Die Optimierung des Lösungsverfahrens und eine bessere Filtrierung sollten dieses Problem beheben.

Die weitere Entwicklung des Verfahrens wäre von großem Wert, da man aus diesem Prozeß mehrere Vorteile ziehen könnte, wie

- die Möglichkeit, mesophasische Lösungen zu verspinnen,
- die Benutzung eines Zellstoffes mit weniger  $\alpha$ -Cellulose,
- die Möglichkeit, einige Polymermischungen, aber auch die modifizierte Cellulose infolge der hohen Lösungskraft des N-Methylmorpholinoxids, zu spinnen; außerdem sind
- die Lösungen auch filmbildend und
- das Verfahren ist viel einfacher als der Xanthatprozeß.

### Introduction

The work reports here the main results of a study jointly carried out by the Institut Textile De France and the Centre Technique de L'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses. The essential object of this study, which has been subsidized by Anvar, was to value the new process selected by Akzona<sup>1,2</sup> for the obtention of cellulosic fibres from NMMO as solvent.

### 1. Process

#### 1.1. Raw Materials

##### Cellulose

The pulp used for this work is an industrial dissolving pulp, having a DP  $\approx$  700 and containing 93% of  $\alpha$ -cellulose.

##### Solvent

The N-oxide of the N-methylmorpholine is a cyclic amine oxide (Fig. 1).

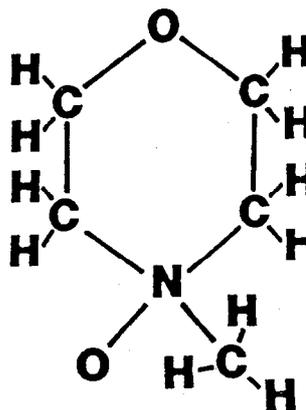


Fig. 1: N-Methylmorpholine N-Oxide

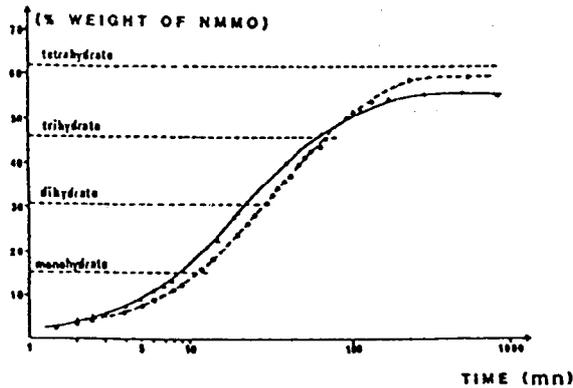


Fig. 2: Sorbed water content versus time of hydration (NMMO in contact with air)

Solid at room temperature, it hydrates by diffusing to the tetrahydrate (Fig. 2)<sup>3</sup>.

In association with one water molecule (monohydrate) it constitutes a system with a high dissolving power and a wide spectrum. The solvent used to dissolve the cellulose is a highly hydrated product (40%) manufactured by Texaco Chemical Inc. in USA. In this form, its good stability excludes storing problems. The melting point of the monohydrate (solving form) is about 74°C.

1.2. Manufacture of the Intermediate Granules

The cellulose, previously „fluffed“, and the liquid NMMO are introduced in a mixing-kneading device „Guittard“ equipped with helical arms and heated with oil.

Kept under vacuum of about 1mm Hg, the mixture is heated up to 90°C. To reach a water content of 15%, three to four hours are necessary. During this operation, the cellulose first impregnated undergoes a crystalline swelling and then an intracrystalline swelling, till gelation. The water content is controlled by measuring the quantity of distilled water (Fig. 3).

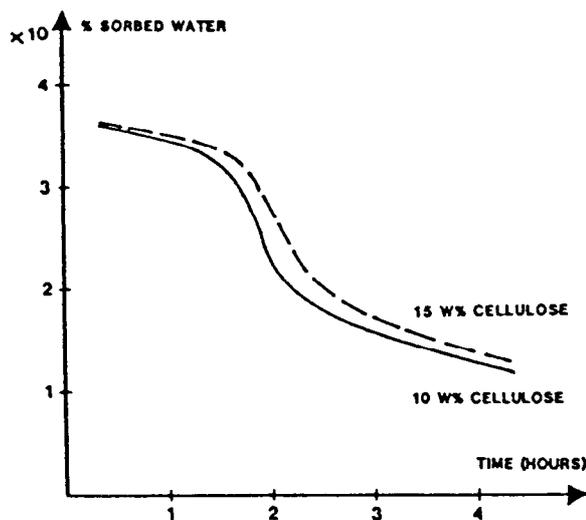


Fig. 3: Sorbed water content versus time of dehydration (in mixing-kneading device)

After solidification, granules are obtained by grinding in neutral atmosphere. They are stored in bags under nitrogen.

1.3. Dissolution – Spinning

1.3.1. Dissolution

To obtain 10 to 20% cellulose solutions with the monohydrate (13% of water), it is necessary:

- to heat to a temperature of 110 to 125°C,
- to provide sufficient shearing stresses,
- to remove at least 20% of water.

To comply with these requirements a twin-screw extruder „Maris“ of 33mm diameter has been especially equipped:

- high length:  $L/\varnothing = 40$ ,
- triangular kneading elements,
- degassing units

connected to vacuum-pumps in order to reduce the amount of water are situated in the dissolution area as shown in figure 4<sup>4</sup>.

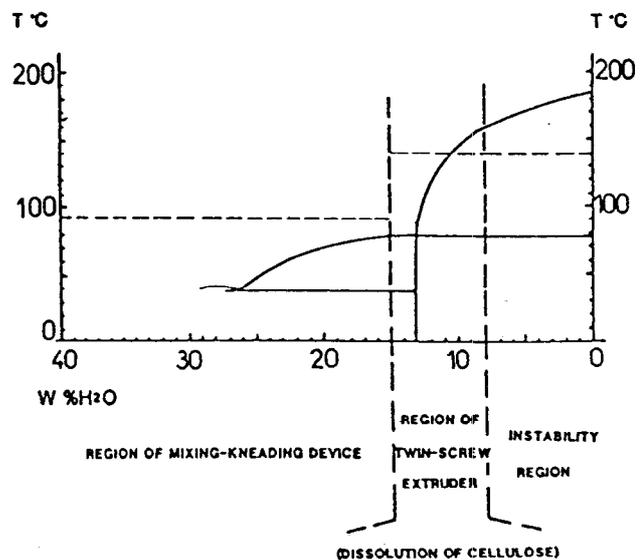
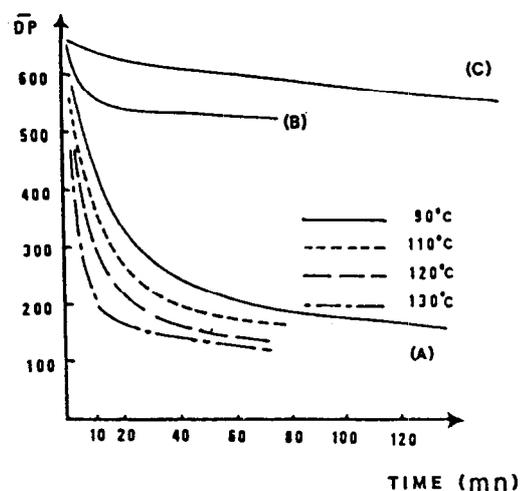


Fig. 4: Partial phase diagram of the system NMMO/H<sub>2</sub>O



- (A) WITHOUT ANTIDegradation PROTECTANT
- (B) 1 TO 3 % MgSO<sub>4</sub>
- (C) 0.5 TO 1 % PROPYLgALLATE

Fig. 5: Degree of polymerisation versus time for different solutions of cellulose

1.3.2. Properties of the Solutions

They have a good spinnability. The concentrated solutions (to 25%) show mesamorphous phases easily determined by polarized light microscopy or by viscosimetric measures<sup>5</sup>.

The depolymerisation which can occur during the dissolution is well controlled by the adding of antioxydants like propylgallate or magnesium sulfate. The curves of figure 5 were obtained in the laboratory.

At the end of the manufacture of the intermediate „gel“ the DPN is around 550. After spinning of the solutions, it is around 510. The solutions are very hygroscopic. If too much water is absorbed the phases separate.

1.3.3. Spinning

The whole process is schematized on figure 6.

The twin-screw extruder feeds a spinning unit comprising:

- a geared measuring pump „ZENITH“
- a granular filter
- a spinneret with 10, 20, 48 or 76 holes of 300µm diameter
- pressure transducers above and below the pump are provided.

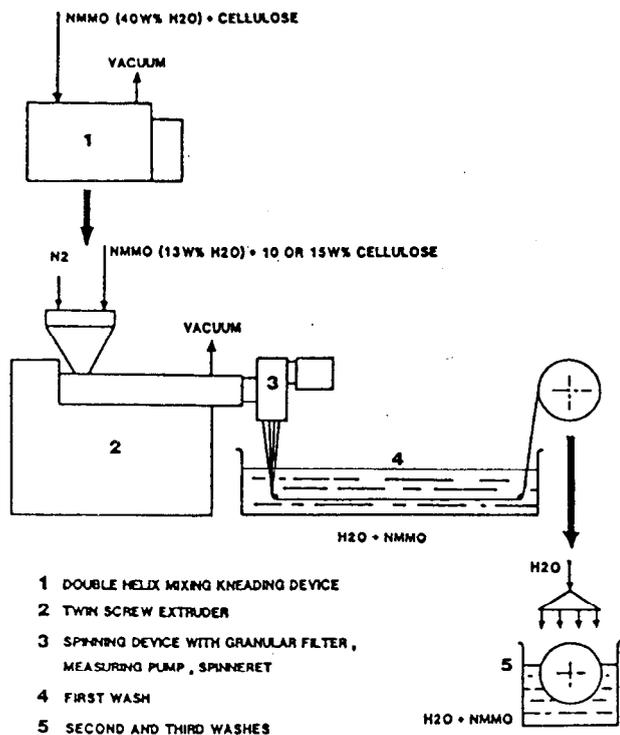


Fig. 6: The process

The solution is extruded at temperatures ranging from 110 to 125°C according to the concentration.

Rheological measurements carried out by CEMEF (Ecole des Mines) in Sophia Antipolis, by means of capillary flow, have shown that 10 to 15% cellulose solutions have a pseudoplastic behaviour described by the following equation:

$$G = A \gamma^m$$

The strain rate sensivity parameter m is equal to 0,2 for 10% cellulose solutions and to 0,3 for 15% cellulose solutions (Fig. 7).

The filaments are drawn off in air at 20 to 60 cm/min. They are put in contact with water the level of which is kept

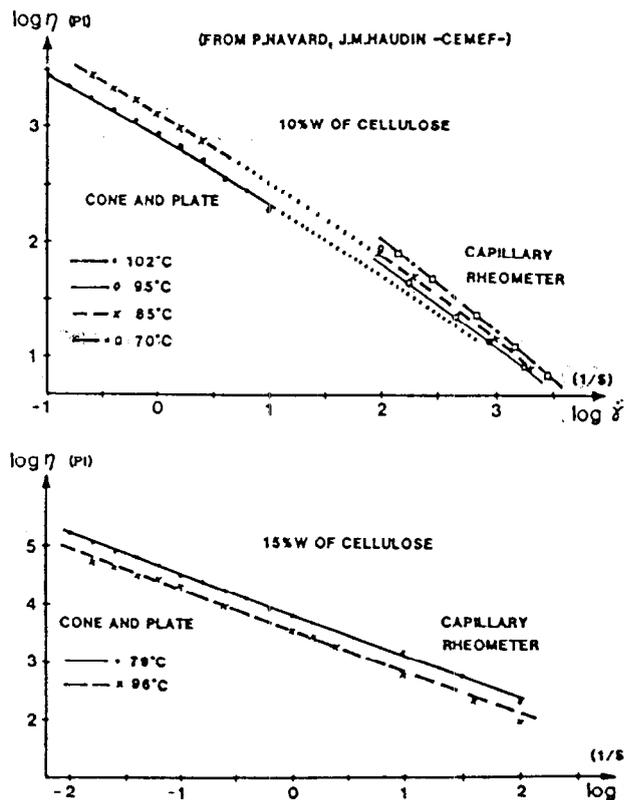


Fig. 7: Viscosity versus shear rate of the main solutions

constant thanks to a pump and an overflow vessel. This is shown in figure 8.

The cellulose is regenerated by water. The separation occurs quickly and is complete after 3 washings. The first washing is done at a speed between 100 and 150 m/min. The two others last 20 minutes.

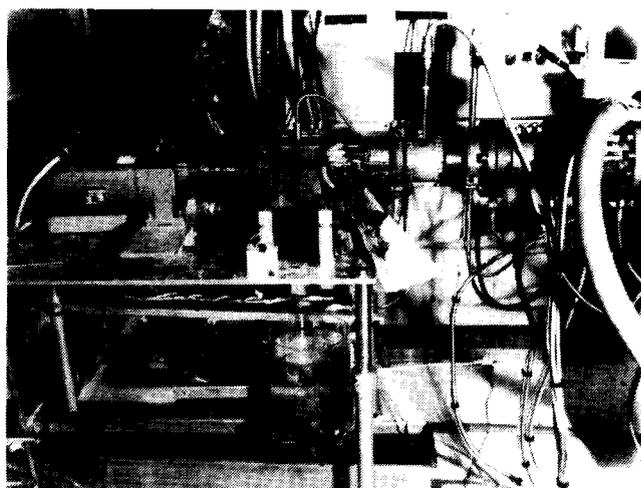


Fig. 8: The spinning device

2. Characteristics of Yarns

2.1. Mechanical Properties

From 10 and 15% cellulose solutions fine filaments have been obtained. Their fineness lower than 3dtex, is easily controlled by the draw ratio (relation between the winding speed and the extruding speed) as shown on figure 9.

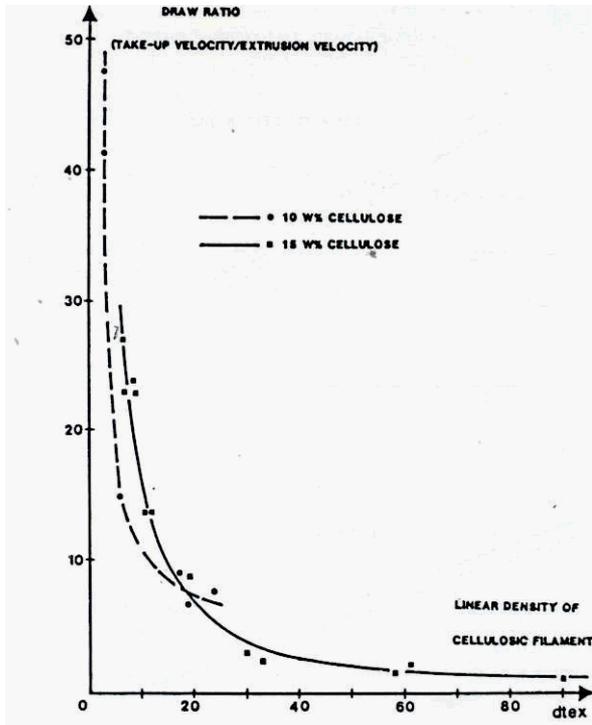


Fig. 9: Linear density of filaments versus draw ratio

The use of spinnerette holes of 200  $\mu\text{m}$  would enable the manufacture of very fine filaments. The draw ratio also influences the specific initial modulus and the elongation at break (Fig. 10).

The best characteristics obtained are given in table 1. They can be compared with those of the conventional high performance fibres.

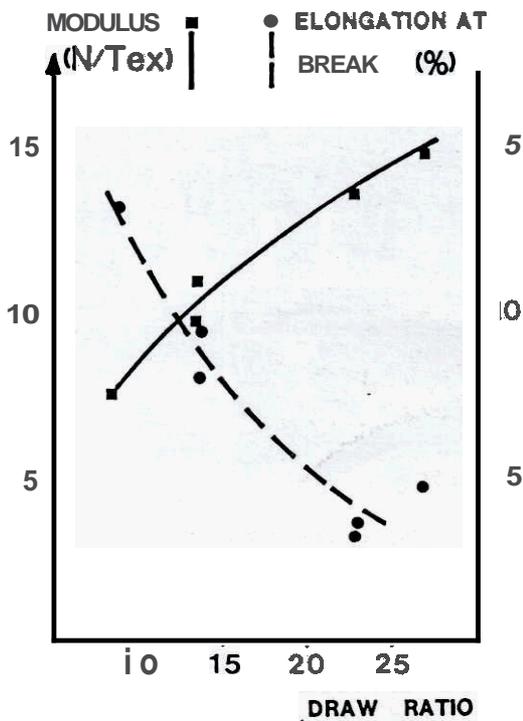


Fig. 10: Initial modulus and elongation versus draw ratio (15 W% cellulose solutions)

Table 1: Mechanical properties of the best filaments compared with other performance fibres

FIBRES	Cellulose - NMO ITF-CTP		CORDENKA		Verre E	KEVLAR
	10% Cell	15% Cell	RT 610 F	EHM		
Modulus (N/Tex)	12,0	14,8	9,5	16,7	27,6	92,4
Tenacity (N/Tex)	0,26	0,21	0,40	0,58	0,79	2,07
Elongation (%)	7,7	7,9	12,0	5,0	2,6	3,0

2.2. Morphological Properties and Structure

Optical microscopy reveals a round cross-section of the filaments (Fig.11).

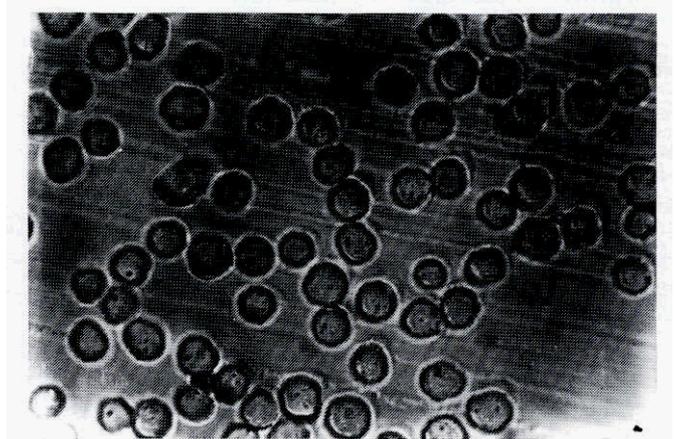


Fig. 11: Optical micrograph of section of filaments (16  $\mu\text{m}$  of diameter)

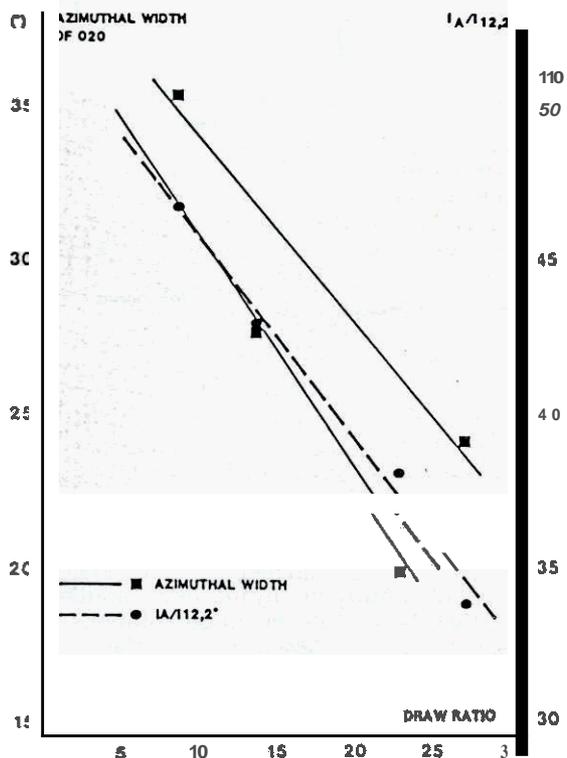


Fig. 12: Azimuthal width of 020 ray (inverse of crystalline orientation) and ratio IA/112,2 (degree of amorphism) versus draw ratio

Scanning electron microscopy reveals a rather polyhedral cross-section and also the presence of surface settlements. The transmission electron microscopy shows little bubbles ( $10^{-2}$  –  $10^{-1}$   $\mu\text{m}$ ) slightly elongated in the direction of the axis of the fibre. These bubbles would be removed by a more effective degassing of the solution in the twinscrew extruder or after it.

Wide angle X-ray diffraction points out the following correlations:

- between the crystalline orientation (which varies in inverse ratio of the width at half-height of the interference 020) and the draw ratio,
- between the degree of amorphism (relation between the intensity diffracted at the foot of the peak 110 and that at the top of this peak) and the draw ratio.

Values given on figure 12 have been calculated from fibres obtained from 15% cellulose solutions.

### Conclusion

The results of the first work on the spinning of 10 – 15% cellulose solutions in NMMO are hopeful: the modulus of the fibres can be compared with the one of the most viscose fibres. The working out of the NMMO process (more concentrated solutions, high draw ratio, better degassing and filtration) would certainly improve the properties of the products, particularly their tenacity which is now insufficient taking into account impurities and micro-bubbles.

Obvious advantages combine to carry on research:

- the high dissolving power of the NMMO-H<sub>2</sub>O system allows the spinning of pulp with a lower  $\alpha$ -cellulose content: paper-pulp,
- it can also enable the spinning of cellulose derivatives and of grafted celluloses as well as a range of polymer alloys which would confer to the products numerous properties for specific uses,
- the large range of initial modulus values extends the field of uses,
- this process enables the elaboration of films,
- an increasing demand would cut down the prices of NMMO.

### References

- 1) Armstrong, R.M., Mc Corsley, C.C., Varga, J.K.; Proceedings of the Fifth International Tappi Dissolving Pulp Conference, Vienna, 1980, p. 100
- 2) Mc Corsley, C.C., Varga, J.K.; Akzona Incorporated, USA. BF 2.398.789 (1978); BF 2.398.759 (1978); BF 2.398.774 (1978); BF 2.407.280 (1978); BF 2.450.293 (1979); USP 4.145.532 (1979); USP 4.196.282 (1980)
- 3) Navard, P., Haudin, J.M.; Etude thermique de la N-methylmorpholine N-oxide et de sa complexation avec l'eau. DGRST, 1980
- 4) Chanzy, H., Noe, P., Paillet, M., Smith, P.; Swelling and Dissolution of Cellulose in Amine Oxide/Water Systems. J1 Appl. Polym. Sci.; Appl. Polym. Symp., 37, p. 239 – 259 (1983)
- 5) Navard, P., Haudin, J.M.; Rheology of Mesomorphic Solutions of Cellulose. The British Polymer J1, December 1980

### Diskussion

**Treiber:** What is the size of the holes in your spinneret and what is the titer of your fibers you spin at a medium draw ratio?

**Loubinoux:** Our spinneret is a classical one and the diameter of the holes of the spinneret is 300 microns. But the shape of the holes is oblong. The titer is 3 dtex at a draw ratio of 1:50.

**Meier:** How do you take care of the impurities of the solvent during circulation? What happens to the heavy metal-salts, and so on?

**Loubinoux:** So far we have not worked on this problem.

**Meier:** Does this mean you always took a new solvent?

**Loubinoux:** Yes, we did.

**Herlinger:** I think the purification and recovery of NMMO is a very complicated process as it doesn't have a very high thermal stability. We know from distillation experiments that this solvent is not very stable.

**Schleicher:** We have also worked with this solvent and had significant problems with the recovery because of its low thermal stability.

**Herlinger:** You had mentioned that there is a filter before the spinneret, but I did not see it on your slide.

**Loubinoux:** It is a layer of sand just above the spinneret.

**Herlinger:** And what happens if the filter is clogged?

**Loubinoux:** So far we have worked just with very few holes in the spinneret, 10 or 20, and here the filter was no problem. What will happen if we take a large number of holes, I don't know.

**Meier:** Spinning with 300 micron holes is not so sensitive to filtering but if the nozzle-holes become smaller, filtering may become very important.

**Krässig:** I like to make a comment on the structure of these fibers. They are of fibrillar nature, they show meridial and equatorial low angle scattering, they have about the same void volume as viscose fibers; after degradation they show a long period, which reaches about the same length (30 – 40 Å) as viscose fibers, and they have the same type of wide angle scattering and the same thickness of the crystallites. We have seen samples which resemble regular viscose fibers as well as such samples resembling high modulus fibers. Therefore I think that the process is really flexible to make regular rayon type as well as high modulus fibers.

**Prati:** What about the stability of your cellulose in solution? Did you observe some depolymerisation?

**Loubinoux:** I have shown a curve in my paper from which you can see that without antioxidants depolymerisation is evident; with antioxidants it is acceptable.

**Herlinger:** You used propylgalate. Is this also a lightstabilizer? I know that such products yellow with time. Is the light stability of your fibers during long storage in sunlight sufficient?

**Loubinoux:** I don't know an answer to this question at the moment. It is a very important question.

**Herlinger:** We have seen that the spinning mass was light brown. What is the colour of the fibers?

**Loubinoux:** The fibers are white.

**Herlinger:** Of course you can add optical brightner.

**Lenz:** You mentioned that the apparent viscosity follows the second power law. This is applicable to classical polymer solution or polymer melts but it is not normal for liquid crystalline solutions. These solutions usually don't obey the power law. Do you have any indication that you have a liquid crystalline solution in the range of 10 – 15%?

**Loubinoux:** We have no liquid crystalline solution, because the concentration we used, was too low.

**Lenz:** Does this mean 15 % is too low to form a liquid crystalline solution?

**Loubinoux:** Yes.

**Lenz:** What is the critical concentration to obtain a liquid crystalline solution?

**Loubinoux:** About 20 – 25 %.

**Lenz:** So it is quite a normal intertangled polymer solution.

**Sancassani:** What was the spinning velocity?

**Loubinoux:** The best product was obtained at 100 m/min to 120 m/min.

**Meier:** How long does the spinning bath have to be to remove the solvent? What is the contact-time?

**Loubinoux:** You actually need two washers as indicated in the talk.

**Jeszszky:** You mentioned, that NMMO is not toxic. Have you made studies on this object yourself?

**Loubinoux:** Studies have been made by Kodak.

---

## Some Aspects on the Spinning of the Cellulose Carbamate

O. T. Turunen, M. Sc., J. Fors, M. Sc., J. I. Huttunen, M. Sc., Neste Oy, Kullo, Finland

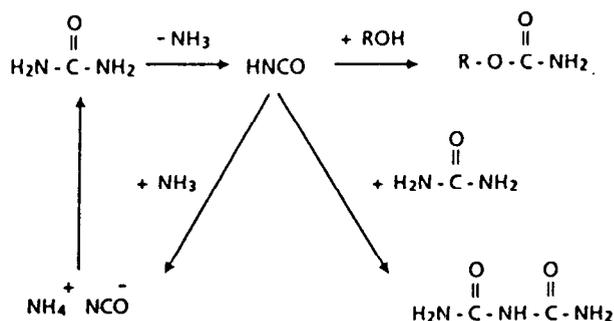


Fig. 1: Schematic presentation of reactions of urea

The reaction of cellulose with urea yields cellulose carbamate, a stable cellulose derivative, which is soluble in aqueous sodium hydroxide. Most pulps of dissolving grade can be used. Spruce sulfite, eucalyptus sulfite and birch sulfite and sulfate pulps give products having very good dissolving properties. The dissolution, deaeration and filtration should be done at temperatures around  $0^\circ\text{C}$  because of hydrolysis of the carbamate groups in alkali hydroxide solutions. By spinning fibres from solutions of cellulose carbamate into acidic coagulation baths the composition of the baths may be varied within a wide range with little effect on the fibre properties. Other coagulation baths such as alcohols or salt solutions can also be used. The formed fibres show good properties, comparable to those of viscose, and the spinning of yarn can be done by well-known technologies.

Die Reaktion von Cellulose mit Harnstoff liefert Cellulosecarbammat, ein stabiles in verdünnter Natronlauge lösliches Derivat der Cellulose. Die meisten Chemiefaserzellstoffe können eingesetzt werden. Zellstoffe von Fichte, Eukalyptus und Birke nach dem Sulfitverfahren und auch solche von Birke nach dem Sulfatverfahren führen zu Produkten mit guten Lösungseigenschaften. Wegen der möglichen Hydrolyse der Carbamatgruppen in Alkalihydroxid-Lösung, sollte das Lösen, das Entgasen und die Filtration bei Temperaturen um  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt werden. Für das Einspinnen von Cellulosecarbammat-Lösungen in saure Fällungsbäder kann die Zusammensetzung der Bäder in einem weiten Bereich variiert werden. Dabei ist der Einfluß auf die Eigenschaften der Fasern gering. Auch andere Fällungsbäder, wie solche aus Alkoholen oder Salzlösungen, können verwendet werden. Die erhaltenen Fasern haben gute, mit denen von Viskosefasern vergleichbare Eigenschaften, und das Spinnen von Garn kann mit Hilfe bekannter Technologien durchgeführt werden.

### Introduction

Cellulose is the most common renewable natural resource. Cotton is still by far the most widely-used fibre. About 3 million tonnes of man-made cellulosic fibres are produced annually, most of these viscose fibres<sup>1</sup>. Polyamide fibre production is also around the 3 million tonne level. Polyester is the only man-made fibre of which more than of cellulosic fibres is produced. Synthetic fibres in consumer goods have many advantages, but so have cellulosic fibres. Therefore it is often possible to find blends where these advantages are combined to give the best possible properties.

For many years the viscose industry has been facing problems of stricter environmental regulations. Much work has been put into surveys of organic solvent systems for cellulose. Although many are promising, none of these systems has yet been applied commercially<sup>2,3</sup>. The cost of the solvents and their recycling are the main problems.

### Synthesis

Urea heated to  $135^\circ\text{C}$  decomposes into ammonia and isocyanic acid (Fig. 1). The latter can react e.g. with

cellulose to form cellulose carbamate, which is soluble in aqueous sodium hydroxide. This solubility is obtained at a low degree of substitution (DS = 0.2 - 0.13).

For a successful impregnation of the cellulose matrix with urea, liquid ammonia is needed. It not only expands the dimensions of the crystal lattice, but transforms the crystalline regions into an essentially amorphous configuration (Fig. 2). By this activation the accessibility of cellulose to various reagents is greatly enhanced.

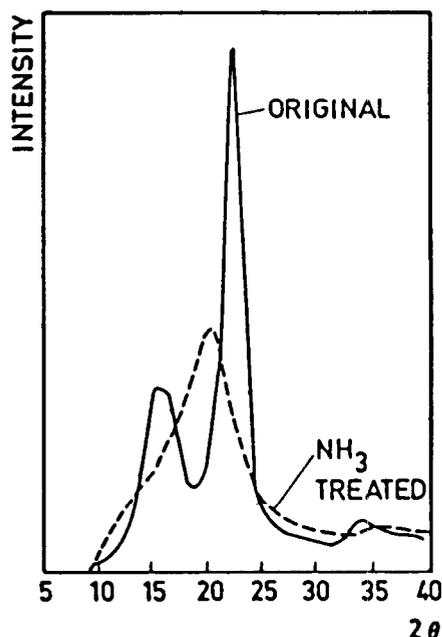


Fig. 2: Effects of treatment with liquid ammonia on the structure of cellulose

After impregnation the ammonia is evaporated and the cellulose-urea mixture is reacted by heating to a temperature above  $130^\circ\text{C}$ . Depending on the temperature and urea content in the cellulose the reaction takes from a few minutes to several hours. After the reaction the cellulose is washed with hot water or ammonia to remove unreacted urea and by-products. The dried carbamate is stable, making subsequent handling and use easy.

### Depolymerising

The degree of polymerisation (DP) of the cellulose carbamate produced from normal commercial dissolving pulps is too high to give industrially acceptable solutions. Industrial depolymerisation is often carried out using a chemical method such as alkali aging. In our process we do

not need alkali cellulose and have therefore developed a method of depolymerising without using chemicals. The DP level can be set accurately by irradiation with carefully adjusted dosages of electrons. To investigate the penetration of 250 keV electrons we irradiated cellulose webs composed of seven layers, each 100 g/m<sup>2</sup>. Figure 3 shows that irradiation from one side will cause an uneven DP in the product, but when the cellulose web is irradiated from both sides, a uniform product is obtained.

The energy consumption for breaking a single bond per molecule is low; according to our experiments a maximum

of 22 kJ/m<sup>2</sup> is needed to decrease the DP from 800 to 400, which corresponds to 8.7 kWh/ton of pulp.

**Dissolving**

The cellulose carbamate can be dissolved in 8% sodium hydroxide to a strength of 5 – 10%. The dissolution is best done at temperatures around or below 0°C. The solution is clear, but of a light yellowish colour. It is easily filtered and deaerated. Because the carbamate groups hydrolyse in alkaline media, the solutions should be handled at low temperatures. At 0°C the hydrolysis is slow enough to allow for storage up to several days.

Figure 4 shows how the clogging values (K<sub>w</sub>) of the solutions change with time at different temperatures. The clogging value is determined using a filtration apparatus with an effective filter surface area of 3.8 cm<sup>2</sup>; the filtering material is polypropylene cloth. According to our experiments a good solution has a K<sub>w</sub> value below 2000.

The concentration of sodium hydroxide is significant in determining the cost of the process. We have found that the need for sodium hydroxide is dependent on the DP.

From the curves in figure 5 it can be seen that at lower DP values the sodium hydroxide concentration can be decreased and still give good solutions. From the curves it can be seen that at lower carbamate DP values the sodium hydroxide concentration can be decreased, the carbamate concentration raised, and still we get good solutions. The viscosities of both solutions are roughly the same. Fibres spun from these have acceptable textile properties.

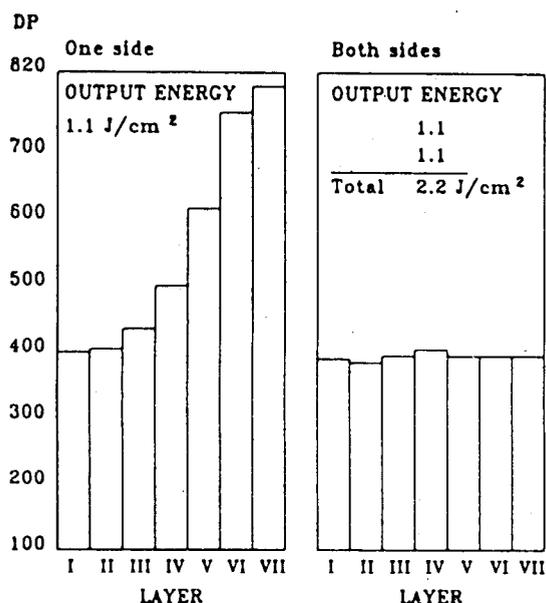


Fig. 3: DP in a layered cellulose sheet irradiated with 250 keV electrons

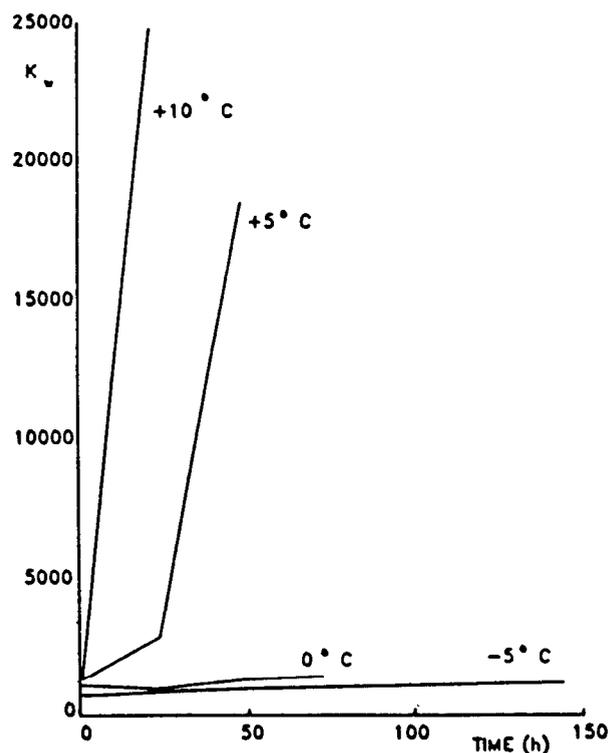


Fig. 4: Stability of cellulose carbamate solutions at different temperatures

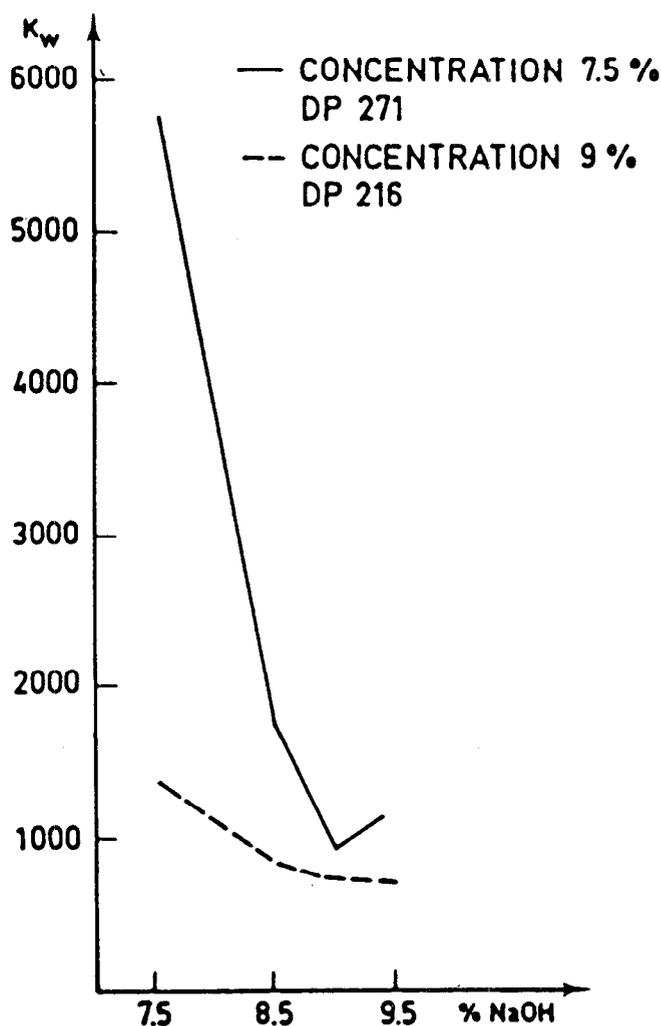


Fig. 5: Clogging value of cellulose carbamate solutions

**Different Pulps**

We have also investigated the suitability of different pulps for making cellulose carbamate. These are mainly commercial dissolving pulps from both softwoods and hardwoods. All the pulp samples were impregnated with a solution of urea in liquid ammonia. The ammonia was evaporated giving a cellulose containing 20% urea. The samples were reacted in a hot plate press, dissolved in 9% sodium hydroxide and tested. The results are shown in figure 6.

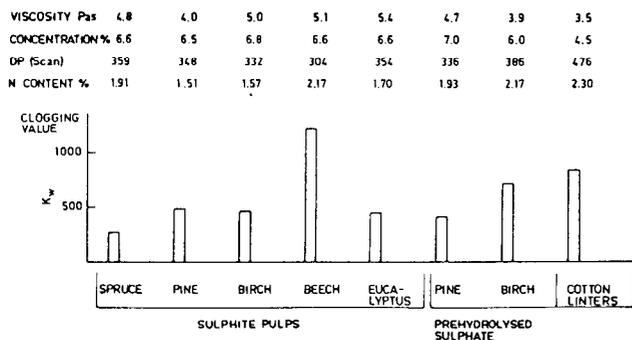


Fig. 6: Solubility characteristics of cellulose carbamates made from different pulps

From figure 6 we can see that all these pulps react with urea to produce carbamates with good solubility characteristics. On the other hand solutions made from papergrade pulps had  $K_w$  values between 47,000 and 93,000. The results were improved with some modifications of the process conditions, but were not good enough for spinning solutions.

**Spinning**

Fibres can be chemically spun from solutions of cellulose carbamates in many ways. The spinning machine at our laboratory uses spinnerets with 59 - 2000 orifices with diameters of 40 - 90  $\mu$ m. As the solutions do not need "ripening", spinning can be carried out as soon after the dissolving as deaeration permits.

**Acid Baths**

The composition of the spinning bath can be almost the same as for viscose spinning. Figure 7 shows the effect of

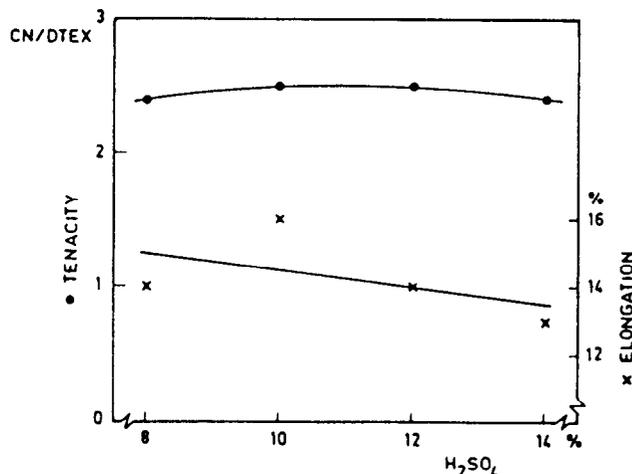


Fig. 7: Tenacity and elongation of Cellca fibres as functions of the sulphuric acid in the spinning bath

the concentration of sulphuric acid on fibre tenacity and elongation. The acid concentration has been increased from 1% to 20%, and the tenacity has been always above 2.2 cN/dtex.

With increasing spinning bath temperature the tenacity decreases, as can be seen from figure 8.

Higher temperatures in the spinning bath will also give higher elongation. The wet modulus decreases from 13 to 6 when the temperature is increased from 25°C to 50°C. Most of our spinning tests are performed at room temperature, 23 - 25°C.

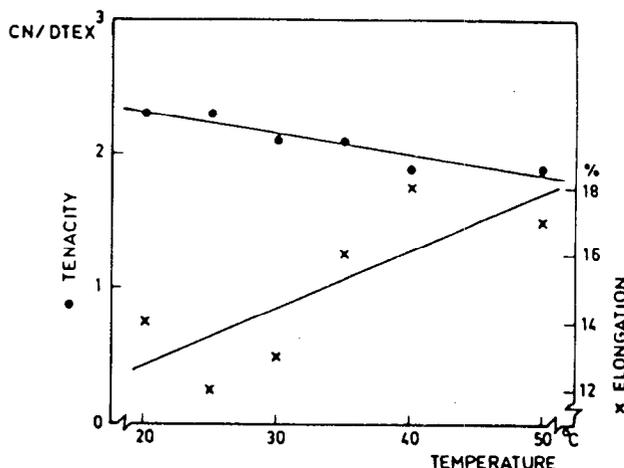


Fig. 8: Tenacity and elongation of Cellca fibres as functions of the temperature in an acid spinning bath

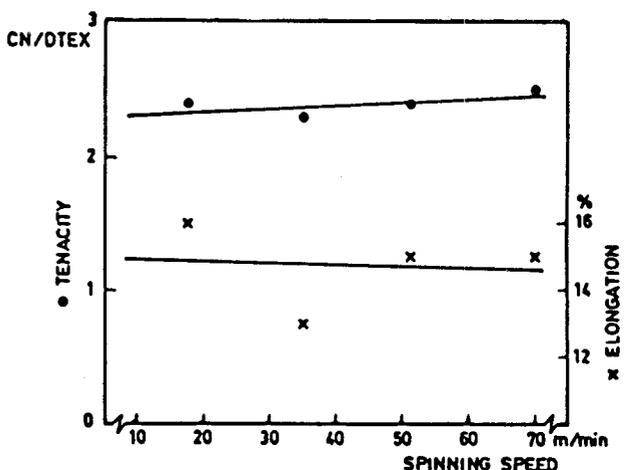


Fig. 9: Tenacity and elongation of Cellca fibres coagulated in an acid bath as functions of the spinning speed

Variations in the spinning speed do not influence the textile properties significantly (Fig. 9). So far the upper limit has been mechanical restraints on the machine. For higher speeds we might need modifications of the bath composition.

By adding aluminium sulphate to the spinning bath we can influence fibre properties to some extent (Fig. 10).

Tenacity and elongation increase as the level of aluminium sulphate is raised. The cross-section changes from circular to starshaped.

The stretchability of the fibres can be seen in figure 11.

Without additives (modifiers) in the carbamate solution or

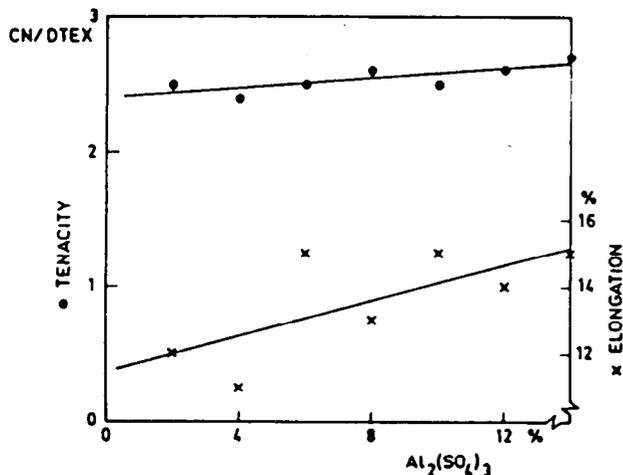


Fig. 10: Tenacity and elongation of Cellca fibres as functions of  $Al_2(SO_4)_3$  in an acid spinning bath

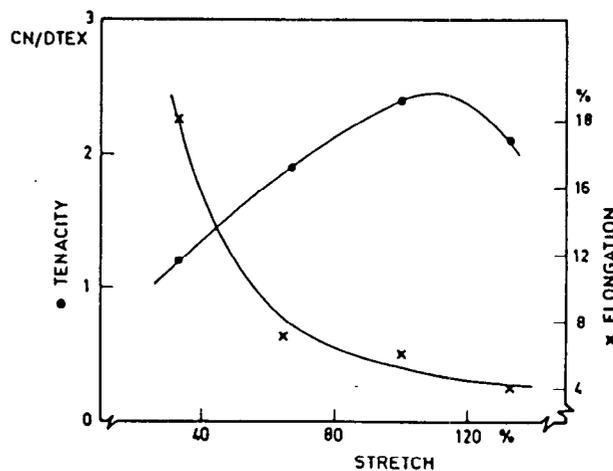


Fig. 12: Tenacity and elongation of Cellca fibres coagulated in an alcohol bath as functions of stretch

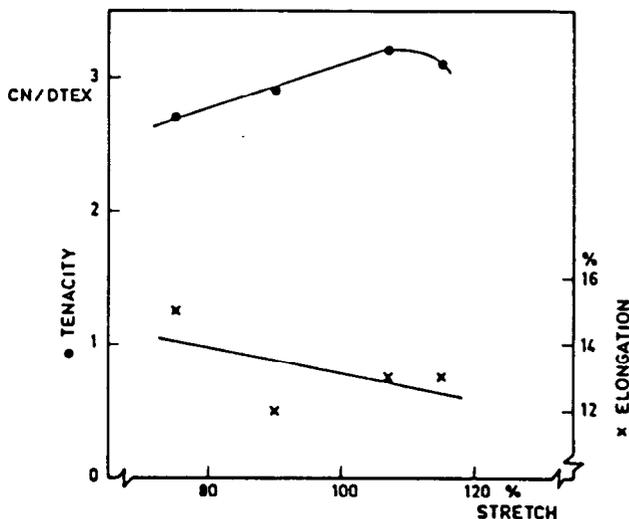


Fig. 11: Tenacity and elongation of Cellca fibres coagulated in an acid bath as functions of stretch

Table 1: Some properties of Cellca fibres coagulated in alcohol-water spinning baths

CH <sub>3</sub> OH %	Titre dtex	Tenacity cN/dtex	Elongation %	Wet modulus cN/dtex
100	3.0	1.9	4	10
70	2.6	2.2	4	14
50	2.5	2.3	4	17

Salt Solutions

Although there have been problems, encouraging results have also been obtained from spinning into salt solutions, as seen in table 2.

Table 2: Some properties of Cellca fibres coagulated in salt solutions

Salt	Titre dtex	Tenacity cN/dtex	Elongation %	Wet modulus cN/dtex
NaHSO <sub>3</sub>	2.8	2.1	4	14
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2.7	2.0	14	4
NaCl	2.7	1.5	7	8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.1	2.1	7	10

spinning bath, the fibres can be stretched over 100% in hot water (85 – 95°C), and maximum tenacity is achieved somewhere between 100% and 120%. In air the stretchability is about 10% less, and the maximum tenacity is also correspondingly lower. Use of additives typical in the spinning of high wet modulus or polynosic fibres has improved neither the stretchability nor the textile properties.

Alcohol Baths

Apart from sulphuric acid, other coagulation baths have also been tested. Promising results have been achieved with alcohols. From figure 12 we can see how the tenacity and elongation of the fibres depend on the stretching when the spinning bath contains 75 wt.% methanol, 22.5 wt.% water and 2.5 wt.% sodium hydroxide. The stretchability is about the same as in a sulphuric acid bath, but the maximum tenacity is only 2.4 cN/dtex, and elongation is low. This can also be seen from table 1, where results from other experiments are listed.

The wet modulus, defined as 20 times the value of wet stress at 5% elongation, is high and increases with increasing water content. A low concentration of alcohol, however, slows down coagulation, and causes problems when spinning.

So far only a few spinning tests into salt solutions have been carried out, but we think there is great potential for improving the properties by changing the spinning bath compositions and conditions e.g. salt concentration, additives, temperature, speed, immersion time etc.

Post-Treatment

The carbamate group is stable in acidic systems but is hydrolysed in alkaline media. When the carbamate is dissolved some hydrolysis takes place. About half of the original carbamate groups are still retained in the fibres after acidic precipitation. For most purposes the fibres must be treated to remove the remaining carbamate groups.

Figure 13 shows how various alkaline agents affect the alkali solubility of the fibres. Sodium hydroxide is the most effective cellulose regenerating agent.

Figure 14 shows the effect of 0.75% sodium hydroxide solution on certain fibre properties during regeneration. The wet tenacity and conditioned elongation increase and

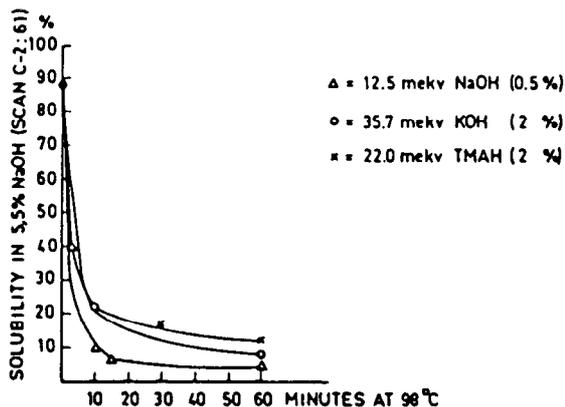


Fig. 13: Effect of various hydrolytic treatments on alkali solubility of Cellca fibres

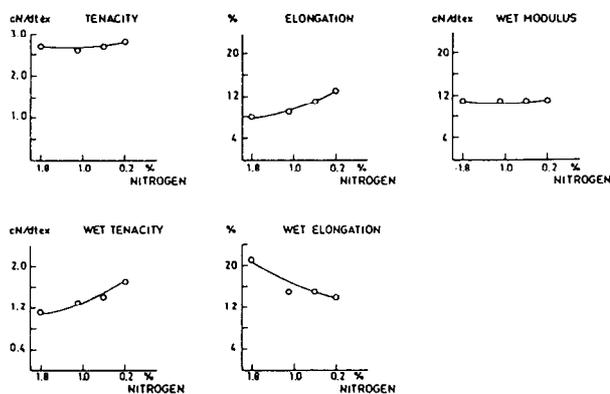


Fig. 14: Some physical properties of Cellca fibres with different nitrogen contents

the wet elongation decreases with the removal of carbamate groups. In order to speed up the hydrolysis, regeneration can be carried out gradually, beginning with milder solutions and progressing to stronger ones.

The effect of sodium hydroxide concentration on fibre properties in the second regeneration bath is seen in figure 15.

With different post-treatments it is also possible to regulate the fibre properties, especially conditioned elongation.

In our experiments with spinning into alkaline coagulation

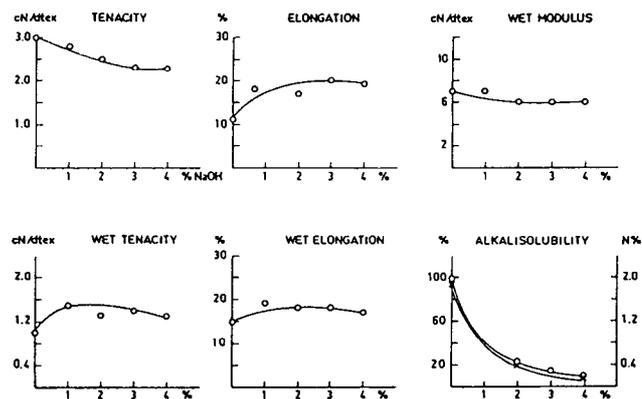


Fig. 15: Effect of different NaOH concentrations on certain physical properties in the second regeneration bath

baths, regeneration of the cellulose begins during coagulation. We can easily continue the nitrogen removal in the later stages. However, we have to develop the process further to obtain better fibre properties.

**Discussion**

We have here a new method for producing regenerated cellulose fibres without using carbon disulphide. One of the main advantages of the fibre-spinning process lies in its close resemblance to the viscose process – roughly the same solvents and techniques can be used, and only minor modifications are needed.

The fibres can be produced at a cost similar to that for viscose. Raw material costs are lower, as can be seen from figure 16, but the overall energy requirement is somewhat higher. By spinning into an alcohol or a suitable salt solution, and by recirculating the sodium hydroxide and alcohol, or salt, the costs can be reduced.

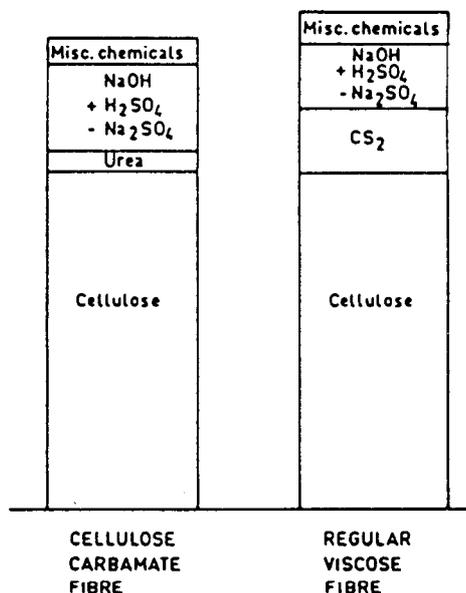


Fig. 16: Net costs of cellulose and chemicals in the carbamate and viscose fibre processes

The regenerated cellulose fibre properties lie somewhere between regular viscose and high wet modulus fibres. Tenacity is the same or better than for regular viscose and wet modulus is about the same as for viscose high wet modulus fibres. By leaving the cellulose carbamate unhydrolysed the fibres get new properties which can be of advantage in some areas.

The textile spinning of small samples of fibres from cellulose carbamate to yarn on pilot machines has caused no problems. So far no blends have been tried with cotton or polyester, but as the elongation is of the same order, one can assume that the Cella fibres will prove a suitable component in such blends.

**References**

- 1) Textile Organon, 53 (6); 106 (1982)
- 2) Turbak, A. F.; Newer Cellulose Solvent Systems, TAPPI International Dissolving and Specialty Pulps Conference, Boston 1983
- 3) Dube M. and Blackwell R.H.; Precipitation and Crystallization of Cellulose from Amine Oxide Solutions, TAPPI International Dissolving and Specialty Pulps Conference, Boston 1983

## Diskussion

**Fischer:** You said that after ammonia treatment the cellulose contains about 20 % urea. How much urea can you recover after carbamate formation and which other by-products did you find?

**Turunen:** We use about 20 % urea in the cellulose before the reaction. 10 % can be recovered, what means about 50 % of the input. It is advantageous to use biuret and urea, as it is possible to carry out the reaction with a mixture as well. You don't need to transform urea, it can also be reused as biuret in the process.

**Lenz:** In earlier publications and patents you mentioned that you need sodium-lye and a certain amount of zinc sulfate for dissolving the carbamate. Today you have not talked about this. Does this mean that you don't need it any longer, as it is poisonous and is not tolerated in the waste water by authorities? This would really be a progress if you don't need zinc sulfate in this process.

**Turunen:** We can spin without zinc oxide in the sodium hydroxide solutions, but the fiber properties are better if we use it. The zinc oxide influences the clogging value, a content of 0,5 – 1,0 % of zinc oxide in the sodium hydroxide provides acceptable textile properties.

**Lenz:** The numbers you showed today, were obtained with zinc oxide?

**Turunen:** Mostly.

**Schleicher:** Did you make all your spinning trials with softwood pulp or did you make some investigations with beech pulp too?

**Turunen:** We have made very few experiments with hardwood pulp. We have made some, but not with beech pulp, most of the spinning experiments were made with dissolving grade pine pulps.

**Möbius:** You made an interesting comparison of costs in your last figure. What was the recovery rate of carbon disulfide, considering this figure, as this is very important. Without problems you can recover more than 70 %.

**Turunen:** In our calculation we have used as much as 20 % carbon disulfide based on cellulose.

**Herlinger:** Does this mean that the degree of substitution was only 0.2?

**Turunen:** Yes, that is true.

**Herlinger:** What is the chemical stability of the carbamate groups under normal washing conditions? It would be very interesting to leave all the carbamate groups in the fiber, and obtain thereby a good dyeability. I can imagine that the carbamate group is stable enough under normal washing conditions.

**Turunen:** As far as we know today the stability of the cellulose carbamate in the dry condition or under normal room temperatures is good. It can be stored for month or years. Although we have made very few dye tests so far it seems that it dyes deeper with the same amount of dye.

**Herlinger:** In your calculation I missed the price of ammonia. Is the ammonia treatment necessary or can it be substituted by other pre-treatments? How far does the ammonia treatment influence your cost calculation?

**Turunen:** In this process we actually obtain some ammonia as the urea reacts forming cellulose carbamate and ammonia. We recover this ammonia and put it back into the process.

**Berger:** You always stretch the fiber as carbamate and after the stretching you remove the carbamate groups to obtain textile properties.

**Turunen:** Yes, this is true. If we use an acid precipitation bath the carbamate groups are stable but if you use an alkaline precipitation bath then the carbamate groups decompose.

**Meier:** You mentioned that the energy consumption of this process is a little bit higher than that of the viscose process. How much higher is it, is it 10 % or 20 %? The viscose process is a very high energy consuming process.

**Turunen:** According to what we know today, it is just a little bit more, about 5 %. It depends on the reaction conditions and the fiber manufacturing process. We don't need so much energy when we use alkaline precipitation, but this is an area that we are just investigating.

**Herlinger:** I have seen your depolymerization process with this electron beam reaction which was in open air. Is it technical possible to depolymerize high amounts in an open equipment? This has been shown with an equipment of the University of Helsinki.

**Turunen:** I don't think it is possible in an open apparatus, but it depends on the energy you use. If we use 250 KeV we don't need very heavy protection.

**Herlinger:** I did not mean the protection against rays, I had the development of ozon in mind. We have also an electron beam equipment and if you don't work under nitrogen you get much oxidation and ozon development so that nobody can be in the neighborhood of such a room. Maybe this can be solved if you take cellulose with a lower degree of polymerization.

**Turunen:** So far we have not studied this.

**White:** Your comment, that you think you can spin directly into alkaline was interesting. How feasible is it to spin into alkali compared with acid? How much can you save?

**Turunen:** About half of the sodium hydroxide consumption of today but we are not quite sure yet.

**Rebenfeld:** Can you tell us some more about the stretching conditions, i.e. temperature or environmental conditions?

**Turunen:** Normally we have stretched our fibers in hot water of 80 – 90° C.

**Rebenfeld:** Did I understand correctly that for the stretching to be effective it must be done in the carbamate form still not the hydrolyzed form?

**Turunen:** Yes, we normally stretch our fibers immediately after the precipitation.

**Rebenfeld:** Would that not preclude then spinning directly into alkaline solution?

**Turunen:** No, I don't think so.

**Rebenfeld:** Would you not remove the carbamate in the alkaline precipitation environment?

**Turunen:** I think so.

**Rebenfeld:** Could you still stretch then though?

**Turunen:** The rate of the hydrolysis is not so high. So it is still possible.

**Anonym:** How long does it take to obtain a good solution?

**Turunen:** Of course it will depend on the amount you want to dissolve. But normally you cannot obtain a good solution in an hour or half an hour, as you need deaeration time too. So you can spin two hours after you started to dissolve.

**Angelini:** Have you tested the tenacity of this type of fiber?

**Turunen:** Their properties depend on the aftertreatment conditions e.g. we can increase the loop strength with an aftertreatment. There are three different aftertreatment systems each influencing tenacity, elasticity or loop strength and in addition wet-tenacity, wet-elongation and wet-modulus. This treatment works very effectively on these fiber properties.

**Murer:** In your last slide you compared the cost of the cellulose. You have to use relatively low DP-cellulose which you obtain by an irradiation process. But you did not include the cost of irradiation.

**Turunen:** Our process needs about 8.7 KW/h per ton of pulp and this I think is a very cheap way to regulate the DP of the cellulose.

**Herlinger:** The hour consumption is low, but the investment is high. So one has to bring a certain amount for the equipment into this calculation.

But I don't think we should worry too much about the economic aspects here, but rather thank Dr. Turunen that he has given us so much information. This new system seems to have a high potential for further developments and if we compare where we stood with viscose fibers 80 years ago – I think this is a much further advanced point of view.

---

## Celluloseaktivierung: Geeignete Behandlungen und Strukturveränderungen

Prof. Dr. G. Prati, Dr. B. Focher u. Dr. V. Sarto, Stazione Sperimentale per la Cellulosa, Carta e Fibre Tessili Vegetali ed Artificiali, Milano, Italien

Die Passivität der Zellstoffe wird verschiedenen Faktoren zugeschrieben: der Regularität der primären Struktur der Celluloseketten, deren steifer Beschaffenheit sowie deren Fähigkeit, während der Biosynthese die Gestalt von langen Bändern anzunehmen, welche in hohem Maße zur Bildung eines Wasserstoffbrückennetzes neigen. Das Ergebnis ist ein hochgeordnetes und dicht gepacktes Polymeres.

Es wird über die Aktivierung von Zellstoffausschuß berichtet, der infolge Derivatisierungsreaktionen und biologischer Konversion als Rohstoff für die Herstellung von Erzeugnissen mit hohem Mehrwert verwendet werden kann.

Die Auflösung der Ausschlußstoffe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird als mögliche Alternative gegenüber den üblichen Verfahren zur Herstellung von Kunstfasern besprochen.

Zwecks Aktivierung der Zellstoffe wurden physikalische ( $\gamma$ - und UV-Bestrahlung), chemisch-physikalische (Quellung, Entkristallisation und Auflösung) sowie chemische Verfahren (Copolymerisation) angewendet.

Die Aktivierung der Zellstoffe wurde mittels Untersuchung ihrer Struktur (X-Strahlen, NMR-magic angle, Doppelbrechung) gewertet. Außerdem wurde die Geschwindigkeit der enzymatischen Hydrolyse bestimmt.

The passivation of cellulose is attributed to a variety of factors: the regular primary structure of the cellulose chains, their rigid set-up as well as their ability to take the form of long strips during biosynthesis which to a large extent tend to form a hydrogen bonding network. These factors result in a sophisticated and densely packed polymer.

The activation of cellulose waste is reported, which, due to the derivatization reactions and biological conversion, may be used for manufacturing products with high increment value.

The dissolution of the waste materials in non-aqueous solvents is discussed as a possible alternative with regard to the conventional methods for the production of man-made fibres.

For cellulose activation physical ( $\gamma$  and UV radiation), chemico-physical (swelling, decrystallization and dissolution) as well as chemical methods (copolymerization) were applied.

Cellulose activation was evaluated by means of structural research (X-rays, NMR-magic angle, double refraction). Moreover, the speed of enzymatic hydrolysis was determined.

Für die herkömmlichen Industriebereiche (Textil-, Papier- und Lebensmittelindustrie) sowie neuerdings für die fortgeschritteneren Industriezweige (in der pharmazeutischen Industrie als schützender Wirkstoff mit immunisierender und antigener Aktivität) stellen Polysaccharide eine Rohstoffquelle von größter Bedeutung dar.

Strukturierte Polysaccharide sind in der Natur reichlich vorhandene und stets leicht zu erneuernde Stoffe, die sowohl in den Fasern und deren Bestandteilen (als Cellulose, Chitin, Xylan und Mannan) als auch in der dazwischen liegenden Matrice (als Pektine und Halbzellstoffe) anzutreffen sind. Erstere zeigen eine regelmäßige chemische Zu-

sammensetzung und Konformation, wodurch eine hochgeordnete, gegen jede mechanische Beanspruchung widerstandsfähige und chemisch inerte Struktur entsteht. Solche Eigenschaften sind außerordentlich wichtig, wenn das cellulose Polymere als solches verwendet wird, andererseits aber auch sehr beschränkend, wenn es, nach angemessener chemischer und enzymatischer Derivatisierung, als fine-chemicals-Quelle oder für die Herstellung von Kunstfasern eingesetzt wird.

Auf Grund der in letzter Zeit erworbenen Kenntnisse von den Struktureigenschaften der Cellulose in festem Zustand sowie ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften in gelöstem Zustand sollen in der vorliegenden Arbeit die günstigsten Bedingungen erörtert werden, die zur Aktivierung der Cellulose verhelfen können.

Im besonderen sollen die Möglichkeiten einer Strukturveränderung der bei chemischen und enzymatischen Reaktionen in heterogener Phase als Substrat verwendeten Cellulosen sowie die Bedingungen der Celluloseauflösung bei Reaktionen in homogener Phase untersucht werden.

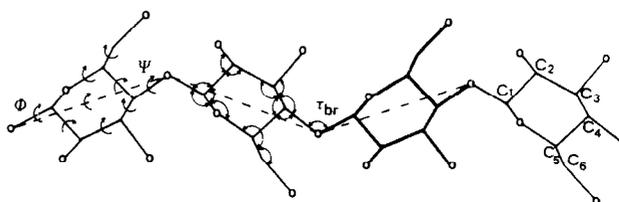
### Eigenschaften der Cellulose in festem und gelöstem Zustand

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Polysaccharide sind von ihrer primären Struktur (Art der monomeren Einheit, Position der Glucosid-Bindungen, anomere Konfiguration bei  $C_1$ ) sowie im Falle von Heteropolysacchariden von der Reihenfolge der monomeren Einheiten abhängig.

Die gleiche monomere Einheit kann, je nach den verschiedenen anomeren Positionsbindungen und/oder den verschiedenen anomeren Konformationen, wesentliche Formunterschiede der Polysaccharidketten ergeben. Diese bilden lange Schrauben, wenn sie in Position  $\alpha$  1  $\rightarrow$  4 (wie bei Amylose) gebunden sind, ausgedehnte Bänder, wenn sie in Position  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 gebunden sind (wie bei Cellulose und Chitin) und verformbare Knäuel, wenn sie in Position  $\alpha$  oder  $\beta$  1  $\rightarrow$  6 gebunden sind. Die beobachteten Unterschiede deuten auf die verschiedenen Struktur und die verschiedenen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Cellulose und der Stärke hin: faserig, nicht hydratisiert und unlöslich die erste; körnig, hydratisiert und löslich die zweite.

Mittels eingehenderer Untersuchungen der kristallinen Struktur der Cellulose, bei denen die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Messungen mit denjenigen der Konformationsanalyse von Modellen verglichen wurden, die auf stereochemischen Parametern, wie Länge, Winkel und Konformation der Bindungen, aufgebaut waren, wurden vier verschiedene kristalline Formen festgestellt, von denen Cellulose I und II die interessanteren waren.

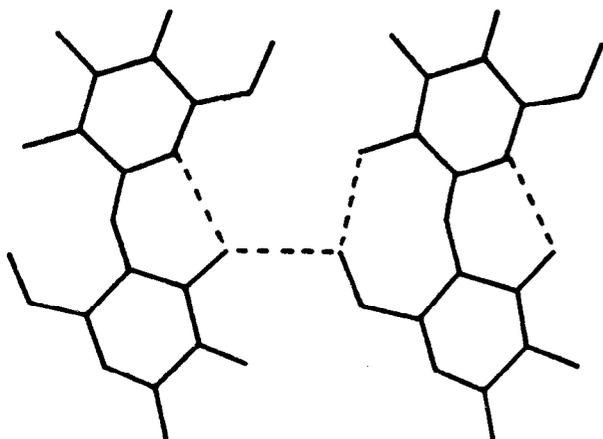
Diese vier Formen ähneln einander hinsichtlich der Konformation der Makromoleküle, unterscheiden sich jedoch in der Packung<sup>1</sup>. Die Konformation des Disaccharidmoleküls ist in allen Fällen gestreckt; die Bindungen, die jeden Glucosidrückstand mit den zwei Glucosid-Sauerstoffatomen verbinden, überspannen einen weiten stumpfen Winkel und nähern sich der Länge eines Glucosidrückstandes. Das heißt, daß die Ebene der einzelnen Monomeren keinen weiten Winkel mit der Schraubenachse bilden kann (Abb. 1).



(A. SARKO, Appl. Poly. Symposia, 28, 729 (1976))

Abb. 1: Stereochemische Parameter einer Cellulosekette

Die ausgedehnte, bandförmige Konformation der Makromoleküle ergibt unter Bildung eines komplizierten Netzes von H-Bindungen eine schichtförmige Organisation (Abb. 2). In Cellulose I sind vor allem intramolekulare H-Bindungen anwesend, während in Cellulose II auch intermolekulare H-Bindungen sowohl innerhalb der Schichten als auch zwischen diesen anwesend sind. Das ausgedehnte System der in Cellulose II anwesenden H-Bindungen ist die Hauptursache ihrer strukturellen Stabilität im Vergleich zu den anderen Formen<sup>2</sup>.



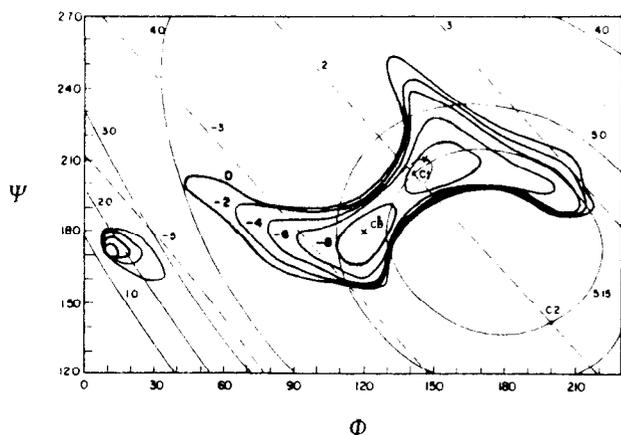
(SARKO, Appl. Poly. Symposia)

Abb. 2: H-Bindungen in der Bandstruktur von Celluloseketten

Die Untersuchung der Makromolekülpackung wurde unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die kristalline Struktur im konformationellen Gerüst (Abb. 3) ein Minimum an Energie aufweist. Dieses kann mittels Verfeinerung eines die stereochemischen Parameter berücksichtigenden Modells bestimmt werden und hat zur Ermittlung von zwei Packungsarten geführt:

- die erste Art, bei der alle Bänder die gleiche Polarität besitzen, ist in Cellulose I,
- die zweite Art, bei der die Bänder abwechselnd eine antiparallele Polarität aufweisen, ist in Cellulose II anzutreffen.

Die Polaritätsunterschiede sind für die unterschiedliche Anzahl der H-Bindungen und die daraus hervorgehende



SARKO, Appl. Poly. Symposia, 28,729(1976)

Abb. 3: Konformationsenergie einer Cellulosekette

größere Stabilität der Kristalle von Cellulose II verantwortlich.

Eine dermaßen dichte Packung der cellulosischen Makromoleküle erklärt die Mißerfolge des Versuchs, die Cellulose direkt zu derivatisieren oder sie in Lösungsmitteln aufzulösen, die keine direkte Wechselwirkung mit den Makromolekülen eingehen.

Wenn man nämlich bedenkt, daß für die Auflösung kristalliner Polymerer die entropischen Veränderungen entscheidend sind, die mit dem Übergang eines Makromoleküls vom festen zum gelösten Zustand zusammenhängen, kann man sich die unerwartete Unlöslichkeit der Cellulose trotz Anwesenheit zahlreicher hydrophiler Hydroxyle erklären.

Die Makromoleküle der Cellulose und ihrer Derivate behalten nämlich, auch in gelöstem Zustand, eine höhere Steifigkeit, die aus den hohen Werten des  $C_{\infty}$ -Parameters, der sich auf die Kettenlänge bezieht, sowie aus der Veränderung der Viskositätszahl mit der Temperatur hervorgeht.

Die große Ausdehnung der Kette wurde den geometrischen Eigenschaften des Cellulosemakromoleküls zugeschrieben<sup>3</sup>, die bei niedrigen Temperaturen nur eine geringe Anzahl von konformationellen Freiheitsgraden des Makromoleküls zulassen und dieses dazu zwingen, sich annähernd mit der Regularität einer Schraube zu entwickeln.

Die Zunahme der konformationellen Entropie des Cellulosemakromoleküls im Übergang vom festen zum gelösten Zustand ist stark beschränkt und praktisch von dem Entropieverlust einer großen Anzahl von Wassermolekülen ausgeglichen, die sich um die hydrophilen Cellulosemoleküle orientieren.

Die vorgeschlagenen molekularen Modelle setzen voraus, daß die in Lösung befindlichen Moleküle viel ausgedehnter und weniger temperaturabhängig sind, als es in der Praxis beobachtet wird. Es wurde daher angenommen, daß sich in den Cellulosemolekülen einige Glucosidrückstände befinden, die mit der stabileren  ${}^4C_1$ -Konformation abwechseln. Die Anwesenheit verschiedener Konformationen kann plötzliche Veränderungen in der Entwicklungsrichtung der Celluloseketten herbeiführen und demzufolge die starke, von den Molekularmodellen vorausgesetzte Richtungsbeständigkeit überwinden.

### Celluloseaktivierung

#### Reaktionen in heterogener Phase

Bei Reaktionen in heterogener Phase unter Verwendung von Cellulose als Substrat wird die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von den allgemeinen, solche Reaktionen regelnden Parametern (wie Diffusion, Größe der Grenzschicht, Dispergiergrad der Teilchen) als auch von den strukturellen und morphologischen Parametern bestimmt, die für das Substrat spezifisch sind. Im Falle von chemischen und enzymatischen Reaktionen sind die Anfangsgeschwindigkeiten, wenn auch in verschiedenem Grade, von der Packung der Cellulosemakromoleküle sowie von der Größe und der Verteilung der Poren an der Oberfläche des Materials abhängig.

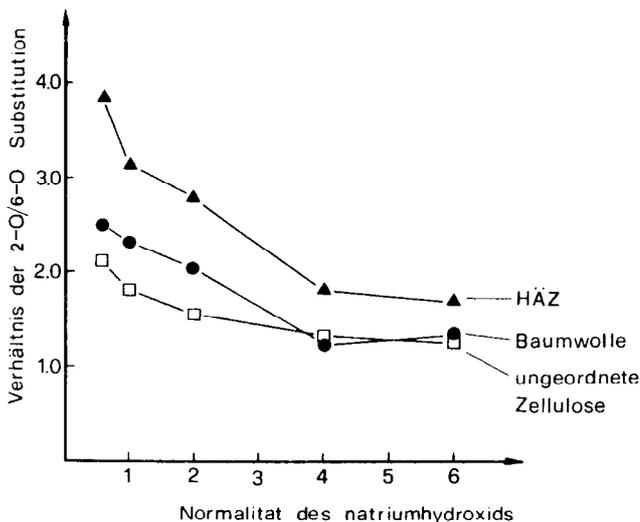
Im allgemeinen bewirken alle die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigenden Vorbehandlungen eine Zunahme der spezifischen Oberfläche und der Zugänglichkeit, sei es auf der Ebene der Elementarfibrille als auch auf einem niedrigeren Niveau.

Die in aufquellendem, jedoch nicht merzerisierendem, alkalischem Medium durchgeführten Ätherifizierungsreaktionen zeigen eine selektive Verfügbarkeit der Hydroxyle des Glucosidringes als Funktion des Quellungsgrades, deren Maß von der mehr oder weniger geordneten Struktur des Ausgangsstoffes abhängig ist (Abb. 4).<sup>4</sup>

Die Austauschgeschwindigkeit ist, vor allem bei geringer Quellung, höher an dem OH-2-Hydroxyl als an den OH-6- und OH-3-Hydroxylen, welche, wie schon gesagt, mit dem Glycosid-Sauerstoff benachbarter Molekülketten, sei es in

der Ebene 101 als auch in der Ebene 10 $\bar{1}$ , und mit dem Sauerstoff des Glucopyranosidringes in Wechselwirkung treten.

Bei höheren, 10- bis 12%igen Konzentrationen findet der Übergang von Cell I in die Form Cell II statt, wobei sich zwischendurch Alkalicellulose-Komplexe bilden, während sich die Schichten in Längsrichtung übereinander verschieben und sich ungleichmäßige Stellen auf ihnen ergeben. Infolge Verringerung der inter- und intramolekularen Wechselwirkung, nimmt die Reaktivität der Hydroxyle, unabhängig von ihrer Position, bedeutend zu.



(J. Polym. Sci. 9, 1431 (1971))

Abb. 4: Substitutionsverhältnis einer Ätherifizierung von Cellulose mit verschiedener Struktur

Es gelingt jedoch nicht, mit Hilfe der NaOH-Behandlungen ein strukturell homogenes Cellulosesubstrat zu erhalten, da diese Behandlungen entweder nicht die Erinnerung an die Anfangsordnung aufheben oder eine Umbildung in

noch geordnete, wenn auch reaktivere Formen verursachen.

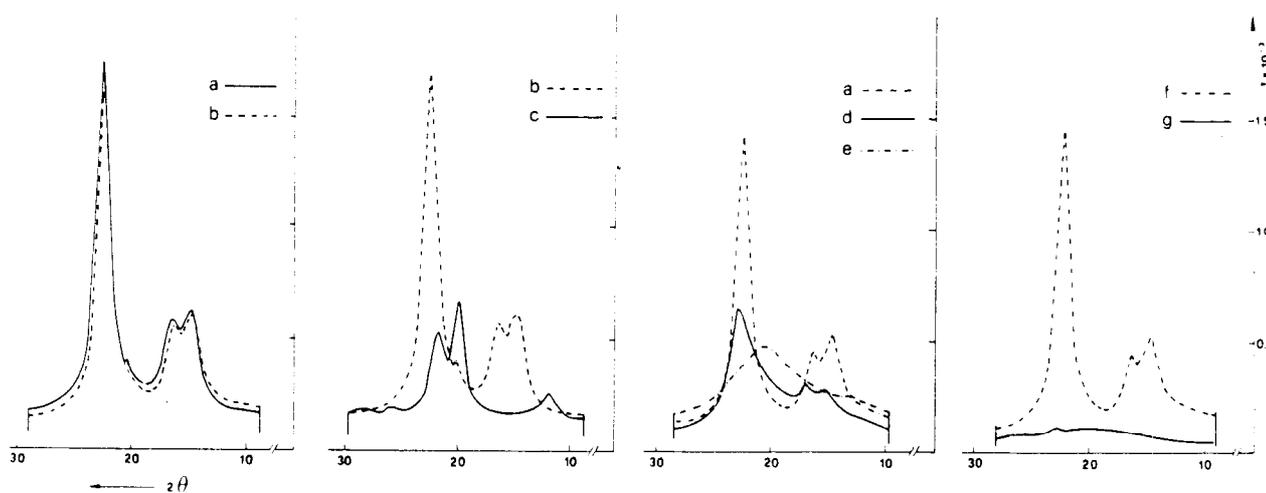
Bei unserer Untersuchung über die Aktivierung der Cellulose wurden daher Vorbehandlungen durchgeführt, welche die fortschreitende Zerstörung des supermolekularen Faserbaus und, in extremen Fällen, auch der Ausgangsmorphologie herbeiführen, wodurch nicht nur vom Gesichtspunkt der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von demjenigen der Zugänglichkeit und der Teilchengröße, homogene Stoffe erhalten wurden. Zu diesem Zweck wurden chemische Verfahren mit stark quellender Wirkung<sup>5</sup> und physikalische, depolymerisierende Verfahren, auch in Kombination mit chemischen Auflösungsverfahren, angewendet.<sup>6</sup>

Die hervorgerufenen Veränderungen wurden mittels Röntgenstrahlendiffraktometrie, NMR-Spektroskopie in festem Zustand und mit Hilfe chemisch-physikalischer Parameter zur Bestimmung der Molekülgröße und der spezifischen Oberfläche des zu untersuchenden Materials ausgewertet.

Die Stoffe wurden mittels Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen in verschiedenem Ausmaß depolymerisiert; die starke Quellung wurde durch Behandlung mit 70%igem NaOH bewirkt. Die Abbildung 5 stellt die Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich vorbehandelten Celluloseproben dar (Abb. 5). Wie daraus hervorgeht, verändert die radioaktive Behandlung in keiner Weise die übermolekulare Struktur der Ausgangscellulose; die Behandlung ruft jedoch eine starke Depolymerisierung hervor, welche die Auflösung des Materials in Form makromolekularer Aggregate ermöglicht; die Regenerierung in organischem Lösungsmittel führt zur Erscheinung hochmodifizierter Strukturen, die denjenigen von Cell II sehr ähnlich sind.

Die Vorbehandlungen mit  $ZnCl_2$  bewirken eine bedeutende Dekristallisation des Materials, besonders bei der in Aceton regenerierten Probe. Die Auflösung der Cellulose im DMSO/PF-System und die darauffolgende Ausfällung in organischem Lösungsmittel läßt ein cellulosisches Material entstehen, das die Erinnerung an die native Struktur vollkommen verloren hat.

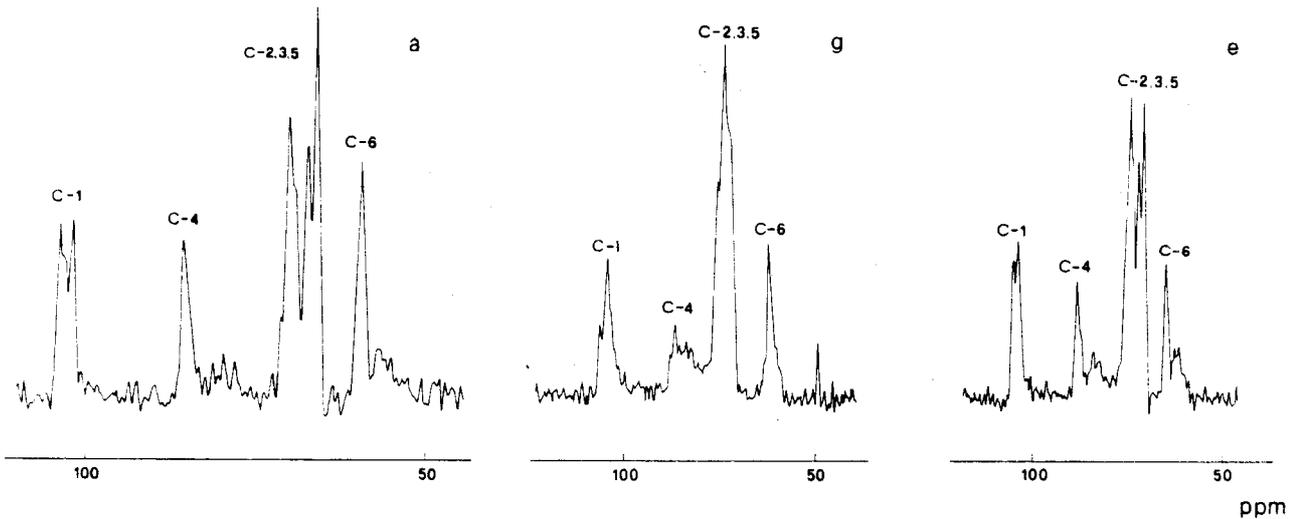
Mittels der CP-MAS-NMR-Analyse können die durch die Vorbehandlung hervorgerufenen strukturellen Modifizierungen eingehender aufgeklärt werden (Abb. 6).<sup>7</sup> Der gespaltene Peak in der Nähe von 105 ppm ist dem Kohlenstoff



(B. FOCHER et al., 1984)

Abb. 5: Röntgendiffraktogramme von Cellulosen mit verschiedener Struktur

- Legende:
- unbehandelte Baumwollcellulose
  - behandelt mit  $\gamma$ -Strahlen (50 Mrad)
  - behandelt mit  $\gamma$ -Strahlen und 2%igem NaOH
  - behandelt mit 70%igem  $ZnCl_2-HCl$
  - behandelt mit 70%igem  $ZnCl_2$ -Aceton
  - unbehandelte Holzcellulose
  - aus DMSO-PF-Lösungen regenerierte Holzcellulose



(B. FOCHER et al., J. Appl. Polym. Sci., 1984)

Abb. 6: CP/MAS <sup>13</sup>C NMR von Cellulosen in festem Zustand

- a) unbehandelte Baumwollcellulose
- e) behandelt mit 70%igem ZnCl<sub>2</sub>-Aceton
- g) aus DMSO-PF Lösungen regenerierte Holzcellulose

C<sub>1</sub> zugeordnet worden, die im Bereich von 70/80 ppm befindlichen Peaks den Kohlenstoffen C-2, C-3, C-5. Die schmälere Peaks bei 89 ppm wurden dem C-4 zugeordnet, diejenigen bei 66 ppm sowie die breiteren Peaks bei 63 ppm dem Kohlenstoff C-6. Die Intensität der breiteren Peaks bei 84 und 63 ppm nimmt beim Übergang von der nativen zu der stärker dekristallisierten Cellulose fortschreitend zu. Nach Ansicht einiger Autoren<sup>8</sup> wären die schmälere Peaks den besser geordneten und/oder weiter innen liegenden Bereichen der Cellulosefibrillen, die breiteren dagegen den weniger geordneten oder weiter außen liegenden Bereichen zuzuordnen. Auch die Intensität des Peaks C-1 nimmt mit dem Übergang zu weniger geordneten Strukturen ab, und somit scheint auch dieser Peak mit der Ordnung des Cellulosematerials zusammenzuhängen.

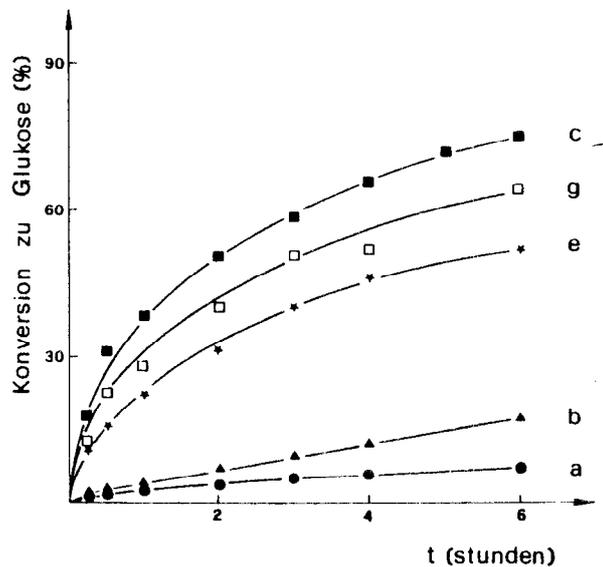
Bei den Proben, bei welchen eine größere Veränderung der Ausgangsordnung beobachtet wurde, wird das Ausgangsmaterial bei höherer Anfangsgeschwindigkeit in extrem kurzer Zeit vollständig hydrolysiert.

Tabelle 1: Chemisch-physikalische Parameter von behandelten Cellulosen

Parameter	Polymerisierungsgrad	Feuchtigkeits-zusatz (%)	Wasserrückhaltung (%)	Flächeninhalt (m <sup>2</sup> /g)	Enzymadsorption (mg <sub>e</sub> /mg <sub>s</sub> )
a) Baumwollzellulose	2075	6,3	8,5	1	0,089
b) γ-Strahlen (50 Mrad)	60	5,8	11,9	1	-
c) γ-Strahlen - Zilius NaOH	60	8,7	98,0	-	-
d) 70%iges ZnCl <sub>2</sub> -HCl	1430	9,2	25,3	6	0,500
e) 70%iges ZnCl <sub>2</sub> -Aceton	1446	9,5	39,5	5	-
f) Holzcellulose	410	7,3	18,0	-	-
g) DMSO-PF - MeOH-NH <sub>4</sub> OH	410	8,5	560,0	12	-

Wie in Tabelle 1 dargestellt, wurden die Aussagen der Röntgen- und NMR-Analysen auch von den chemisch-physikalischen Parametern bestätigt, die mit der Lateralordnung im Inneren der Struktur (Feuchtigkeitszusatz) und an der spezifischen Oberfläche (Wasserrückhaltungsvermögen, BET, Enzymadsorption) zusammenhängen. Die mittels der Strukturanalysen erhaltenen Aussagen stehen in enger Korrelation mit dem zeitlichen Ablauf der enzymatischen Reaktion (Abb. 7) und den kinetischen Parametern.

In Tabelle 2 sind, zusammen mit den Parametern V<sub>max</sub> und K<sub>m</sub>, auch die Inhibitionskonstanten für die einzelnen Komponenten des enzymatischen Systems der Cellulose angegeben.



(B. FOCHER et al., Angew. Makromol. Chemie, 1982)

Abb. 7: Zeitlicher Ablauf der enzymatischen Reaktion

- a) unbehandelte Baumwollcellulose
- b) behandelt mit γ-Strahlen (50 Mrad)
- c) behandelt mit γ-Strahlen und 2%igem NaOH
- e) behandelt mit γ-Strahlen und ZnCl<sub>2</sub>-Aceton
- g) aus DMSO-PF-Lösungen regenerierte Holzcellulose

### Reaktionen in homogener Phase

Die Entdeckung neuer nichtwässriger Lösungsmittel der Cellulose hat der Synthesisierung von Cellulosederivaten neue Wege eröffnet. Die Auflösung setzt die Bildung von Derivaten oder von Komplexen zwischen den Cellulosehydroxylgruppen und einer der Komponenten des Reaktionsmittels

**Tabelle 2: Kinetische Parameter der enzymatischen Hydrolyse-reaktion der Cellulosen a, c, d, g**

Proben	$V_{max1}$	$K_{m1}$	$1/K'_{1G}$	$V_{max2}$	$K_{m2}$	$1/K'_{2G}$
<b>Zellulose a</b>						
26* C	19.4	326	262.00	1.32	8.18	0.289
34 *	38.6	508	381.00	5.56	17.30	0.289
42 *	73.8	774	544.00	21.60	35.00	0.289
50 *	138.0	1160	766.00	79.50	68.90	0.289
<b>Zellulose c</b>						
26* C	14.6	7.9	1.44	1.32	5.30	0.289
34 *	28.7	11.7	1.78	5.56	10.40	0.289
42 *	54.0	16.9	2.18	21.60	19.80	0.289
50 *	99.6	24.1	2.65	79.50	36.70	0.289
<b>Zellulose d</b>						
26* C	22.6	33.9	2.03	1.32	3.78	0.289
34 *	40.1	40.3	2.03	5.56	7.55	0.289
42 *	68.7	47.5	2.03	21.60	14.50	0.289
50 *	115.0	55.5	2.03	79.50	27.10	0.289
<b>Zellulose g</b>						
26* C	22.9	158.0	0.591	1.32	1.16	0.289
34 *	40.8	94.4	0.806	5.56	2.59	0.289
42 *	70.2	58.2	1.080	21.60	5.53	0.289
50 *	118.0	36.6	1.430	79.50	11.50	0.289

Auf jeden Fall kann die Derivatisierungsreaktion, da die Cellulose entweder auf molekularem Niveau oder unter Bildung kleiner mehr oder weniger stabiler Aggregate gelöst ist, gleichmäßig längs den einzelnen Makromolekülen stattfinden, wobei sich Cellulosederivate ergeben, die eine homogene chemische Zusammensetzung und charakteristische chemisch-physikalische Eigenschaften auch bei niedrigen Substitutionsniveaus besitzen.

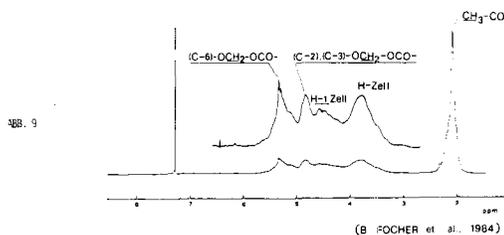
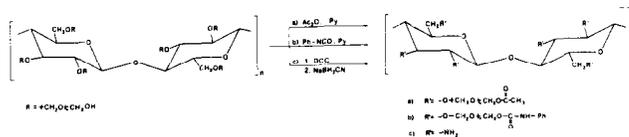


Abb. 9: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz) von in acetylierter Methylcellulose

voraus. Diese Wechselwirkung kann in einigen Fällen spezifisch sein, wie zum Beispiel im Lösungsmittelsystem LiCl-DMAc. Das LiCl trägt zur Beibehaltung der Steifigkeit des Makromoleküls in DMAc bei, indem es durch Bildung von Komplexen mit den Hydroxylen OH-3 und OH-2 die Rotationen um die Glycosidbindungen verringert.<sup>9, 10</sup> Die Teilnahme der OH-6 und OH-2-Hydroxyle an der Bildung von Methylcellulose im System DMSO-PF ist nahezu selektiv, wodurch eine selektive Derivatisierung des OH-3 ermöglicht wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind auch unter weniger drastischen Reaktionsbedingungen höher als diejenigen in heterogener Phase, bei denen die Anwesenheit von wäßrigen oder gemischten Lösungsmitteln die Reaktivität der Glucosidhydroxyle bedeutend verringert.

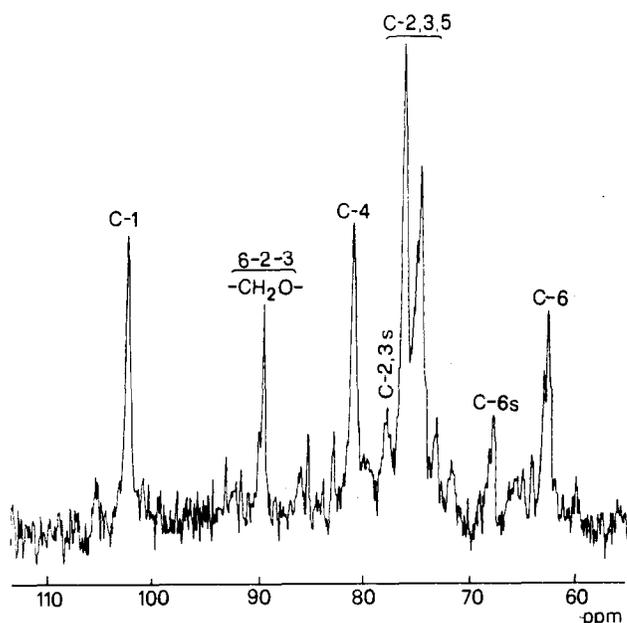
Bei dem Versuch, selektive Substitutionen zu erhalten, wurden bei unseren Untersuchungen über die Derivatisierung der Cellulose in homogener Phase die Lösungsmittel DMSO-PF und LiCl-DMAc eingesetzt.

Die wichtige Rolle des DMSO im Lösungssystem besteht darin, die Cellulose aufzuquellen und dadurch die Reaktion mit dem Formaldehyd zu erleichtern sowie darin, das Hemiacetal mittels Bildung von Wasserstoffbrücken zu stabilisieren. Obwohl festgestellt wurde, daß die Möglichkeit besteht<sup>11</sup>, ein Mol Formaldehyd pro Glucosidring einzuführen, ist für eine gute Auflösung der Cellulose die Bildung von Oligooxymethylenketten notwendig.

In der Absicht, die geringste Menge von Methylengruppen ausschließlich in die beiden bevorzugten Positionen OH-6 und OH-2 einzuführen, wurden Cellulose/PF-Mischungen im Verhältnis 1 : 3 und 1 : 6 verwendet, bei denen sich Cellulosen mit einem DP von 200 – 300 auflösen. Dabei wurde die Reaktion sofort nach der Auflösung unterbrochen und der nicht reagierte Formaldehyd mittels Destillation im Vakuum entfernt.

Es wurde festgestellt, daß Molarverhältnisse Cellulose/PF 1 : 4 genügen, um klare und stabile Lösungen zu erhalten (Abb. 8)<sup>12</sup>, die anschließend acetyliert und carbanyliert wurden, wie in den <sup>13</sup>C NMR-Spektren dargestellt (Abb. 9 u. 10)\*.

Die Anwesenheit der neuen Peaks zeigt die Substitution der Cellulosehydroxyle: Aus dem Intensitätsverhältnis ist es somit möglich, den Wirkungsgrad der Substitution zu werten.



(B. FOCHER et al., 1984)

Abb. 8: <sup>13</sup>C NMR (300 MHz) von in DMSO-PF gelöster Cellulose

\*) Die NMR-Analyse wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Torri (NMR-Zentrum – Istituto Chimico e Biochimico G. Ronzoni, Mailand) durchgeführt.

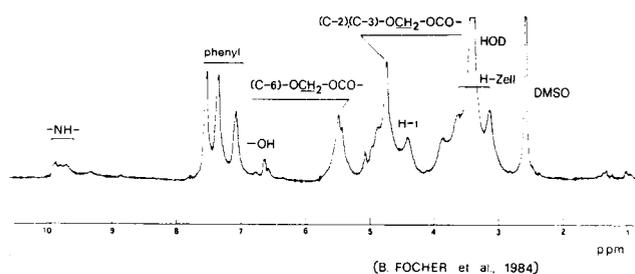


Abb. 10:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) von carbonylierter Methylcellulose

Unter Verwendung desselben Lösungssystems, wurden reduzierende Aminierungsreaktionen der Cellulose in Anwesenheit von Dicyclocarbodiimid und Natriumcyanoborhydrid durchgeführt. Es ist nämlich bekannt<sup>13</sup>, daß das Dimethylsulphoxid in der Lage ist, Hydroxylgruppen in Anwesenheit von elektrophilen aktivierenden Stoffen, wie Anhydriden von der Art des Essigsäureanhydrids oder des Dicyclocarbodiimids, zu oxidieren; die Kohlenstoffgruppen werden in Anwesenheit von Ammoniak oder Aminen in Imingruppen umgesetzt und anschließend in einer einzigen Phase zu Amingruppen mit Natriumcyanoborhydrid reduziert. Es wäre zu erwarten, daß die Oxidation ohne Nebenreaktionen an dem Hydroxyl OH-3 stattfindet, da keine sekundäre Reaktion mit dem Lösungsmittel eingetreten ist. Auf diesem Wege, der teilweise schon bei Amylose geprüft wurde, wurde Dicyclocarbodiimid als elektrophiles Mittel gewählt<sup>14</sup>, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum zeigt, daß die Aminierung der Cellulose stattgefunden hat (Abb. 11).

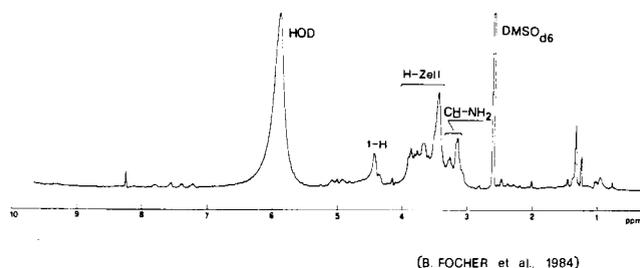


Abb. 11:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) von Aminocellulose

Dieselbe Reduzierung wurde mit dem Lösungssystem LiCl-DMAc durchgeführt, um die Möglichkeit zu prüfen, Substitutionen an verschiedenen Stellen zu erhalten. Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Analyse von im LiCl-DMAc-System gelösten Cellulosen zeigt weder eine Verschiebung der *chemical shifts* der Kohlenstoffe bei den nicht derivatisierten Cellulosen noch das Erscheinen von neuen, durch Cellulosederivate hervorgerufenen Signalen. Das bedeutet, daß das LiCl-DMAc-System ein gültiges Lösungsmittel der Cellulose ist und daß es, wie schon erwähnt, die Beweglichkeit der Celluloseketten bedeutend reduziert, indem es mit den Hydroxylgruppen OH-2 und OH-3 in Wechselwirkung tritt, wodurch es selektive Substitutionen des primären Hydroxyls gestattet.

## Schluß

Die Untersuchung der Celluloseaktivierung setzt eine immer gründlichere Kenntnis der Struktur und der Morphologie der nativen Cellulose und ihrer verschiedenen Formen voraus, um geeignete und nicht zu teure Verfahren für die Verwendung von Cellulosematerialien, auch in der Form von Abfällen, ausarbeiten zu können.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse vorliegender Untersuchungen zeigen deutlich den bedeutenden Einfluß, den die strukturelle und morphologische Modifizierung des Cellulosesubstrats auf die Geschwindigkeit und den Konversionsgrad der Reaktionen in heterogener Phase ausübt. Als geeignetste Vorbehandlung erwies sich diejenige, durch welche die Erinnerung an den anfänglichen Ordnungsstatus gelöst wird, während diejenigen Vorebehandlungen, die nur auf molekularem Niveau stattfinden oder nur an weniger geordneten Bereichen Veränderungen hervorrufen, die Reaktionskinetik nicht beeinflussen.

Die Derivatisierungsreaktionen, die in homogener Phase in nichtwässrigen Lösungsmitteln durchgeführt werden, sind nicht nur vom kinetischen Standpunkt aus vorteilhaft, sondern gestatten auch gleichmäßige Substitutionen am Cellulosemolekül und in einigen Fällen auch selektive Substitutionen an den verschiedenen Hydroxylgruppen des Glucopyranosidringes.

Wir danken Frau Veronica Richter für die deutsche Fassung der vorliegenden Arbeit.

Die Untersuchungen wurden vom Centro Nazionale delle Ricerche (CNR), Projekt "Chimica Fine e Secondaria" finanziell unterstützt.

## Literatur

- 1) Sarko, A.; Tappi **61**, 59 (1978) 2
- 2) Sarko, A.; Appl. Polym. Symp. **28**, 729 (1976)
- 3) Goebbel, K. D., Harvie, C. E., Brant, D. A.; Appl. Polym. Symp. **28**, 671 (1976)
- 4) Rowland, S. P., Roberts, E. J., Bose, J. L.; J. Polym. Sci. **2**, 1431 (1971)
- 5) Focher, B., Marzetti, A., Cattaneo, M., Beltrame, P. L., Carniti, P.; J. Appl. Polym. Sci. **27**, 3493 (1982)
- 6) Focher, B., Marzetti, A., Santoro, C., Sarto, V., D'Angiuro, L.; Angew. Makromol. Chem. **102**, 187 (1982)
- 7) Focher, B., Marzetti, A., Sarto, V., Beltrame, P. L., Carniti, P.; Veröffentlichung in J. Appl. Polym. Sci. (1984); in Vorbereitung
- 8) Earl, W. L., Vander Hart, D. L.; J. Am. Chem. Soc. **102** (1980) und Macromolecules **14**, 570 (1981)  
Sinford, D. W., Bartuska, N. J., Maciel, G. E.; J. Am. Chem. Soc. **102**, 3249 (1980)  
Maciel, G. E., Kolodziejewski, W. L., Bertrand, M. S., Dale, B. E.; Macromolecules **15**, 686 (1982)
- 9) Adel El-Kafrawy; J. Appl. Polym. Sci. **27**, 2435 (1982)
- 10) Bianchi, E., Ciferri, A., Conio, G., Cosani, A., Terboje, M.; Veröffentlichung in Macromolecules (1984); in Vorbereitung
- 11) Johnson, D. C., Nicholson, M. D., Haigh, F. C.; Appl. Polym. Symp. **28**, 931 (1976)
- 12) Focher, B., et al.; unveröffentlicht
- 13) Albright, J. D., Goldman, L.; J. Am. Chem. Soc. **89**, 2416 (1967)
- 14) Bosso, C., Defaye, J., Gadelle, A., Wong, C. C.; J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1579 (1982)

## Diskussion

**Herlinger:** Herr Professor Prati hat ganz richtig auf die Struktur der Lösung hingewiesen. Normalerweise würde man erwarten, daß ein Cellulosemolekül in Lösung eine bestimmte Struktur hat. Das ist der Fall, wenn keine Elektrolyte vorhanden sind. Hier haben wir eine Kontrolle der Reaktionsart durch die Veränderung der Konformation in Lösung. In dem Augenblick, wo das Molekül gestreckt wird und viele Plusladungen aufgebracht werden, die das Molekül strecken, besteht in der Lösung die Möglichkeit, an sehr vielen Stellen rein statistisch die Reaktion durchzuführen. Außerdem haben diese Lösungsmittel die Eigenschaft, daß sie ganz besonders  $SN_2$ -Reaktionen bevorzugt ablaufen lassen, d. h., es folgt eine homogene Substitution.

DMA/Lithiumchlorid ist ein System, Dimethylsulfoxid ist ein anderes System, in dem  $SN_2$ -Reaktionen sehr schnell ablaufen.

Es war sehr interessant für mich zu sehen, wie genau Sie das bestimmt haben, an welchen Positionen die Reaktionen stattfinden. Wesentlich ist auch, daß nicht nur eine Selektivität der zur Reaktion kommenden Position vorhanden ist, sondern daß statistisch über die Moleküllänge eine homogene Substitution erfolgen kann, bedingt durch eine Entknäuelung.

**Rebenfeld:** Nicht nur die Konformation einer Kette allein kontrolliert die Reaktion, sondern auch verschiedene Aggregate von mehreren Ketten in Mizellen können so wirken. In optischen Lösungen sieht man viele solcher Mizellen. Diese Aggregate und Mizellen werden aber durch elektrische Kräfte wieder auseinandergebracht.

**Herlinger:** Bei welchen Konzentrationen wurden die Reaktionen durchgeführt?

**Prati:** Die Konzentrationen lagen zwischen 0,5 und 1,5%.

**Herlinger:** Wir haben ja gesehen, daß bei 0,1% Newton'scher Flüssigkeit keine Durchdringung stattfindet, während bei höherer Konzentration, bei 0,44% DMA/Lithiumchlorid, dann schon komplexere Strukturen auftreten. Wir dürfen das Ganze nicht als ein starres, sondern als

ein dynamisches System betrachten, so daß die Reaktionen immer wieder über die gestreckte Molekülform stattfinden können.

**Lenz:** Eine Frage zum System Cellulose/Natronlauge: Habe ich richtig verstanden, daß die Austauschgeschwindigkeit am  $C_2$  erheblich größer als am  $C_6$  ist? Das entspricht ja der alten Ansicht von Professor Rogowin, daß auch im Viskoseprozeß zunächst ein Angriff am  $C_2$  zu bevorzugen sei. Da das  $C_3$  auch noch an Wasserstoffbrücken beteiligt ist, wird es erst später substituiert, und das  $C_6$  hauptsächlich im Verlauf des Nachreifprozesses. Ich erinnere an ein Diagramm von Professor Schleicher, der dem  $C_2$  und dem  $C_3$  in NaOH auf Grund von NMR-Untersuchungen dieselbe Reaktionsfähigkeit zugeordnet hat. Ich glaube, Herr Professor Schleicher, Sie haben das auch explizit in Ihrem Vortrag so formuliert.

**Schleicher:** Ganz so extrem würde ich das nicht sagen. Wir haben festgestellt, daß sich da Veränderungen ergeben können. Die Substitution erfolgt aber an  $C_2$  und  $C_3$  eher als an  $C_6$ . Ich würde aber nicht dafür eintreten, daß das  $C_2$  in der Alkalicellulose reaktiver ist. Eine genaue Abstufung möchte ich nicht festlegen.

**Lenz:** Haben Sie Austauschgeschwindigkeiten für das Verhältnis gemessen? Die Meinung würde aber doch bestehen, daß zuerst das  $C_2$  in NaOH reagiert, dann relativ schnell auch das  $C_3$  und relativ träge das  $C_6$ .

**Treiber:** Die Frage, wo die Substitution zunächst angreift, ist sicher eine Frage, ob wir in fester Phase arbeiten oder in homogener Phase. In homogener Phase ist es wohl so, daß das  $C_6$  mehr bevorzugt wird als das  $C_2$  und das  $C_3$ .

**Schleicher:** Ganz eindeutig.

**Lenz:** In der Nachreife wird natürlich dann  $C_6$  bevorzugt; bei der Xanthogenierung werden zu Beginn der Reaktion jedoch  $C_2$  und  $C_3$  bevorzugt.

**Treiber:** Wenn Sie die Cellulose lösen, beispielsweise in Trimethylammoniumhydroxid, ausgehend von einer festen Phase, und dann sulfidieren, dann ist sicher das  $C_6$  bevorzugt.

## The Relationship between Swelling Behavior and Structure of Cellulosic Fibres

Baojun Qian, Fanting Li and Tong Sun, East China Institute of Textile Science and Technology, Shanghai\*, PR China

The macromolecular structural parameters are orientation, crystallinity, crystallite size and crystalline perfection in general. They mainly concern the crystalline regions and less the amorphous regions. The term order and its distribution are more synoptic, but still somewhat vague in meaning. It is related to all these structural parameters. The experimental assessment of the order and its distribution of a fiber are usually done by measuring the responses of the fiber to changes of temperature or concentration with respect to certain physical or chemical properties. Thus we obtain a curve expressing the change of these properties with change of temperature or concentration.

In this article we introduce a new method of testing. The swelling stress of a swollen fiber under a definite length, swelling shrinkage under a definite tension and the moduli of the swollen fibers are measured in one experiment when the cellulose fibers are immersed in NaOH solutions of successively increasing concentrations. The results obtained can be used to express the lateral order and its distribution of cellulosic fibers. Seven kinds of cellulose fibers such as ramie, viscose rayon, cuprammonium rayon, high-wet-modulus viscose fiber and several sorts of rayon tire cord fibers are used as test samples. These represent the varied degree of order of cellulose fibers.

Die makromolekularen Strukturparameter sind im allgemeinen Orientierung, Kristallinität, Kristallitgröße und kristalline Perfektion. Sie beziehen sich hauptsächlich auf die kristallinen Bereiche und weniger auf die amorphen. Die Angaben über die Ordnung und ihre Verteilung sind sehr pauschal und noch etwas unklar in ihrer Auswirkung. Sie stehen aber mit allen diesen Strukturparametern in Beziehung. Die experimentale Beurteilung der Ordnung und ihrer Verteilung in den Fasern erfolgt üblicherweise durch Messen der Auswirkungen von Temperaturen oder Konzentrationsveränderungen.

In diesem Beitrag führen wir eine neue Prüfungsmethode vor. Bei ihr werden die Quellungskräfte einer quellenden Faser mit vorgegebener Länge, der Quellungsschrumpf unter definierter Spannung und die Moduli der gequollenen Fasern in Natronlauge zunehmender Konzentration gemessen. Die erhaltenen Resultate können dazu benutzt werden, die Lateralordnung und ihre Verteilung zu ermitteln. Sieben Arten von Cellulosefasern, wie Ramie, Viskose, Cupro, HWM und verschiedene Reifencordfasern, wurden nach dieser Methode geprüft. Sie bilden einen Querschnitt über die verschiedenen Ordnungsgrade von Cellulosefasern.

### Introduction

Lateral order distribution of cellulose fibers can be determined by immersing a sample, kept at a certain free length, in a NaOH solution of definite low concentration, and observe the shrinking stress generated. Then the sample is allowed to shrink freely and the amount of shrinkage is recorded. This measurement is repeated for a number of increasing NaOH concentrations. The

distribution of shrinking stress in the different concentrations represents the lateral order distribution. For seven different cellulose fiber samples, the summation of shrinking stresses show a good correlation with the tenacity of fibers on one hand and with the 5th power of the orientation factors on the other.

The supermolecular structural parameters of a fiber are in general crystallinity, crystallite size, crystalline perfection and orientation of macromolecular chains in both the amorphous and crystalline regions. The type of interconnections between the crystalline and amorphous regions is also of significance. The amorphous region is not entirely structureless as the word „amorphous“ itself should mean.

Such a complex situation leads to the concept of the presence of a spectrum of order in the fiber structure. The word order is synoptic rather than specific in nature. Perfect crystallinity represents highest order, perfect amorphicity represents lowest order, but neither actually exists in a real fiber. It is always a distribution. The term lateral order is a little vague in meaning. Lateral means interchain relation in a direction cross-wise to the molecular chain axis. It has nothing to do with the chain orientation relative to the fiber axis, although high orientation is generally associated with high order.

Ever since the concept of lateral order distribution (LOD) was first suggested<sup>1</sup>, a number of investigators had attempted to devise experimental methods for its assessment. Examples of these are: formylation; moisture absorption and heat of alkali cellulose formation<sup>2</sup>; shrinkage in NaOH solution<sup>3</sup>; alkali treatment followed by dyeing<sup>4</sup> and by limiting DP determination<sup>5</sup>; alcoholic acid hydrolysis followed by alkali extraction<sup>6</sup> and by emulsifying xanthation and dissolving<sup>7</sup>; density determination of the swollen fiber in NaOH solution<sup>8</sup> and shrinking stress (SS) determination as described in this paper. In all these testing methods for lateral order distribution, the fiber sample is first actually treated with a chemical reagent, usually NaOH solution of stepwise increasing concentration, followed by measuring the physical, physicochemical or chemical changes that are brought about by alkali and (or) other treatments. Therefore, what we have done is to determine the accessibility of different portions of the cellulosic material in the sample to chemical reagents of increasing concentration. The more highly ordered materials are accessible only to reagents of higher concentrations. The material is thus "fractionated" into a mass-order distribution. With the existing experimental methods the "mass" counterpart is still far from being quantitative; using the concentration of the immersing medium as a scale for measuring order is also qualitative only.

It should be noted that due to the stiff character of the cellulose chain molecule, little conformational disordering could occur; hence shrinkage in the direction of the fiber axis is relatively small although swelling of the cross-section might be quite considerable<sup>9</sup>. Shrinking stress is, however, moderate since cellulose fiber usually possesses relatively high modulus.

In this paper, our attention is focussed on the determination of lateral order distribution by stepwise changing the concentration of NaOH solutions and observe and record the accompanying shrinking stress generated in the fiber held at constant length. After each shrinking stress measurement, the sample is allowed to shrink to its equilibrium free length before the next, more concentrated NaOH solution is introduced to replace the previous reagent of lower concentration.

### Experimental Methods and Results

#### 1. Samples Used

In table 1 some properties of the seven typical cellulose fiber samples are listed.

\* Other workers who participated in the experimental work are: Zhong Leilan; Chen Peilan and Zhuang Genquan.

**Table 1: Description of samples**

	Denier d.	Tenacity g/d	Breaking extension %
Ramie	5.7	5.96	0.48
Normal viscose rayon	118 (60)	1.55	13.4
Cuprammonium rayon	125	1.64	9.6
High-wet-modulus fiber	1.73	3.8	—
Normal viscose tire cord (2)	1650 (720)	4.32	12.0
Super-2 tire cord	1670 (1100)	5.69	9.6
Viscose tire cord (1)	1640 (1000)	5.49	9.8

## 2. Instrumentation

Two types of instruments were used in the measurement of swelling shrinkage and swelling shrinking stress.

The first type was built in the laboratory from a strain gage to which the upper clamp was attached. The lower clamp was attached to a slow motion device capable of fine adjustment, all fixed on a platform. The fiber sample fixed between the two clamps can be placed in a jacketed tube containing the required reagent; thermostatic fluids can be circulated in the jacket to maintain constant temperature. The whole set-up is illustrated in figure 1. The precision of the strain gage is 1/10gram; length measurement is precise to 5 $\mu$ . The apparatus is simple but fulfills our purpose very well.

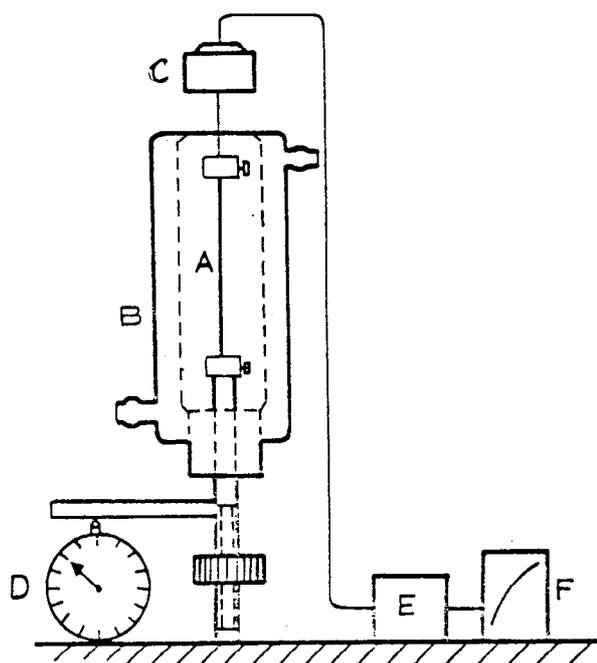


Fig. 1: Schematic view of the swelling behavior analyzer

- A. Sample
- B. Thermostatic jacket
- C. Strain gauge
- D. Micrometer
- E. Amplifier
- F. Recorder

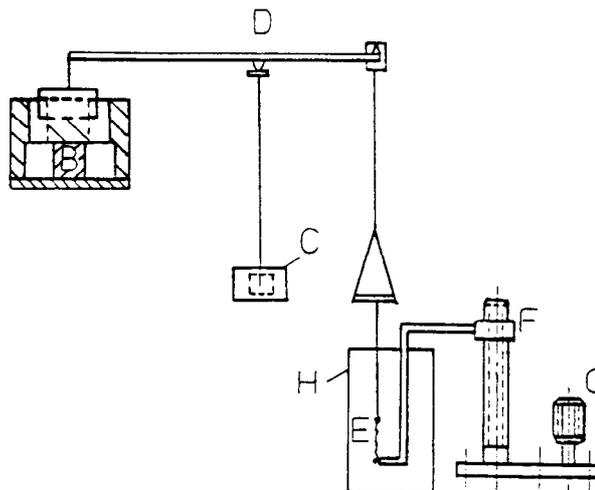


Fig. 2: A sketch of the model XRF-2 „Multi-function thermo-mechanical analyzer for fibers and films“

- A. Coil
- B. Permanent magnet
- C. Silicon photoelectric generator
- D. Balance
- E. Fiber sample
- F. Transmission mechanism
- G. Step motor
- H. Heating furnace

## 3. Equilibrium Swelling Stress

At 25°C ± 1°C, 65% R.H., the mechanical properties of seven typical fibers, listed in table 1, were determined. For tire and viscose fiber, experiments are carried out to 2.0 N NaOH concentration; for HWM fiber to 2.8 N; for ramie to 4.0 N and for cuprammonium rayon to 3.2 N. A typical data sheet, together with some derived quantities is shown in table 2.

**Table 2: Typical swelling shrinkage and swelling shrinking stress data of a fiber sample**  
Sample: super-2 viscose tire cord 1670 d

Swelling agent	Swelling stress (g)	$\Delta\sigma/d$ (mg/d)	$\frac{\Delta\sigma}{\Sigma\Delta\sigma}$ %	1 mm	$\Delta l$ mm	$\frac{\Delta l}{\Sigma\Delta l}$ %
H <sub>2</sub> O	216	132	98.1			
NaOH						
0.2 N	70.5	42.9	34.3	94.1	4.0	16.5
0.4	41	24.9	19.9	91.0	3.0	12.3
0.6	23	14.0	11.2	88.1	3.0	12.3
0.8	24	14.5	11.6	86.2	1.9	7.8
1.0	9.8	6.08	4.76	83.7	2.5	10.3
1.2	11.2	6.8	5.45	82.1	1.6	6.6
1.4	7.7	4.68	3.75	80.0	2.1	8.6
1.6	10.2	6.2	4.96	78.3	1.7	7.0
1.8	5.4	3.28	2.63	75.6	2.7	11.1
2.0	2.7	1.64	1.32	73.8	1.8	7.4
Sum		125	99.9		24.3	99.9

During recent years we have developed a more sophisticated apparatus, the multifunction thermo-mechanical analyzer, for measuring shrinkage and shrinking stress of fibers<sup>10</sup>. An electronic analytical balance is used for force measurement. A sketch of the new instrument is given in figure 2. The results obtained on the two instruments agree quite well. The results presented in this paper are mostly obtained with the first instrument except indicated otherwise.

Experimental results show that different cellulose fiber samples require different durations for attaining swelling equilibrium. Figures 3, 4 and 5 illustrate the swelling stress equilibrium curves of ramie, normal viscose fiber and normal tire cord respectively. Different samples take a different time to reach the maximum swelling stress; for normal viscose tire cord this is about 20 – 30 minutes and for ramie about 1 hour. In general, the time for reaching the maximum swelling stress depends on fiber denier and may be related to the fiber structure, i.e. the higher the average

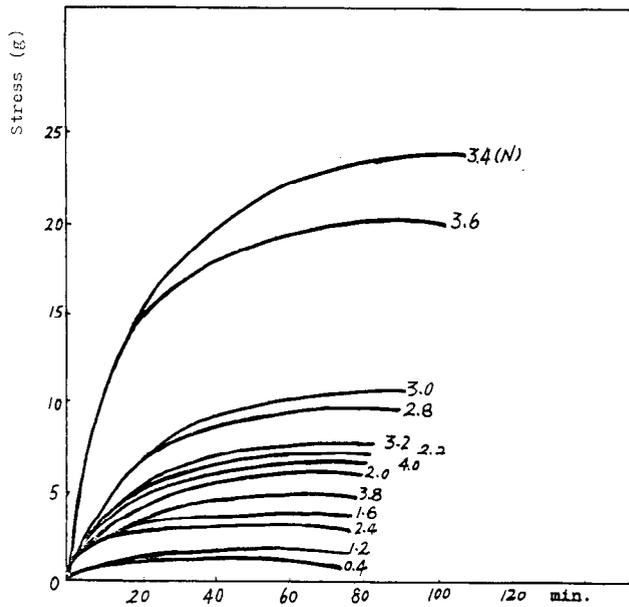


Fig. 3: The equilibrium swelling stress curves of ramie

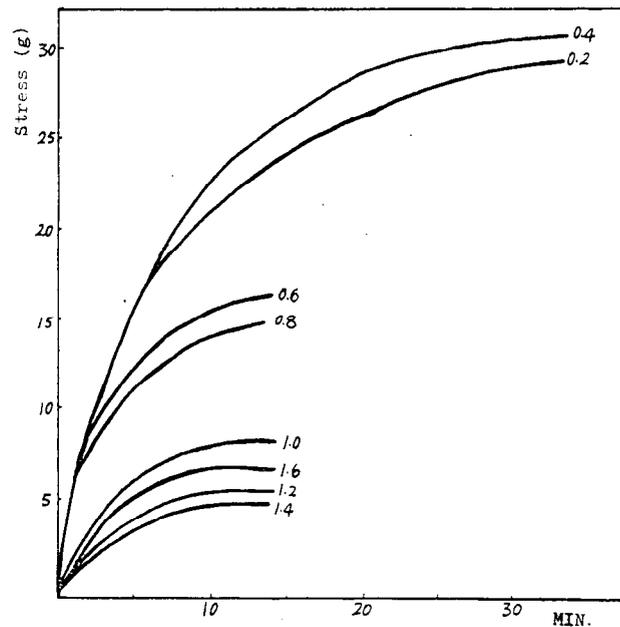


Fig. 5: The equilibrium swelling stress of normal viscose fiber

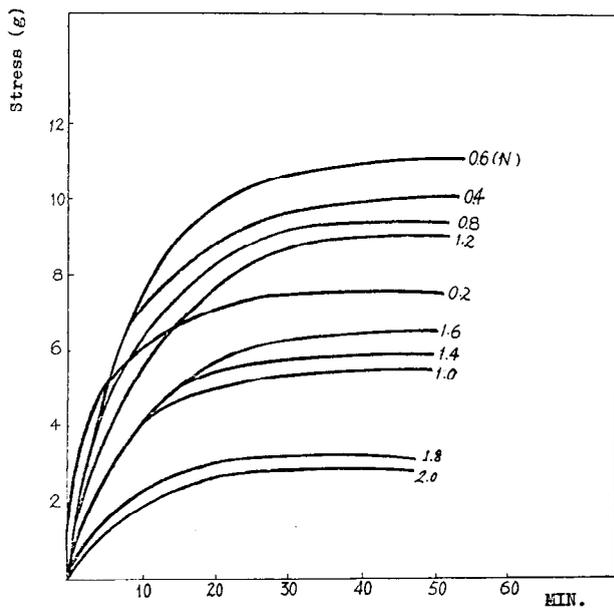


Fig. 4: The equilibrium swelling stress of normal viscose rayon

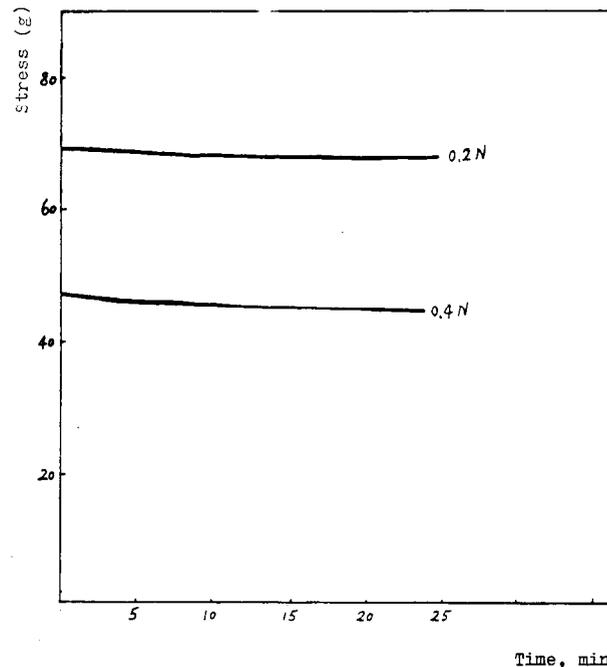


Fig. 6: The stress relaxation behavior of tire viscose fiber in 0.2 N and 0.4 N NaOH solution

lateral order and the greater the ordered region, the longer the time to attain the maximum swelling stress. Also, the region of low lateral order is more quickly penetrated by the NaOH solution than that of high lateral order.

Stress relaxation is existing, as can be seen from the decline of stress after attaining the equilibrium maximum value in some cases, but the value of stress relaxation is small and can be neglected. Figure 6 shows the stress relaxation for two different concentrations of NaOH; the higher concentration 0.4 N shows more stress relaxation than the 0.2 N one.

The NaOH concentration vs. swelling stress curves for seven different cellulosic fibers are shown in figures 7a and 7b.

When a sample is introduced into water, a big swelling stress is generated. The swelling stresses in NaOH are measured with the stress in water as the starting point of counting, although a very considerable swelling stress

occurred already when a dry fiber is immersed in water. In order to make the swelling stress of the different fiber samples comparable, it is appropriate to normalize the different stress-concentration curves by finding the sum of the individual swelling stress increment ( $\Sigma\Delta\delta$ ) and then divide it into the individual  $\Delta\delta$  to get a fraction, thus making the area under each curve the same for all samples. Such curves represent the lateral order distribution better than the original stress curves. These are shown in figures 8a and 8b.

### Discussions

#### 1. The Physical Meaning of Shrinking Stress

It might be appropriate to discuss the point in greater detail. The causes of shrinking stress are three-fold:

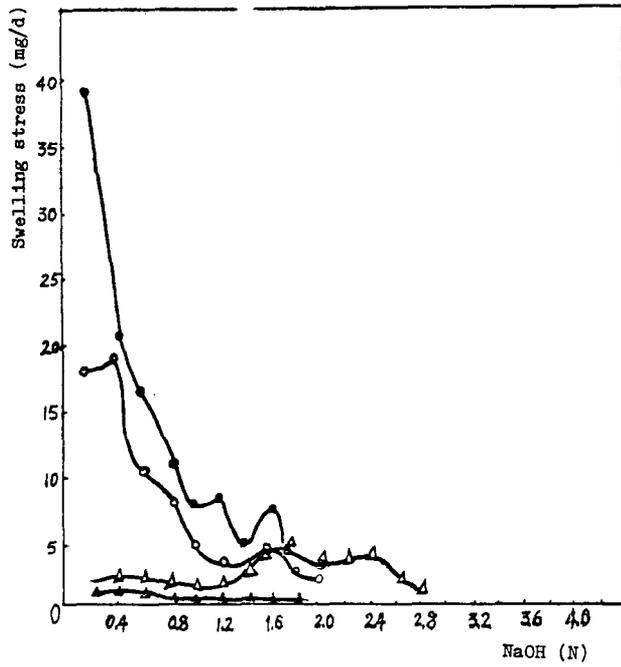


Fig. 7a: The swelling stress of fibers in NaOH solution

- Viscose tire cord fiber - 1
- Viscose tire cord fiber - 2
- ▲ HWM fiber
- △ Normal viscose fiber

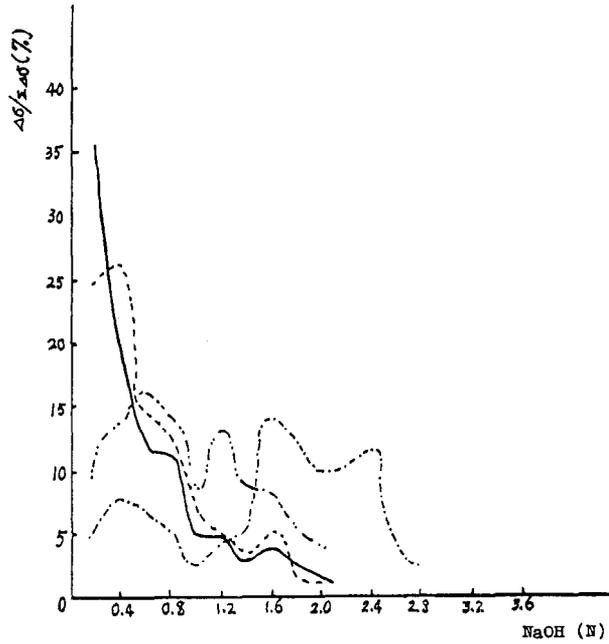


Fig. 8a: Lateral order distribution curves of cellulose fibers

- Viscose tire cord fiber (2)
- - - Viscose tire cord fiber (2)
- · - HWM fiber
- · · Normal viscose fiber

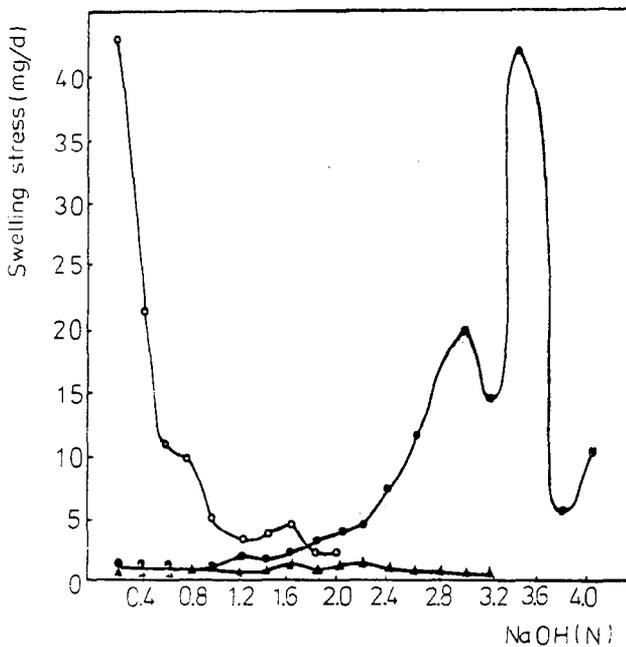


Fig. 7b: The swelling stress of fibers in NaOH solution

- Super-2 viscose tire cord fiber
  - Ramie
  - ▲ Cuprammonium rayon
- Each point represents the average of two measurements

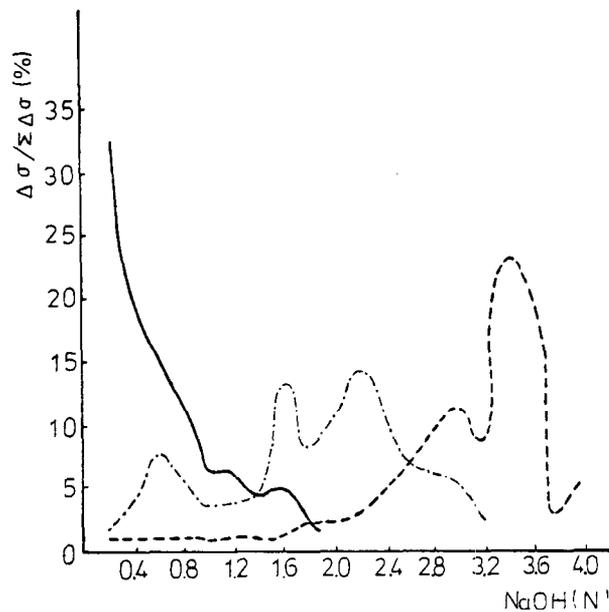


Fig. 8b: LOD of cellulose fiber

- Super-2 viscose tire cord fiber
- - - Ramie
- · - Cuprammonium rayon

1) Due to Orientation

When the intermolecular bonds of a well oriented fiber are broken by the action of NaOH solution, from entropic considerations there is a natural tendency for the chain molecule to disorient more or less, causing shrinkage of the fiber if the external tension applied is quite small. If the fiber is maintained at constant length, there will be generated in the fiber structure an internal stress which

might be quite big even though the swelling shrinkage is rather small because the cellulose macromolecule is stiff and the fiber has a high modulus.

2) Due to Conformation

At the same time, there might also occur conformational disordering, causing marked shrinkage in the case of certain synthetic fibers, like acrylics<sup>11,12</sup>. For cellulosic fibers, due to a stiff character of the macromolecular chains, this contribution to shrinking stress might be only moderate.

3) Due to „Frozen“ Internal Stress

During formation of the fiber, stress might be frozen in the fiber matrix due to the drawing process. When the matrix is relaxed by the action of the swelling agent, this stress is set free and contributes to the shrinking stress. An origin of frozen stress is the conformational elastic nature of the macromolecular chains; it might be not significant with stiff-chain cellulose fibers.

From the above analysis it may be concluded that:

- The concentrations of NaOH can be used as a scale for measuring order, and
- the most important factor affecting the amount of swelling shrinking stress is the orientation of the macromolecular chains.

Since swelling stress is the basis for calculating lateral order distribution (LOD), the latter can be regarded roughly as a distribution of macromolecular chain orientation in regions of different order.

As the lateral order distribution is a very complex quantity the above conclusions must necessarily be very rudimentary in nature, but it might probably have hit near the point and deserves a closer study.

2. Relationship Between Shrinking Stress and Tensile Properties of Fibers

Since the shrinking stress is a result of the loosening of intermolecular bonds, it will serve as a means of ascertaining the number of such bonds. The sum of the shrinking stress will also represent the number of such bonds originally existing in the fiber. If one of the chief causes of shrinking stress is due to orientation of macromolecular chains, it can then be roughly expected that the tenacity (T) of a fiber should be in a definite relation to the sum of all shrinking stresses, i.e.,  $\Sigma\Delta\delta$ . Table 3 is a data sheet showing the tenacity T and  $\Sigma\Delta\delta$  for different cellulose fibers.

Table 3: Dry tenacity and  $\Sigma\Delta\delta$  for cellulose fibers

Name of fiber	Dry tenacity, T g/d	log T	$\Sigma\Delta\delta$ mg/d	log $\Sigma\Delta\delta$
Ramie (1)	5.96	0.775	298	2.47
Ramie (2)	6.13	0.79	227.8	2.36
Regular viscose rayon (1)	1.55	0.190	12	1.08
rayon (2)	2.01	0.303	20.8	1.32
Cuprammonium rayon	1.64	0.215	10.9	1.04
High wet modulus fiber	3.72	0.571	56.2	1.75
Regular viscose tire cord	4.32	0.635	131	2.12
Super-2 viscose tire cord	5.69	0.755	254	2.40
Viscose tire cord (Experimental product)	5.49	0.74	217.7	2.34
Ditto	5.03	0.702	180.1	2.26
Ditto	4.83	0.684	197	2.29
Polynosic fiber	4.22	0.625	101.3	2.01

If the values of log T are plotted against log ( $\Sigma\Delta\delta$ ), the resulting curve can be represented by the empirical equation (Fig. 9)

$$\log T = -0.25 + 0.40 \log (\Sigma\Delta\delta) \quad (1)$$

or

$$T = 0.56 (\Sigma\Delta\delta)^{0.40}$$

After careful consideration of all factors influencing tenacity of fibers on the basis of a great amount of experimental

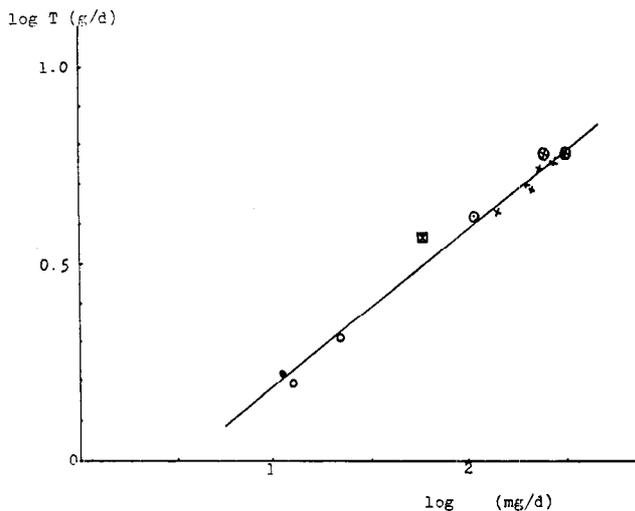


Fig. 9: Plot of logT vs. log  $\Sigma\Delta\delta$

Key:  
 ● Ramie  
 x Viscose tyre cord  
 ■ IWWM fiber  
 ○ Polynosic fiber  
 ○ Regular viscose rayon  
 ● Cuprammonium rayon  
 Empirical equation:  
 $\log T = -0.25 + 0.40 \log (\Sigma\Delta\delta)$   
 or  $T = 0.56 (\Sigma\Delta\delta)^{0.40}$

data Kr ä s s i g proposed an empirical equation<sup>13</sup> which gives

$$T \propto f^2 \quad (2)$$

wherein f = orientation factor

By comparing equation (1) and (2), it can be easily seen that

$$f \propto (\Sigma\Delta\delta) \quad (3)$$

The relation given by equation (3) can be verified by actual experimental measurements on a variety of fibers as shown in figure 10. The results are again quite satisfactory.

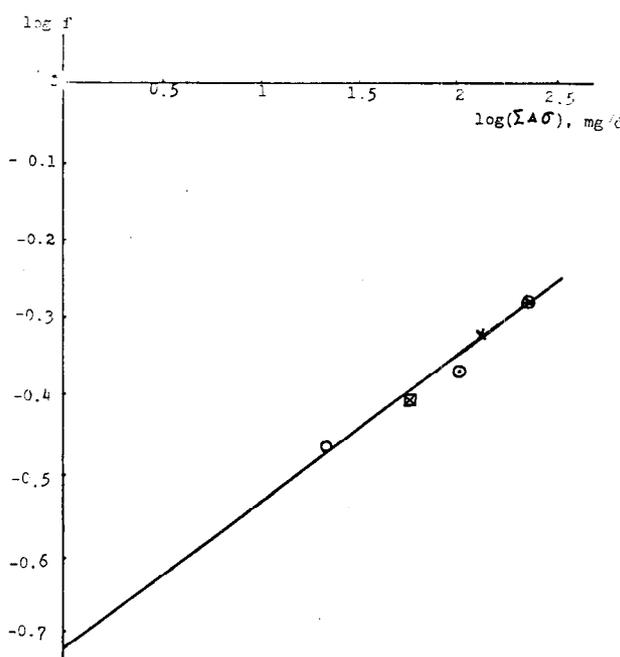


Fig. 10: Log orientation factor f by sound velocity vs. log ( $\Sigma\Delta\delta$ )

Empirical equation:  
 $\log f = -0.72 + 0.19 \log (\Sigma\Delta\delta)$   
 or  $f = 0.19 (\Sigma\Delta\delta)^{0.19}$

3. Comparison of Results of LOD Measurements

By different methods

LOD by shrinking stress measurement is compared with that by shrinkage measurement, from values like those listed in table 2. These together with results from swelling density measurement<sup>8</sup> are given in figure 11. The similarity of the three LOD curves is quite apparent.

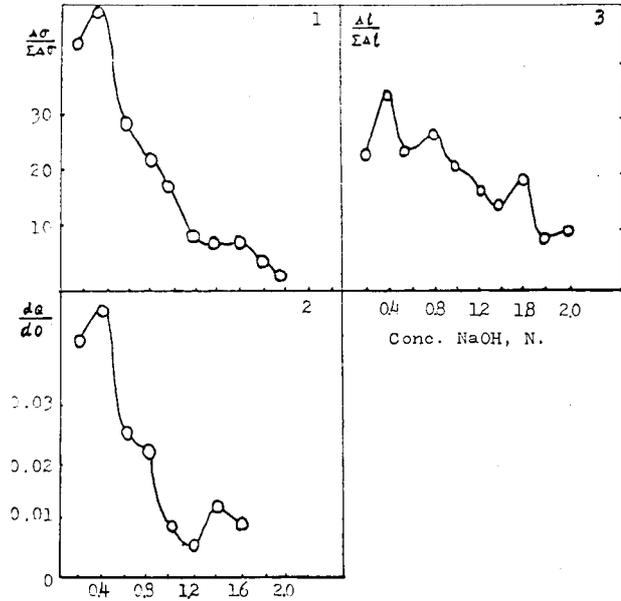


Fig. 11: LOD of cellulose fiber determined by different methods  
 1) Swelling stress method  
 2) Swelling specific volume  
 3) Swelling contraction

4. The Relationship between Swollen Tenacity and "Potential Shrinking Stress"

At a certain degree of swelling in NaOH solution of a certain concentration, a part of bonds is broken and the strength of the swollen fiber must be reduced when compared with that of the unswollen fiber. Suppose the concentration of the NaOH solutions, starting from pure water as zero, is altogether divided into n steps up to the highest concentration applied. Then the strength of the swollen fiber in the *i*th step of NaOH concentration must be related with the sum of the shrinking stresses from the

Table 4: Potential shrinking stress and tenacity of a swollen fiber sample  
 Sample: Viscose tire cord 149<sup>1</sup>, 1640 d  
 Temperature of swelling agent: 25 °C

Swelling agent	Tenacity (T) of swollen fiber		log T	Potential swelling shrinking stress (ΣΔδ)		log (ΣΔδ)
	Average of two tests Total force g	Average of two tests g/d		Average of two tests Total force g	Average of two tests mg/d	
Dry	9000	5.488	0.739	—	—	—
H <sub>2</sub> O	5700	3.476	0.541	196	120	2.08
0.2N NaOH	5120	3.122	0.494	138	84.1	1.92
0.4N NaOH	4950	3.018	0.480	94.9	57.9	1.76
0.6N NaOH	4610	2.811	0.446	68.6	41.8	1.62
0.8N NaOH	4400	2.683	0.429	47.3	28.8	1.46
1.0N NaOH	4150	2.530	0.403	36.4	22.2	1.35
1.2N NaOH	3740	2.280	0.358	23.7	14.5	1.16
1.4N NaOH	3500	2.134	0.329	17.0	10.4	1.02
1.6N NaOH	3140	1.915	0.282	6.6	4.02	0.60
1.8N NaOH	2500	1.524	0.183	3.7	2.26	0.35

(*i* + 1) th to the *n*th step of concentrations, i. e., Σ<sub>i=1</sub><sup>n</sup> Δδ which may be tentatively termed the "potential shrinking stress" in the *i*th step concentration of the swelling reagent. Table 4 shows a set of such data relating the swollen tenacity (using the denier of the dry fiber as a basis of calculation) and the "potential shrinking stress" of a sample and figure 12 is the corresponding log-log plot. The straight line character is quite obvious although the slope and the intercept of the plot are different.

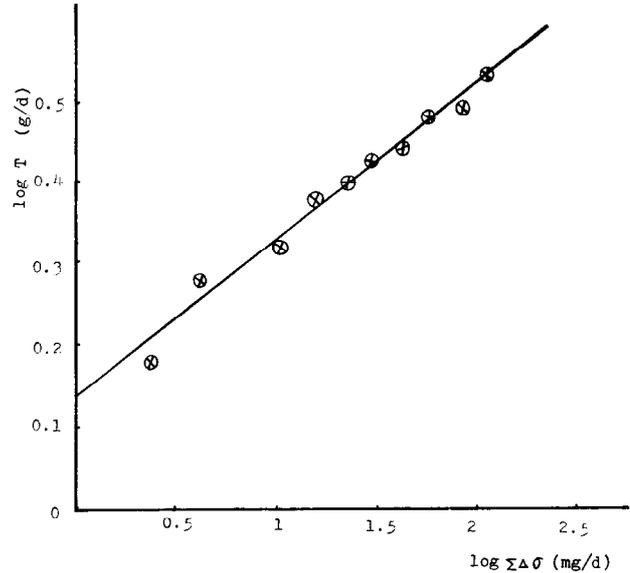


Fig. 12: Potential SS vs. tenacity of swollen fiber  
 $T = 1.38 (\Sigma\Delta\delta)^{0.192}$  or  
 $\log T = 0.14 + 0.192 \log (\Sigma\Delta\delta)$   
 Sample: Viscose tire cord 149<sup>11</sup>, 1640 d

The relation between the structure and mechanical properties are schematically represented in figure 13.

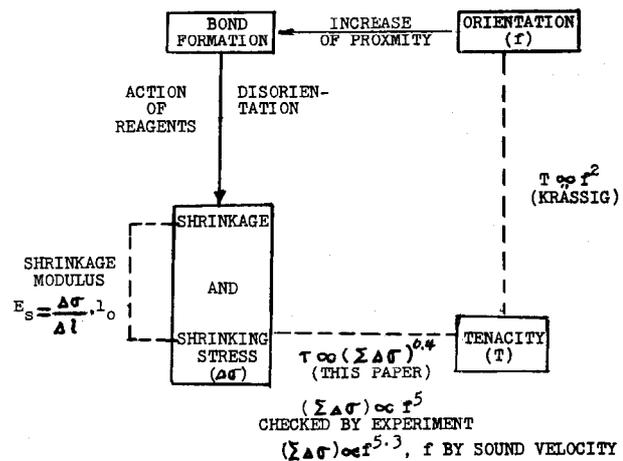


Fig. 13: Schematic representation of the relation between structure and mechanical properties

References

1) Howsmon, J.A., Sisson W.A; in Ott, Spurlin and Grafflin Cellulose and Cellulose Derivatives, Vol. I, pp. 246 - 255, Interscience, 1954

- 2) Marchessault, R. H., Howsmon, J. A.; *Text. Res. J.*, 27, 30 (1957)
- 3) Jackson, D. S., Sandig, A.; *Text. Res. J.*, 31, 421 (1961)
- 4) Vosters, H. L.; *Svensk Papperstidning*, 65, 65 (1962)
- 5) Battista, O. A., Sydney Coppick, Howsmon, J. A., Morehead, F. F., Sisson, Wayne, A.; *Ind. Eng. Chem.*, 48, 333 (1956)
- 6) Masao Hida; *Sei-i Gakkaishi, J. Soc. Text. Cellul. Ind. Japan*, 12, 10 (1956)
- 7) Osakazu Nakaso, Shunichi Yamada and Nobuhiko Migita; *J. Soc. Text. Cellul. Ind., Sei-i Gakkaishi*, 14, 395 (1958)
- 8) Tsien (Qian), P. C., Wang, Q. R., Wu, Z. Q.; *Polymer Communications (China)*, 5, 131 (1963)
- 9) Saito, G.; *Cellulosechemie*, 18, 106 (1940)
- 10) Qian, Baojun; Tian, Hongjiang; Yang, Bingyu and Wu, Zongquan; *J. Eng. for Ind.*, 105, 88 (1983)
- 11) Qian, Baojun; *Poly. Communications, China*, No.5, 201 (1979)
- 12) Wunderlich, B. and Grebowicz; *Advances in Polymer Science*, 60, 1 (1983)
- 13) Krässig, H., Kitchen, W.; *J. Poly. Sci.*, 51, 123 (1961)

## Diskussion

**Herlinger:** We have to thank Professor Qian for his excellent presentation. He also proofed his long experience as a high school teacher with very precise definitions and his work as a scientist by precisely outlaying experiments and drawing critical conclusions from results. His presentation gave an overall view of stress behaviour, orientation and many other factors which can describe the situation in a fiber.

**Rebenfeld:** I want to thank you very much for your elegant summary of your views of the structure of fibers, the correlation between three-dimensional order or supermolecular order and physical properties. I am surprised that you see such an excellent correlation between tenacities and final breaking strength of these fibers. We frequently think of fiber strength as being determined, as an extrem valued property, by some weak link theory, by some weak spots along the fiber specimen. You are talking about the structural characterizations dealing with the average organization of chains and fibrils and the overall order of these chains.

I would not have been surprised if you saw such excellent correlation with other visco-elastic properties, like the modulus or the extensibility or some other characteristics which are not so much dependent on weak spots, described by the weak link theory.

Your correlations are excellent. They seem that way. I just want to rise this as a matter for discussion if you want to make some comments on it.

**Qian:** Professor Li has pointed out several times that he is of the opinion that the break of fibers is due to the break of macromolecular chains rather than slipping. What I correlate is actually the strength to orientation, nothing else. Stress is related to the orientation of the fiber, whether crystalline orientation or macromolecular orientation, or even internal stress in the fiber. This is caused by the tension during formation of the fiber. All this contributes to orientation. So it will not be a great surprise if the tenacity is related to the shrinking stress. Of course there may be weak points too or some other causes which effect rupture.

**Krässig:** I like to add something to your comments on the relations between structure parameters and mechanical properties. The effect of one structure characteristic, such

as the degree of orientation on tenacity or other mechanical properties can only be assessed in a series of fiber samples agreeing in all other structure parameters pertinent for the property under discussion. That means that you have to take into consideration also the average molecular weight of the polymer forming the fiber, the average DP-length of the crystallites constituting the elementary fibrils, and the perfection of order, i.e. the lateral size of the crystallites. Our finding that the conditioned tenacity is related to the second power of the orientation factor  $f_r$  is only valid under consideration of all these other structure factors. The same applies to considerations about the wet tenacity. Considering the influence of all other factors the relative lowering of the conditioned tenacity on wetting for a given fiber sample can be in good approximation expressed by the factor  $f_r^{0.5}$ .

When you are looking at fiber samples from different spinning processes or sources and you try to relate mechanical properties to the X-ray or otherwise determined orientation factors, not taking into account the influence of the other molecular or structural parameters, I am not astonished that you find no agreement with our finding and that you conclude that other factors have to be involved.

**Qian:** I have noticed that Professor Krässig's considerations are quite deep.

**Lenz:** In my opinion the tenacity is a statistical value and it is only valid if you make very many single measurements to eliminate the influence of the weak spots. How many single measurements of tenacity did you make for each point on the curve? We think we know how many experiments one must make to get a valid value of this magnitude.

**Qian:** We only conducted these tests according to the normal testing methods, what means not very many.

**Lenz:** But these may not be enough.

**Qian:** Values for the tenacity you can find in the literature and these were not different from the values which I presented. We measured the tenacity ourselves but compared it with the values found in literature.

**Li:** For a lot of fibers the tenacity was confirmed ten times.

**Herlinger:** In this media the swelling in the lateral direction is much stronger than in the length direction. How do you consider the lateral order?

**Qian:** I have taken this from a Japanese work. He only measured the diameter and not the length. Later I have made some experiments quite similar to that and I have found that there is a change of length, especially if the fiber is immersed in a liquid of decreasing temperature. Cellulose when swollen liberates heat so this will depress swelling. You can reverse this procedure. By decreasing the temperature, you can increase the swelling but the percentage is not very high. I am just thinking of using this property to get a reversed lateral order distribution by decreasing the temperature. Due to the high modulus of cellulose, even the last change is small. The stress maybe quite high because the fiber is held at a constant length. Even though the length change is small due to the high modulus, the stress change will be very high – so you can easily measure it.

**Herlinger:** If you measure stress the structure of your fiber changes during measurement: Do you have any compensation devices so that you measure at stress zero? What means to follow the movement of the fiber elements during the measurement. It will be much more complicated but such devices have been developed here.

**Qian:** This is actually a destructive testing. I just care about the regions which have not been attacked. I don't care about the ones, which have responded.

**Northolt:** I like to make a comment on the fact that the rupture of fibers is correlated to chain rupture. I am familiar with the work of Dubolsky, Irin and Kolomann, who proposed a slipping mechanism and showed some very

nice results in which they calculated and measured the energy of activation in polyamid. This is quite a different view from what you proposed for chain rupture. What is your opinion of that, since we don't see much work on it at the present time.

**Qian:** I mentioned before even Professor Li and I are here of different opinion. His opinion is, that rupture is due to the rupture of macromolecular chains, no slipping. He proposed that the idea of slipping should be abandoned. Later on I overcame the obstacle by saying: strength is always related to orientation. This is a common principle.

**Herlinger:** I think we have to consider here both reactions of the fiber. Just in the last 10% of the elongation the number of radicals in a fiber increases very sharply. So you measure in polyamid the spin concentration; just before breaking it is  $10^{16}$  spins/cm<sup>3</sup>, which is very high. I don't know what the situation is in cellulose fibers, as there the radicals are much more stable one should detect them during the stretching experiments.

**Rebenfeld:** I just want to make an explanation of my earlier comments and clarify them. When I spoke of weak link theory and weak link processes, that determine the strength of fibers, I was not referring to molecular weak link, I was not referring to the breakage of cellulose chains. I was referring to macroscopic overall weak spots in fibers which control, in my view, the ultimate strength of fibers, according to a crack-propagation to a theory. I do believe that the viscoelastic characteristics of crystalline oriented fibrous material are determined by underlying viscoelastic processes such as those described by Irin and Dubolsky etc. The weak link I was referring to, has nothing to do with the weak link of the polymer-chain, like the breakage of chemical bonds. This is why I still feel that better correlations and more instructive information can be obtained by correlating order, accessibility and all of these structural characteristics with viscoelastic, mechanical properties rather than tenacity. We should be looking more at modulus and characteristics that are not determined by macroscopic weak points or macroscopic crack propagation which determines strength.

### Inserentenverzeichnis

	Seite
Austria Faserwerke Ges.m.b.H., A-4860 Lenzing .....	64
W. Höhnel KG, Korrosionsschutz, A-4021 Linz .....	39
Lenzing AG, A-4860 Lenzing	
lenzingplastic (Beihefter) .....	104/105
Lenzing-Modal .....	6
Mayreder, Kraus & Co., Baugesellschaft m. b. H. A-4021 Linz .....	17
Dr. Dietrich Steinkopffverlag, D-6100 Darmstadt .....	79
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, D-4150 Krefeld .....	31
Glas-Triebel KG, D-6800 Mannheim .....	95

*Wir laden nur jene Firmen ein, in dieser Hauszeitschrift zu inserieren,  
die wir auf Grund jahrelanger Zusammenarbeit mit unserem Unternehmen unseren  
Freunden und Lesern gewissenhaft weiterempfehlen können.*

**DIE REDAKTION**