

# INHALTSVERZEICHNIS

Man-Made Fibres in a Changing World G. A. Campbell, Courtaulds plc, UK	7
Trends in the Asian Viscose Staple Fiber Market R. Goyal, C. Barker, P. T. South Pacific Viscose, Indonesia	10
Present Status and Future Trends of Viscose Rayon Staple Fibers Z. Makita, Toho Rayon Co., Ltd., Japan	13
The Development of the Viscose Industry from the Indian Perspective G. S. Keshavamurthy, S/V Industries Ltd., India	18
Current Status und Future Trends of China's Viscose Fiber Industry Yuan Zhi Guang, National Textile Council, China	21
Global and Regional Development in Viscose Staple Fibers M. Dodd, Lenzing AG, Austria	23
Clean Production of Rayon – an Eco-Inventory J. Schmidtbauer, Lenzing AG, Austria	27
Technology and its Development in the Viscose Industry R. F. Duveen, Ing. A. Maurer S.A., Switzerland	33
Status of Electron Processing Technology for the Viscose Industry S. Rajagopal, Terry Stepanik, AECL, Canada	37
Spinnbadaufbereitung und Wärmerückgewinnung in Viskosefaserbetrieben S. Ebner, Ebner & Co KG, Germany	42
Sulphur Recycle by the WSA Suphuric Acid Recovery Process J. C. Laursen, Haldor Topsoe A/S, Denmark	46
High Purity Filtration as Means for Closed Cycles Production P. Müller, Dr. M. Dr. Müller AG, Switzerland	49
DCS and Improved Process Control in Viscose Fiber Production A. D. Martin, Courtaulds Fiber Inc., USA	54
Online Application of FIA – one Step further into the Future of Process Control T. Baldinger, C. Unterberger, Lenzing AG, Austria	57
Reflections on the Economic Efficiency of Automatic Bale Packing Systems H. Hirschek, Autefa Maschinenfabrik GmbH, Germany	59
Optimierung von Dünnschichten für fadenkontaktierende Maschinenelemente Thomas Gries, Zimmer AG, Germany	63
The AQUAJET Spunlace System – A New Development for Spunlace Products U. Münstermann, Fleissner GmbH & Co. KG, Germany	66
Technische und kommerzielle Erfahrungen mit Modal Micro Reinhard Kampl, Friedrich Rührnößl, Lenzing AG, Austria	71

N-Methylmorpholinoxid (NMMO) – Die Entwicklung eines Lösemittels zur industriellen Produktion von Zellulosefasern H. H. Humbert, M. Walker, R. L. Zimmermann, G. P. Whitcomb, Huntsman Corp. UK, USA, Deutschland	76
Direct Soluble Cellulose of Celsol – Properties and Behaviour H. Struszczyk, H. Schleicher, Fraunhofer Inst., Germany D. Ciecńska, Inst. of Chemical Fibres, Poland	81
Specific Nature of Intermolecular Interaction between Cellulose and Organic Solvents N. P. Novosyolov, E. Taeger, TITK, Germany, V.M. Tretyak, A.V. Bandura, E.S. Sashina, E.V. Sinelnikov, V.A. Khanin, State University, Russia	84
Lyocell – The Cellulosic Fibre Chameleon Markus Eibl, Dieter Eichinger, Christoph Lotz, Lenzing AG, Austria	89
Lenzinger Lyocell-Technologie Wilhelm Feilmair, Lenzing AG, Austria	92
Ökobilanz von Lenzing Lyocell Markus Eibl, Bruno Mangeng, Sebastian Alber, Lenzing AG, Austria	95
Ergebnisse der Verarbeitung von TCF-Zellstoff im Viskose- und im Alceru-Prozeß Reinhard Maron, TITK, Heinz Hampke, Holger Gunkel, Schwarza Faser GmbH, Germany	98
Die Naßscheuerbeständigkeit cellulosischer Gewebe als Ausdruck der Fibrillierneigung der Faser K.-P. Mieck, M. Nicolai, A. Nechwatal, TITK, Deutschland	103
Die Strangveredelung von Lyocell – aktueller Stand der Praxis R. Breier, Textilchemie Dr. Petry GmbH, Deutschland	108
Vernetzung von Lenzing Lyocell Markus Eibl, Lenzing AG, Austria	112
Verfahren zur Herstellung von Celluloseblasfolien P. Weigel, Dr. H.-P. Fink, Fraunhofer Institut, Deutschland	115
Struktur – Eigenschaftsbeziehungen von Blasfolien aus Cellulose H.-P. Fink, P. Weigel und A. Bohn, Fraunhofer Institut, Deutschland	119
Eigenschaftsänderungen im Alceru-Faden durch Zweitpolymere Eberhard Taeger, Klaus Berghof, Reinhard Maron, Frank Muster, Christoph Michels, Dieter Vorbach, TITK, Deutschland	126

# MAN-MADE FIBRES IN A CHANGING WORLD

G. A. Campbell, Courtaulds plc, UK

## Introduction

Confucius had an expression which said: "The only thing that is certain is that things will change". No doubt, throughout history, people have felt that they were living in changing times.

A predecessor of mine in Courtaulds in 1904 no doubt thought that he was making the biggest breakthrough in textile history when Courtaulds bought the British patents for the first man-made fibre in the world. It is worth recalling that 1996 is the 100<sup>th</sup> anniversary of the patent registered by Cross & Bevan for the production of viscose rayon.

Nine years later in Coventry, UK, the first commercial man-made fibre appeared. It was made so by the determination, the courage, and probably the pig-headedness of Henry Tetley. I hope some of the more desirable virtues have passed down the generation of chief executives at Courtaulds. Perhaps even all of them have.

No doubt Carrothers at DuPont found the same thing in 1940 when his discovery of the polyamide polymer led to the manufacture of nylon. And we saw it again at English Calico Printers with the development of polyester fibre. Each of these fibres represented a technical breakthrough, and indeed all of them have changed the world in which we live. However, it is sobering to recall that it was the mid-1960's, ie sixty years after the invention or the commercialisation of the first man-made fibre, that its successors, cumulatively, that is polyester, plus nylon, plus acrylic, only just exceeded the output of viscose fibre.

In this "fast-changing" world of the fibre industry it was ninety years after the first patent for viscose fibre that an alternative process was developed for manufacturing cellulosic man-made fibres.

Perhaps we should give thanks that we operate in such a slow moving and slow changing environment. I often wonder how fibre manufacturers would fare in the electronic goods business. I recall some years ago that, at a presentation from a man who worked for Hewlett Packard, he said that their planning process was built around a 30% reduction in selling prices each year. I also remember at a presentation on innovation by Mr. Harito, the venerable president of Sony, explained that their average product life cycle was nine months. Ladies and gentlemen we do live in changing times, but our times change much more slowly than the outside world.

## Overall Outlook

We need to recognise, however, in our slowly changing world, that the world in which we live and operate is changing at a much faster pace. Globalisation is becoming as much an over-used expression as changing times, but if one looks around one sees that trade is genuinely global in all fields.

The speed with which communications are changing, and the phenomenal development of the internet, are examples to us all. Many of the older of us stare in wonderment at our children surfing the net. (In my own particular case, paddling would

perhaps be a more accurate description.) The potential for such means of communication truly will revolutionise the world, and it is difficult to predict what the world will be like in 2006. In 2006, Bill Gates, founder of Microsoft, will be 50. I wonder if the Dornbirn delegates may even be able to remember him at that point in time? The Dornbirn conference, which I am sure will live on under that name, may not even exist. We may well be sitting in our offices, or more likely our homes, attending the Dornbirn Conference in virtual reality.

In the year 2006, if European politicians are to be believed, the Euro currency will be in its seventh year. It is possible, of course, that we will have been through the Euro and will be back to a confederation of independent states; states which will have their own historic cultures, boundaries, currencies, etc. These are the sorts of changes which could happen over the next ten years.

## Fibre Business

More relevant to the fibre industry is the changing nature of our customer base. Customers are no longer national, or even regional, but operate in all countries in the world. A fibre made in Europe may be spun in Turkey, woven in China, made-up in Sri Lanka, and finished in the United States. I remember a short while ago talking to a yarn spinner in Shanghai. He was complaining about the excessive cost of labour in Shanghai and was planning to move his factory 2,000 miles away to the Chinese hinterland. With such rapidly changing customers, both in nature and in geography, how can a fibre industry which is capital intensive, make its decisions as to what and where it should locate in the different regions of the world? Conventional wisdom says that you should locate your manufacturing facilities close to your customers, but if customers are moving out of Shanghai to lower wage cost countries, how does one follow this principle? Perhaps it is time to challenge conventional wisdom and to re-assess a number of these issues.

Let me very crudely divide the customer base of a fibres' business into two broad headings – the textile industry and the industrial uses. I understand that, by making such broad distinctions, I lose a lot of the detail of how one actually manages these particular markets. But it is the principle behind it that I am interested in.

## The Textile Industry

The textile market is characterised by fast changing fashion. It is also characterised by locations in low wage cost countries. Hence the inexorable move towards Asia. But it may not be Asia in the future. It may be South America, or it may be Africa. And there are characteristics which question whether low cost wages are the only issue for textiles.

The managing director of Marks and Spencer's textile operations told me twelve months ago that 20% of the cost of a garment was in write-downs of inventory for quality reasons, for service reasons, or for fashion changes. Reducing the length of the textile chain has a direct impact on the cost of these write-downs. The issue for the fibres' producer is how to im-

prove his service, his speed of response, and his flexibility in order to tackle these sorts of costs.

With changes of technology, it is possible to think differently on how these challenges are met. Perhaps the physical location of your manufacturing facilities is less important than the technology which meets these service criteria, and that access to speedy and efficient despatch is more important than location relative to our customers. Alternatively, advancing technology can lead to a re-think on issues such as scale.

Traditional thinking favours the large scale fibre plant. However, we have seen many examples of custom-built small units which can be located strategically and operate on low overheads. This is an alternative which the fibre producer has to consider. Those of you who are in the cellulosic fibre business will be knowledgeable about cellulose and its importance in the cost structure of cellulosic fibre. Those with direct experience of pulp mills will know that there is only one factor which is important in a cost efficient pulp mill: the location of the mill relative to its raw material source. Pulp can be shipped very efficiently to a customer, but timber is a very expensive and awkward commodity to move.

There is the famous case of Dr. Ludwig's idea to build a pulp mill on a raft. The raft would then be floated down the Amazon and the timber would be cut adjacent to the pulp mill. When all the timber had been felled, the pulp mill would be moved to a new location. This, I thought, was an apocryphal story, until I sat next to a man at dinner a couple of years ago who was actually running this pulp mill floating on a raft in the Amazon. The true vision of Ludwig of moving the mill did not come to fruition for a variety of reasons, including the unfriendly natives operating in the area, but the mill itself stands on a raft in the Amazon. The raft is anchored firmly in one location. The trees are still very close, but the forest is now managed and re-planted so as to give a regular supply of timber without the mill having to be moved. I am not suggesting that we build fibre plants on rafts, but I merely use it as an example of creative thinking, and the opportunity perhaps of building small units which can be moved when our fibre customers move their locations.

The environment also offers challenges to fibre producers. Many of these challenges are opportunities. The textile chain has a number of impacts on the environment, and many of those impacts favour a stronger move towards man-made fibres. They also offer the opportunity of thinking creatively on how the pressures to improve environmental conformance might be handled. One can think, for example, of the pollution effects seen in many third world countries caused by the dyeing process. Fibres produced efficiently and flexibly in the coloured form offer a better way of treating dye-stuff pollution than a myriad of small dye-houses. It is these sorts of changes in the textile environment to which we have to respond.

## Industrial Application

If I move now to industrial products, they have a reputation for being more stable, of higher differentiation, of speed – in fibres. An extreme example of this would be in aerospace composites – a theme of this conference. However, if we think about the aerospace industry, one begins to see trends which have already occurred in textiles. The 777 body shells are made in China, the wing tips are made in Australia, the wings

themselves are made in St Louis, and almost the only thing that occurs in the Boeing Headquarters in Seattle is the assembly of the plane. Where Boeing, of course, have been very careful and very sensible is to have maintained the design in Seattle, and this represents one of the West's great advantages in terms of competing are intellectual property. However, the West should be warned that intellectual property is a very precious thing derives from educational standards in which we have historically been superior. If you see the education today in Japan, in Korea, in China, and in India, one questions whether that intellectual advantage can be sustained.

## World Economy

The developed world must understand and accept an equalising of standards of living. In the past such equalisation has been the cause of wars. The economic wars which are currently being fought are more civilised, but can be equally dangerous. CIRFS has, for many years, argued for a liberalisation of trade, but a condition of that should be an equalisation of trading conditions. Europe has the lowest tariff protection of any region in man-made fibres. It is an essential quid pro quo of trade liberalisation, and particularly of the current move to reduce or eliminate quotas on sensitive textile products, that tariff barriers should be equalised. The changes brought about by the Uruguay Round, and particularly if this is now re-visited, are an added threat to our industry. We do not, however, need the long term trend to be accelerated by the premature removal of these quotas. CIRFS is currently working with Euratex to argue the case for the Uruguay Round being honoured in detail and not modified in isolation to the detriment of our customers and ourselves.

On a more positive note, the sensible use by ourselves, and particularly by our customers, of Eastern Europe, and in the case of America, NAFTA, offers opportunities for reversing the long term trend towards manufacturing in Asia. This again, however, requires more creative thinking on how the opportunities can be used.

What has happened more recently? In 1995 Western Europe man-made fibre production was over 3.5million tonnes and the second highest year ever. If we include Eastern Europe, the former Soviet Union and Turkey, the output increases to 4.5million tonnes or 20% of the world man-made fibre production. The first half of 1995 was extremely strong, and the second half collapsed, largely as a consequence of rapidly escalating raw material costs – some by 200% in nine months. That collapse continued into 1996, and it is only now, in the latter third of 1996, that some tentative signs of recovery can be recognised. What was the cause of this massive increase in raw material costs which also, incidentally, affected products other than fibres?

There were obviously a number of factors, but I would just like to highlight one which is the increasing influence of China. As the Chinese GNP grows, it becomes a significant mover in the world economy. This is inevitable given the size of the nation, but is doubled and re-doubled by the fact that economic decisions in China are still taken by a few individuals. Until China takes the inevitable step of decentralising its economy, and moving to a more market-led structure, it will continue to have the ability to influence world economies, not always in a helpful way. Thus, in the first half of 1995, China's imports were increasing and, on their enormous base of GNP, started to



create artificial shortages which became artificial oversupplies by the end of 1995 as all the world had to address the issue of growing inventories. So in this changing world, the economy of China becomes a major factor.

Returning, however, to the impact of the rapidly changing raw material base, I would repeat what I said in May at the CIRFS Conference, that the suppliers of raw materials are part of the textile change, and the textile chain cannot survive the sort of dislocations that we saw in 1995. A more balanced stance has to be taken by each stage of the chain if we are not to do irreparable damage to our overall business. I see that the futures market in wood pulp, that is being proposed in both Sweden and Finland, is an acknowledgement by suppliers of that particular raw material, that we should avoid a repeat of the 1995 position.

## Outlook

Where does this leave the Western Hemisphere fibre producers as we enter the twentyfirst century? The movement in the balance of trade towards Asia and other low cost countries seems to be inevitable. Equally inevitable seems the low growth of Western European economies as they are hampered by excessive government expenditure and tightening controls to conform to the requirements of economic convergence for the single currency. Government expenditure in Western Europe is

75% of GNP, and this compares with 33% in the United States and Japan, and a tiny fraction in the tiger economies of South East Asia.

However, we, as fibre producers, cannot sit back and accept the inevitability of a decline in business. The issue is about competitiveness and how we compete. Innovation, service throughout the textile chain, new products, different processes, flexibility, are all words that describe the response that we must make. We have to discharge convention and the static thinking which condemns mature industries. I have seen number of businesses that could be classified as mature or declining in my career in Courtaulds which have been revolutionised by radical and determined management. People who are not prepared to accept that they run mature businesses. There are no such things as mature businesses, there are only mature managers.

We may, of course, have to be prepared to locate our businesses so that the balance is more heavily weighted in favour of Asia, but this should not be taken as an issue of defeat for Western Europe; largely it should be seen as a way of capitalising our intellectual and technical heritage.

However, with the right thinking and the right creativity, and the right imagination, then there is no reason why we should not have a flourishing and successful fibre industry in Western Europe.

# AN ANALYSIS OF THE TRENDS IN THE ASIAN VISCOSE STAPLE FIBER MARKET

R. Goyai and C. Barker, P.T. South Pacific Viscose, Indonesia

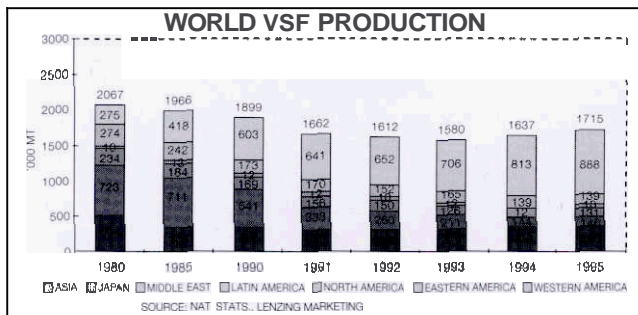
## 1.0 Introduction

Viscose staple fiber consumption has been growing at a steady pace over the past decade. Consumption growth in Asia has grown the fastest as more textile production capacities are shifted from Europe and North America. The following analysis reveals that the rapid growth of viscose fiber production in Asia is the same as the growth in mill consumption, thus keeping the demand and supply in balance.

In the past five years, Asian countries like China, Indonesia and India have become not only the dominant producers of viscose fibers but also dominate the exports of viscose yarns and fabrics. While production and mill consumption are in balance, Asia is a major exporter of viscose yarns and fabrics. As this export growth continues, Asian textile companies will increase their demands for finer denier and higher tenacity viscose fibers. With these fibers they will be able to run their increasingly new equipment at higher speeds and achieve yarn values close to those produced in Europe.

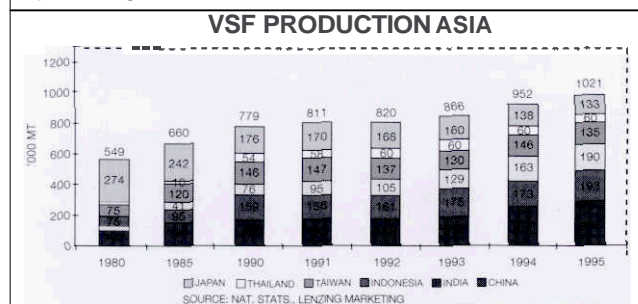
## 2.0 Global Viscose Fiber Production

The annual global production of viscose staple fibers has declined from an estimated 1.9 million MT in 1990 to around 1.7 million MT in 1995. This decline is due to the drastic reduction of capacities in Eastern Europe. The viscose staple fiber production in Eastern Europe declined from 541,000 MT in 1990 to an estimated 146,000 MT in 1995. This drastic reduction was most likely a result of a correction of the VSF capacities from the planned economies to a balanced level after the economic changes which took place in the early 1990's.



Fig

Eliminating the Eastern Europe capacities from the world total shows that VSF production in the rest of the world has grown on average by about 2.9% from 1.36 mio. MT in 1990 to about 1.57 mio. MT in 1995. This indicates that the growth of viscose staple fiber consumption is almost double the world population growth rate which is around 1.7%.



Fig

in the period from 1980 to 1995, the Asian share (excluding Japan) of global VSF production grew by 400% from 13% to 52%. In the same period, the market share of all other areas decreased: Eastern Europe from 35% to 9%, Western Europe from 24% to 21%, Japan from 13% to 8% and North America from 11% to 8%.

This is a direct reflection of the rapid shift of textile production from the developed countries to the low-cost in Asia. This shift should continue as textile consumption in Asia begins to grow in line with the rapid economic growth in the countries with large populations like China and India

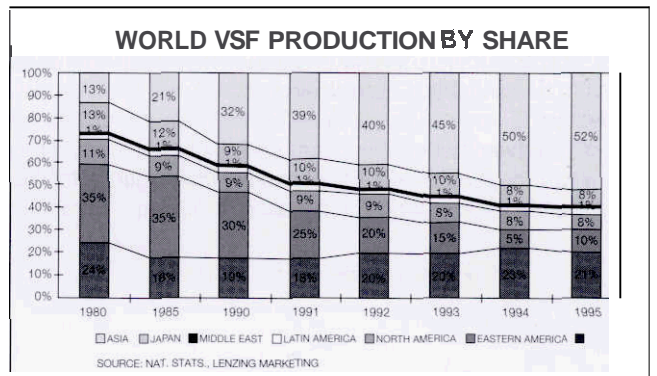


Fig.

## 3.0 Viscose Fiber Production in Asia

Over the past five years, Asian production has grown on average at 5.6% p.a. which is almost twice the world average. Asian production grew from 779,000 MT in 1990 to an estimated 1,021,000 MT in 1995 becoming the largest VSF producing region in the world. The present expansions in VSF production capacities in Asia will ensure that this rising trend continues.

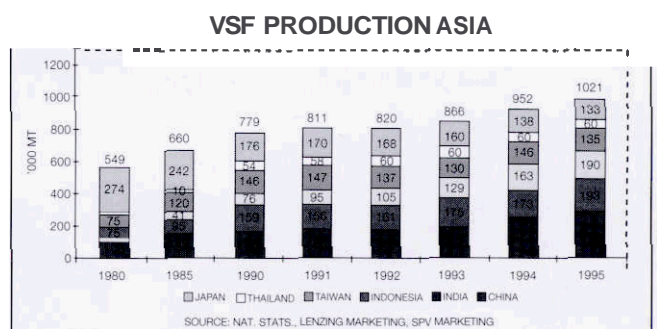


Fig. 4

The viscose staple fiber production is also shifting within Asia from Japan to other countries. The market share of Japan dropped from 50% in 1980 to 13% in 1995 while Indonesia has grown the fastest from 0% to 19%, thus pulling even with India in second place after China. A further expansion of 36,000 MT in Indonesia at the end of 1996 at SPV will continue to add to Indonesia's growth and market share.

**VSF PRODUCTION ASIA BY SHARE**

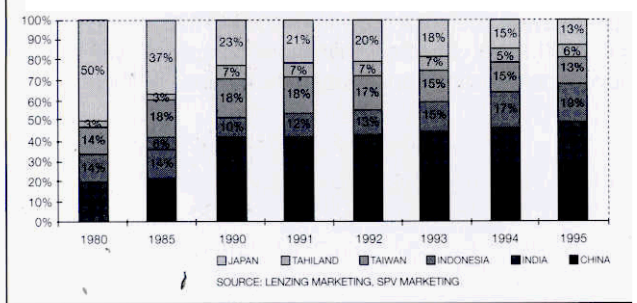


Fig.

**WORLD SPINNING CAPACITY (1994)**

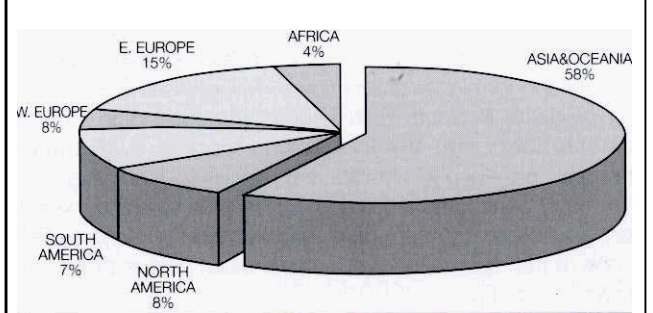


Fig.

**4.0 Viscose Fiber Mill Consumption**

The VSF mill consumption in Asia has grown on average by 5.6% p.a. from 1990 to 1995. In 1995, the mill consumption was about 1,015,000 MT which very closely matches the estimated production of 1,021,000 MT, making Asia a very balanced market.

The mill consumption in 1995 was dominated by China with 335,000 MT, followed by India (210,000 MT) and Indonesia (176,000 MT). During the past five years, the mill consumption in Indonesia grew the fastest at 15% p.a., while China grew at 9.5% and India 5.7% p.a. In Japan, the consumption declined on average by 7.4% p.a. during the same period,

**VSF MILL CONSUMPTION ASIA**

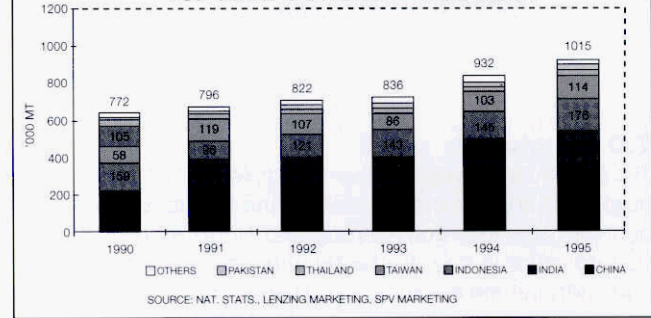


Fig. 6

Asia's dominance in VSF consumption is directly linked to its clear leadership of installed spinning capacity. With 123 mio. installed spindles in 1994, Asia's capacity was more than 3.5 times larger than the next largest region, Eastern Europe.

**SPINNING CAPACITIES (1994)**

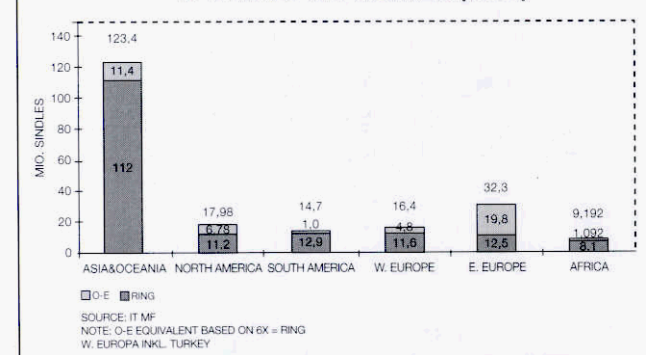


Fig.

Asia's share of viscose staple production in 1994 of 58% directly correlates to its share of installed spinning capacity of 58%. This once again reflects the good balance between viscose staple fiber production and mill consumption in Asia.

**5.0 Viscose Fiber Textile Products**

In terms of down stream products like yarns and spun fabrics, the supply and demand balance in Asia is no longer present. Asia has become the world's leading exporter of viscose yarns and fabrics

In 1994 over 50% of Asian yarn exports were made to destinations outside Asia, mostly to Europe. During the period between 1990 and 1992 the exports of viscose yarns from Taiwan declined by over 50%. Indonesia, on the other hand, has expanded its exports by an average of 32% from 5,900 MT in 1990 to 18,000 MT in 1994. According to the latest statistics, this trend continued into 1995 with total VSF yarn exports of 26,500 MT.

**VISCOSE YARN EXPORTS (MAJOR ASIAN EXPORTERS)**

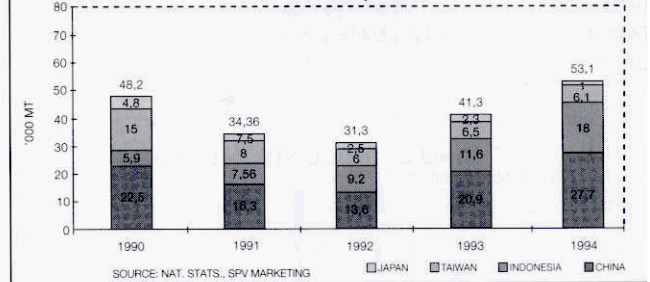


Fig. 7

In spun viscose fabric trade, Asia plays an even more dominant role. Exports from Asia's major viscose fabric exporters, China, Indonesia and Japan have grown at a rate of over 30% from 1990 to 1994. With an estimated export volume of 187,000 MT of mostly greige fabrics in 1994, China's share of exports was a dominating 83%. Indonesia was the second largest with 27,000 MT followed by Japan with 12,000 MT

In both greige and finished form, an estimated 85% of viscose spun fabrics are exported outside Asia. In 1994, approximately 116,000 MT of China's exports went to Korea (63,000 MT) and Hong Kong (53,000 MT). In both countries, over 95% of these fabrics were dyed or printed and re-exported again.

**SPUN VSF FABRIC EXPORT (MAJOR ASIAN EXPORTERS)**

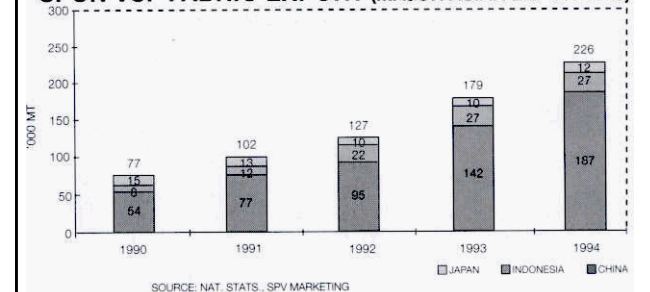


Fig.



## 6.0 Asia's Demand for Higher Quality Viscose Fibers

As Asia continues to expand its viscose fiber textile industry, the demand for higher quality fibers will increase. SPV was the first producer in South East Asia to introduce High Tenacity viscose fibers into the Indonesian market. With denier, strength and elongation properties similar to the fibers most commonly consumed in Europe, companies spinning these fibers are able to compete on the world market. This is certainly one of the main reasons why Indonesian yarn exports have grown so rapidly

The demand for fine denier, 1.3 dtex, and high tenacity viscose fiber will definitely increase in Asia. It is estimated that the share of these fibers will grow from 8% in 1990 to 24% by the year 2000. This will mean that more companies will have to convert their existing capacities to these types of fibers.

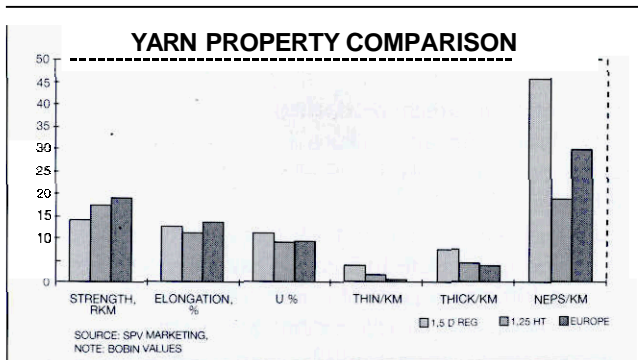


Fig. 1

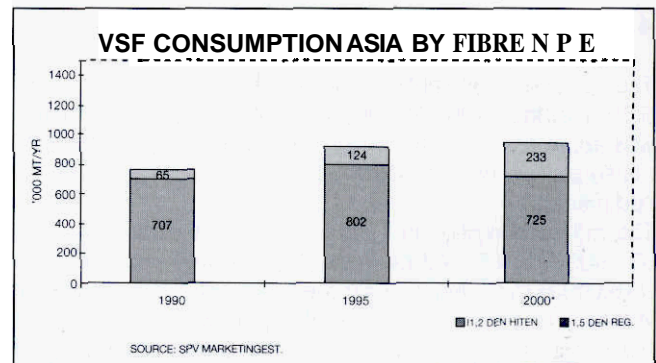
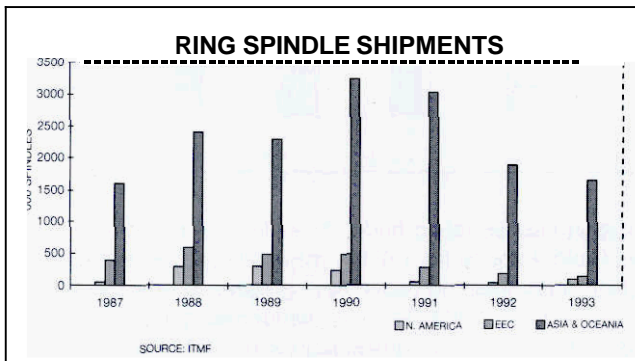


Fig. 13

The large numbers of new spindles shipped to Asia in the past five years will also increase the demand for higher quality fibers. Today's modern spinning equipment requires fibers of higher tenacity and consistency in order to achieve maximum production.



## 7.0 Conclusion

The growth of the viscose fiber textile market in Asia has been quite rapid and is mostly a result of the transfer of textile production capacities from Europe and North America to low-cost countries in Asia. So far, the production growth has kept pace with the mill consumption, making Asia a very balanced market today. In downstream products, China and Indonesia dominate the yarn and fabric exports from Asia, with the majority of the products going to Europe. As this trend continues, Asian viscose fiber producers will need to produce an increased quantity of fine-denier and higher tenacity fibers in order to meet the changing demands of the downstream textile companies.

# PRESENT STATUS AND FUTURE TRENDS OF VISCOSE RAYON STAPLE FIBERS IN JAPAN

Zenji Makita, Technology Division Toho Rayon Co., Ltd. Tokyo, Japan

## 1. INTRODUCTION

Viscose rayon staple fibers in Japan which were industrialized around 1930's are still important materials for textile and industrial application despite the decrease of market share. In special, recently, this fiber revived its importance again due to the improvements made to its properties, such as amenity, dyeability and biodegradability which is helpful to the environment of the earth. Therefore, the new and special viscose rayon staple fibers have been developed and used in the new market, such as non-woven fabrics and apparel.

In this papers, the present status and future trend of viscose rayon staple fibers in Japan on production, overseas trade and application are reported. The new fibers and the new market developed by introducing products of Toho Rayon Co., Ltd. are also discussed.

## 2. PRESENT STATUS

### 2.1 Production

In Fig.1, the changes of the volume of production during the period from 1930 to 1995 are shown. As shown in Fig.1, the production volume reached around 150 thousand metric ton/year before World War II. The industry of viscose rayon staple fibers was significantly damaged by World War II. After World War II, the volume of production recovered tremendously. However, the sharp growth of production volume stopped in 1957 and was followed by sharp drop from 1973 to 1995. In the meantime, in 1973, the volume of production reached about 380 thousand metric ton/year which was the record high volume. The major cause of these changes seems to be due to commercialization of synthetic fibers in early 1950's and the so called Nixon Shock in 1971 as shown in Fig.8.

TRENDS OF PRODUCTION QUANTITY

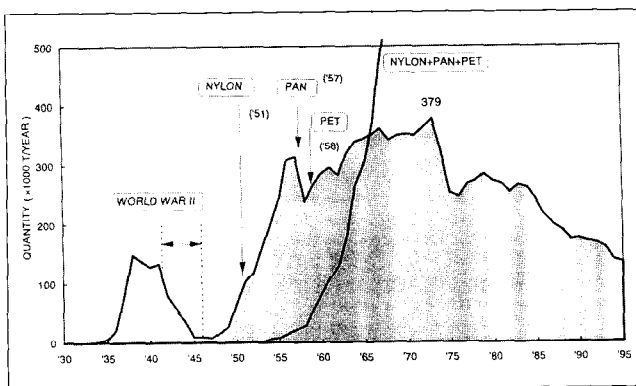


Fig. 1

In Fig.2, the relationships between the number of viscose rayon staple fibers producers and its capacity from 1940 to 1995 are shown. After World War II, producers increased gradually to 15 companies. However, it is apparent that the remarkable reduction of the number of producers and capacity has been continued since 1965. At present, 1996, the number of producers and capacity are 6 companies and 508 metric ton/day, respectively.

TRENDS OF CAPACITY & PRODUCERS

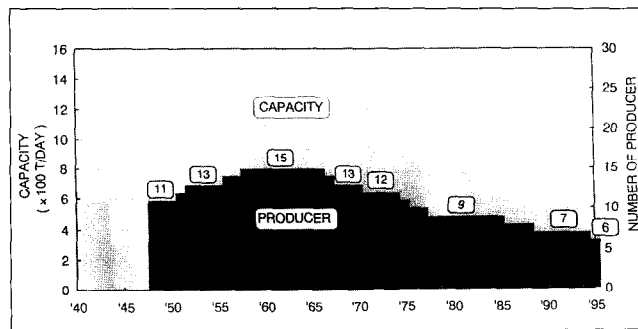


Fig. 2

The shut down years of different producers between 1960 and 1995 are illustrated in Fig.3.

2 companies had shut down in 1960's, 4 companies had shut down in 1970's, and in the late 1980's, 2 companies had shut down. Even recently, one company, Nissshinbo, stopped production of viscose rayon staple fibers. Also, it is noteworthy that Teijin and Toray which are the big synthetic fiber producers had shut down in the very early period, 1967 and 1975, respectively. It is now difficult to predict how many companies will and can continue production. But it is much interesting how many companies can survive in 2000.

HISTORY OF PRODUCERS

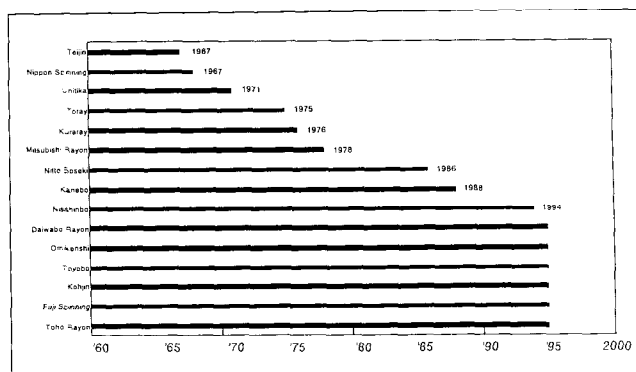


Fig. 3

In Table 1, the capacity, annual production quantity and capacity utilization of 6 remaining viscose rayon staple fibers producers are shown. As seen in Table 1, Toho Rayon Co., Ltd. has the biggest capacity in Japan. But the capacity utilization of 6 companies in 1995 is very low except Fuji Spinning. However, it should be noted that about half of Fuji Spinning's production is for polynosic. In Table 1, it indicates that now, Japanese viscose rayon staple producers are in a very severe situation.

**CAPACITY & PRODUCTION QUANTITY (1995)**

	Capacity (T/Day)	Production Quantity (x 1000 T/Year)	Capacity Utilization (%)
Toho Rayon	134	31.4	6.4
Fuji Spinning	95	33.3	9.6
Kohjin	86	33.3	9.6
Toyobo	50	10.7	5.9
Omikenshi	60	19.5	8.9
Daiwabo Rayon	83	19.4	6.4
Total	508	133.3	-

Table 1

The reason of such remarkable reduction of viscose rayon staple fibers production is discussed here again. In Fig.4, the change of the production quantity of man-made fibers and the production percentage of viscose rayon fibers to man-made fibers are illustrated. While the production quantity of man-made fibers is increasing, the percentage of viscose rayon fibers within the man-made fibers had significantly declined over the years till about 1984. Therefore, this Fig.4 suggests that one of the reason is the development of synthetic fibers as described just above. But, the recent reduction from around 1985 seems to be due to other reason.

**PERCENTAGE TO MAN-MADE FIBERS PRODUCTION**

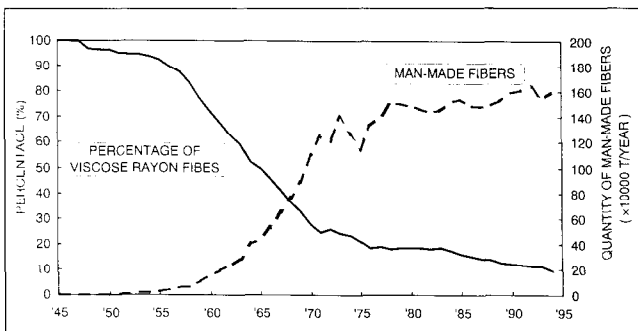


Fig. 4

In Fig.5, the changes of pulp price and viscose rayon sales price taking 1985 price as 100 are shown. One will predict that there exists notably so much price difference between pulp and viscose rayon sales that Japanese manufacturers can make profit. However, in fact, Japanese manufacturers became unable to make profit from around 1992. It is stated that this reduced profitability is due to the following causes. First, labour cost as well as other raw material cost except the pulp increased significantly. Second, the pulp price is also showing significant increase since the 1st quarter of 1994 as shown in Fig.5. Third, recently the imports of yarns and textiles at very competitive price are increasing. This import matters will be described in section 2.2.

**SALES & PULP PRICE**

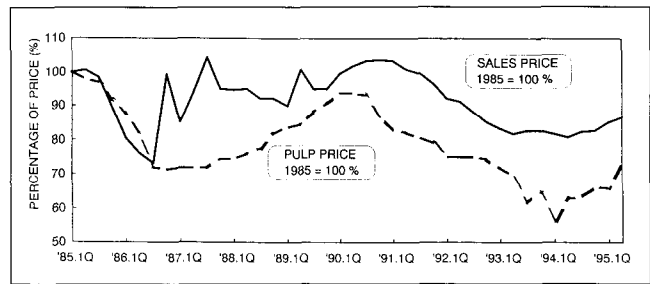


Fig. 5

**2.2 Overseas Trade**

In Fig.6, the changes of the domestic production volume, exported volume and export ratio of viscose rayon staple fibers are shown. Also, export ratio of viscose rayon materials including staple, spun yarn and woven fabrics is illustrated in Fig.6. Both export volume and export ratio of viscose rayon staple fibers decreased with decline of the production volume till 1989. However, after then, these values have slightly gone up again and the export volume and export ratio have kept around 30 thousand metric ton/year and around 30%, respectively. Also, the export ratios of viscose rayon materials have recovered near around 40%. This clearly indicates that Japanese rayon staple fiber industry can not survive without export.

**OVERSEAS TRADE : EXPORT (Staple)**

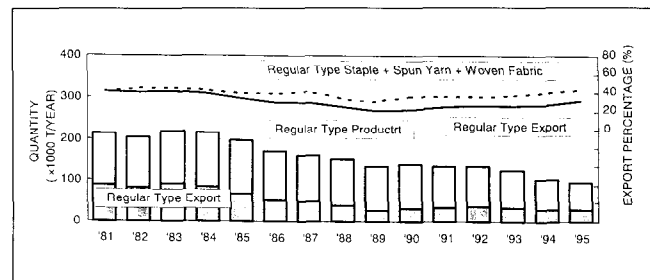


Fig. 6

In contrast, as shown in Fig.7, recently, the imported volume of viscose rayon materials including fibers, spun yarn and woven fabric had increased remarkably, especially since 1993, and approached to 21 thousand metric ton/year in 1995. Such overseas trade of viscose rayon staple materials has been affected mainly by the Yen/\$ currency and the growth of Asian countries.

**OVERSEAS TRADE : IMPORT**

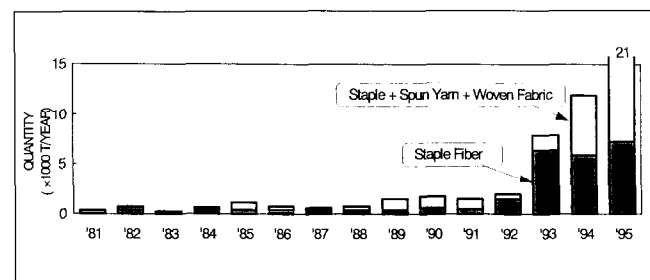


Fig. 7

In Fig.8 the changes of the currency, Yen/\$ with nine epoch-making affairs are shown. As shown in Fig.8, the currency, Yen/\$ had dramatically appreciated since 1971 and this year will approach around 100 Yen/\$ which is 3 times higher than that of 1975. Therefore, the export market price of Japanese viscose rayon staple materials has been much damaged.

**TRENDS OF PRODUCTION IN ASIA**

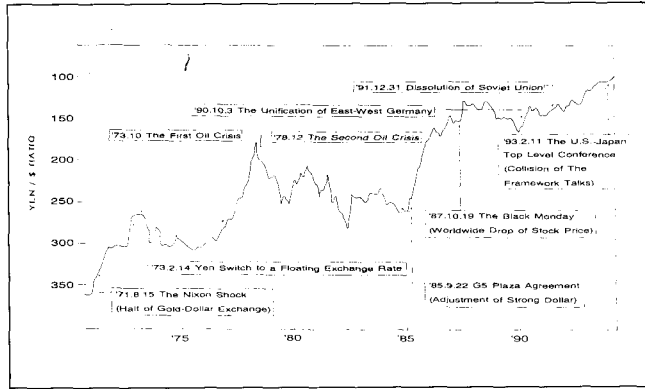


Fig. 8

The trends of viscose rayon staple fiber production volume in Asia are illustrated in Fig.9. The production volume of each country except Japan and it's total volume have increased steadily. Especially, the production volume of China, India and Indonesia has been remarkably increased. This indicates that Japanese rayon staple fibers lost its competitiveness against that of Asia and that Asia has significantly grown economically.

**YEN / \$ RATIO AND EPOCH-MAKING AFFAIRS**

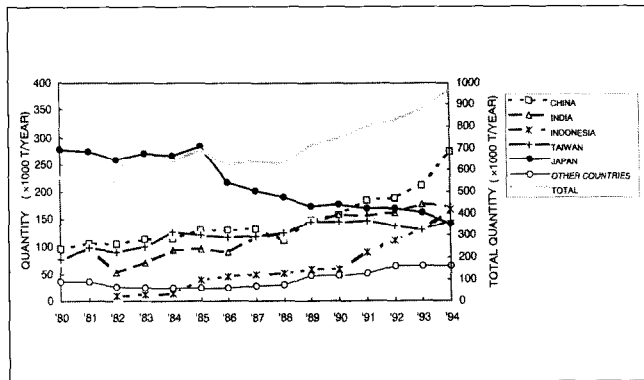


Fig. 9

**2.3 Application**

To understand the status of viscose rayon staple fibers in Japan, the trend of production quantity of product type and market share and details of application are shown below. The changes of the production volume concerning the product type of viscose rayon staple fibers are shown in Fig.10. Regular type had decreased abruptly after mid 70's, while other typical type does not decrease as much. This is because regular type fibers have been replaced by synthetic fibers and imported materials as described above. However, in case of other type fibers, these are used in the special field where their typical characteristics can not be replaced by synthetic fibers nor imported materials.

**TRENDS OF PRODUCTION QUANTITY OF PRODUCT TYPE**

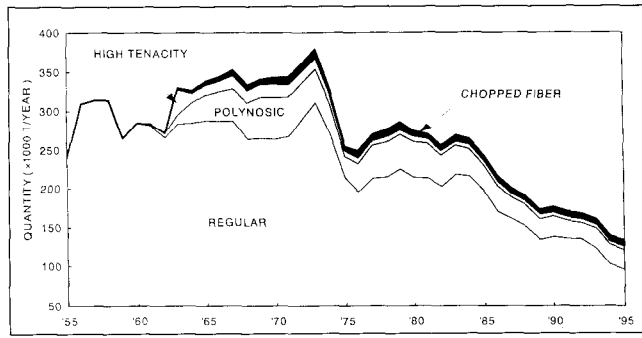


Fig. 10

In Table 2, the application and producers of regular and other typical type of product are shown. Regular type is produced by all companies and used in application which we well know as shown in Table 2. Polynosic type is produced by Fuji Spinning and Toyobo and used as woven fabric for outer wear. High tenacity is produced only by Toho Rayon Co., Ltd. and used in the industrial field. Recently, the improved type of this fiber had been developed and is used in the apparel use. Chopped viscose rayon fiber for paper use is produced by Toho Rayon, Daiwabo Rayon, and Kohjin.

**TYPE AND APPLICATION OF PRODUCTS**

TYPE	NOTE
REGULAR	APPLICATION: INNER CLOTH, BLANKET, PACKAGE CLOTH, CURTAIN, APPAREL USE, ADHESIVE TAPE, VISCOSE SPUN YARN & NON WOVEN etc. PRODUCER: ALL COMPANIES
POLYNOSIC	APPLICATION: WOVEN FABRIC FOR OUTER WEAR, INDUSTRIAL USE PRODUCER: Fuji Spinning, Toyobo
HIGH TENACITY	APPLICATION: INDUSTRIAL USE (BACKING CLOTH FOR CAR SHEET, etc.), RECENTLY APPAREL, JEANS PRODUCER: Toho Rayon
CHOPPED FIBER	APPLICATION: PAPER PRODUCER: Toho Rayon, Daiwabo Rayon, Kohjin

Table 2

In Fig.11, the domestic market share of each application of viscose rayon staple fibers are shown. The share of the industrial use is the largest, then interior. Textile use is comparatively small. In 1994, 20% of the industrial use is occupied by non-woven fabric and it is still growing gradually.

**MARKET SHARE OF APPLICATION**

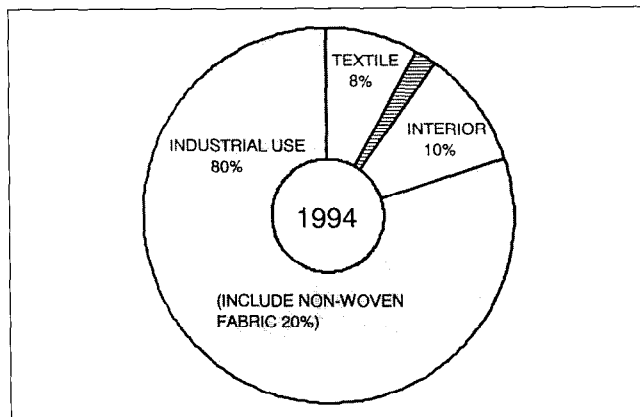


Fig. 11

The major uses of each application are shown in Table 3. For textile application, viscose rayon staple fibers are spun by itself or by mix with other fibers. Using such yarn, fabric is woven and then used as inner cloth of outer wear and working wear. For other application, individual use is as described in this Table. Viscose rayon staple fibers revived its importance in the disposal use for medical supplies and other applications which will be explained later.

**DETAILS OF APPLICATION**

TEXTILE	<ul style="list-style-type: none"> <li>• OUTER WEAR (Woven and Knitted Fabrics)</li> <li>• WORKING WEAR</li> <li>• INTERLINING</li> </ul>
INTERIOR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CURTAIN, WALL CLOTH, RUG</li> </ul>
BEDDING & GROCERIES	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BED SPREAD, BED CLOTH</li> <li>• WIPING CLOTH, COSMETIC PUFF, TAMPON</li> <li>• ADHESIVE TAPE</li> <li>• PLASTER</li> <li>• SHOJI (Paper Screen)</li> </ul>
INDUSTRIAL	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BACKING CLOTH FOR LAMINATED SHEET (Car, Shoes, Furniture)</li> <li>• INNER CLOTH FOR BAG &amp; SHOES</li> <li>• AIR FILTER</li> <li>• SEWING THREAD</li> </ul>

Table 3

**3. FUTURE TREND**

**3.1 New Fibers**

To overcome the serious situation of Japanese viscose rayon staple fiber industry described above, what Japanese producers are currently working for the future trend is discussed below.

The development of new fibers is important for this target. There are two different approaches of development. First is the improvement of inferior properties and second is the addition of new properties.

It is well-know that viscose rayon staple fibers have different kinds of properties. In Table 4, the superior and inferior properties of viscose rayon staple fibers are described. Superior characteristics are: Hydrophilic and antistatic properties; soft feeling compared to cotton, brilliant color obtained by dyeing and ecologically gentle for the environment. On the other hand, the inferior properties of rayon fibers are : weak dry and wet strength, shrinkable during and after cleaning. Recently, new fibers have been developed by improving these inferior properties without loss of the superior properties.

**PROPERTIES OF VISCOSE RAYON STAPLE FIBERS**

<b>SUPERIOR</b>	<b>INFERIOR</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrophilic Handling</li> <li>• Water Absorption</li> <li>• Anti Static</li> <li>• Feeling (Soft)</li> <li>• Brightness of Color</li> <li>• (Natural Material)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Low Strength</li> <li>• High Shrinkage During Cleaning</li> <li>• Non Evenness During Cleaning/wearing</li> </ul>

Table 4

In Table 5, new fibers developed by addition of new properties are shown. As additional properties, there are anti bacteria, anti MRSA, anti ultraviolet and high water absorption related to amenity, health and safety. Also, new properties are added by changing the shape and size of fiber cross-section.

**ADDITION OF NEW PROPERTIES**

<b>HEALTH</b>	<b>SAFETY</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti Bacteria</li> <li>• Anti Smell</li> <li>• Anti Ultra Violet</li> <li>• High Water Absorption</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non Flame</li> <li>• High Heat Resistance</li> </ul>

Table 5

In Table 6, some examples of Toho Rayon's new fibers with their brand name, properties and application are described. EMLIE is high wet modulus type. KISKA is micro fiber, so called fine denier fiber and used in ladies dress. SUNKRONE is anti bacteria type and used for non-woven fabric and woven fabric.

**TOHO'S NEW FIBERS (Typical)**

Brand Name	Properties	Goods
EMLIE®	High Wet Modulus	Ladies Dress, Jeans
KISKA®	Micro Fiber	Ladies Dress
SUNKRONE®	Anti Bacteria	Rug, Sweater, Filter
RAYCOTT®	Pure & Safety Fiber	Gauze (Non-Woven)

Table 6

**3.2 Apparel Use**

Viscose rayon staple fibers were widely used in the apparel market in Japan in the past time. At present, the apparel use is very small due to the inferior properties of viscose rayon fibers. However, as described above, the target of development of new fibers is to improve this so that it can be used in the field of apparel. The apparel market is still big. These new fibers in section 3.1 are gradually penetrating in the apparel market and expected to get a lot of market share in near future.

**3.3 Non-woven fabric**

The application of non-woven fabric is growing in Japan as described above. The trend and application of non-woven fabric are discussed in detail.

In Fig.12, the recent trend of non-woven fabrics produced from 1989 - 1994 is shown. The figures are expressed as total quantity of non-woven fabrics made from all kinds of fibers, wherein viscose rayon based material shared about 8% in 1994. As shown apparently in Fig.12, the volume of non-woven fabrics had increased gradually with year. Also, the volume of spun bond type non-woven fabrics had increased remarkably.

**TRENDS OF PRODUCTION QUANTITY**

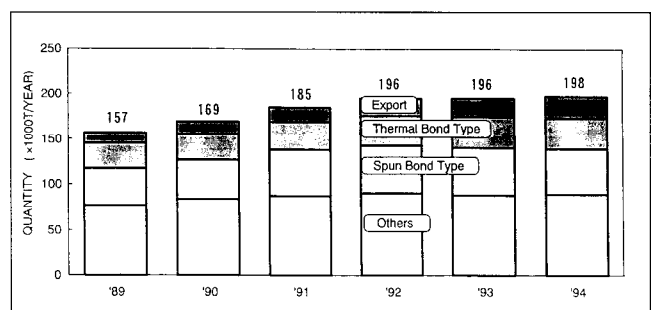


Fig. 12



In Fig.13, the different applications of non-woven fabrics are shown. The main use of non-woven fabric produced from viscose rayon staple fiber is for disposable medical and health-care products.

#### SHARE OF APPLICATION OF NON-WOVEN FABRIC

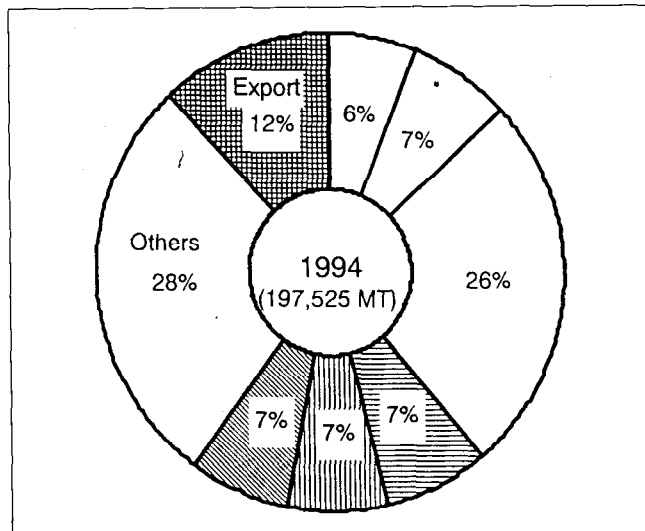


Fig. 13

#### 4. CONCLUSIONS

- (1) Present problems on viscose rayon staple fiber industry in Japan are as follows.
  - b. The shrinkage of market share down to 12%.
  - c. The impact of synthetic fibers and import products.
  - d. The cost increase of raw materials by the currency appreciation.

e. The investment for environmental protection.  
Item d. was not discussed here, but it is sure that this matter is very important.

(2) To solve these above problems, the following items have to be conducted.

- c. To pursue the development of new fibers and their related market and the investments for costreduction, productivity, quality and environmental protection.
- d. To revive the importance of viscose rayon staple fiber industry so that this market will grow again.
- e. To not only develop new fibers, new fabrication etc., but also expand the domestic market oriented by increasing the new markets such as outer wear and non-woven fabrics.

(3) It is expected the restructuring within the Japanese rayon manufacturer will continue for some years to follow.

Toho Rayon, will continue to maintain the position as the leader in Japan.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to thank Mr.Koga, President of Toho Rayon Co., Ltd., for admitting the publication of this report.

#### 6. REFERENCES

- 1) Japan Chemical Fibers Association, July , 1995
- 2) Japan Chemical Fibers Association, Monthly Report, Jan. Feb. May, 1996

# THE DEVELOPMENT OF VISCOSE INDUSTRY FROM THE INDIAN PERSPECTIVE

G.S.Keshavamurthy, SIV Industries Ltd, India.

## SYNOPSIS

*This paper traces the development of Viscose industry in India with the back drop of Indian Textile scenario. An attempt has been made to discuss the expansion of Viscose fibre industry, trends in usage, market situations both Domestic & Exports. Also based on the data and expansion of Polyester Staple Fibre industry in India, projections for Viscose usage in future is also made.*

*Viscose industry in India was basically depending on cotton but with independent developments in market, Viscose today is used in pure form & in blends with Polyester. Viscose also finds usage in Nonwoven, cigarette*

*filters etc. which is also growing rapidly. Fine deniers with minimum spread of properties, coloured fibre, dull, chlorine free fibres & other fibre variants holds the key for success in future. Notwithstanding the fact that cost of production especially, high capital & interest rates, energy cost & raw materials play a vital role in successfully surviving the competition in the Indian Textile industry.*

*With the wood pulp being more scarce, alternate raw material source becomes inevitable. With the problems to be tackled tactfully & successfully, the future of viscose in India is bright & buoyant.*

## 1. INDIA

India is one of the world's largest democracies with a population of over 900 million spread over a vast land mass spanning 3.2 million Sq. Kms. The climatic conditions vary from the extreme cold of the Himalayas to the arid regions of Rajasthan to the rainy Assam. The language and customs also vary from region to region.

The Indian GNP is rising at a rate of 5.4% per annum with exports crossing US \$ 26200 million in 1994-95. In recent years, India is attracting huge foreign investments and relocation of plants from advanced countries. This is mainly because of an attractive and large domestic market, relatively low cost of labour, Government encouragement and an abundance of technically skilled personnel with good communication skills. The major thrust has been in the areas of telecommunications, electronics, consumer durable, automobiles, textiles, etc.

The country's economy is vibrant and buoyant. Recent government policies have given new impetus to rapid industrial growth and has given a great thrust to the domestic as well as international trade.

## 2. TEXTILE INDUSTRY IN INDIA

The organized Indian Textile Industry of modern era traces its origins to the year 1817 when the first mill was set up. From that early beginning, about 175 years ago, the industry has come a long way and made phenomenal growth many a times against heavy odds. The Textile Industry delicensed in 1991 is the second largest Employer after agriculture & contributes US\$ 9 billion which is 30% of all export earnings of the country. It is among the highest net Foreign Exchange earners with limited import intensity and accounts for 20% of the industrial production and gives 18 million direct employment. The industry commands a share of 2.4% in International Trade in Textiles against India's over all share of 0.6% in Global Trade in all products/commodities. It encompasses Cotton, Synthetics, Blends, Wool, Silk, Rayon & Jute besides a Textile Machinery industry. The unorganized sector represented by powerloom & handlooms dominates weaving, while a large capacity in spinning and weaving in Organized sector.

The textile industry in India has a complex and varied structure & at one end of this spectrum is traditional hand woven sector located mostly in rural areas and on the other hand is the largely urban, sophisticated capital intensive highspeed machine sector. There is also sprawling intermediate segment consisting of decentralized small scale power loom units distributed mostly in rural and semi urban areas all over the country. Besides this, the Hosiery and garment industry has made phenomenal growth and has set new target for export.

In the recent years, changes and competition have grabbed the Indian textile industry. With the multi fibre arrangement wound up under WTO, the exporters are tying up with companies from all over the world to upgrade their manufacturing technology and improve the products.

Indian Textile industry is based on agriculture products like cotton and in 1994-95, India produced 2090 ('000) Tons of Spun Yarn and Cotton Yarn had a lion share of 76%. Other important blended yarn are Polyester-Viscose (9%), Polyester-Cotton (5%), Pure Viscose (3.5%), Pure Acrylic (3%).

## 3. VISCOSE FIBRE INDUSTRY IN INDIA

Viscose is the first man made fibre to be produced in India. Viscose fibre production is mainly concentrated in Asia which contributes to more than 51% of the world production. The major players in Viscose fibre production are China, India, Indonesia, Taiwan, Germany, Austria etc. India stands as one of the major producers of Viscose staple fibre. There are only two players in India, namely Grasim Industries Ltd and SIV Industries Ltd. Grasim Industries commenced production from 1954 and SIV Industries Ltd in 1961. From a modest beginning of about 50, ('000) Mtons per annum of Man made Fibre & Filaments in India, it has grown over a period & in '94-'95, it has recorded production of 887 ('000) Mtons which is nearly 17 Times growth.

This fibre was initially expected to be a replacement for cotton. However, with the market trends & changing fashion, Pure Viscose spun yarn fabrics are being popular and "Erode" in South India is the hub of Pure Viscose weaving and processing. Fabrics produced will find usage in printing & dyeing for various end uses. In 70's when there was an acute shortage of cotton, the Government of India made it compulsory that at least 10% of Viscose should be blended with cotton. India

being a tropical country, with the arrival of Polyester, Viscose finds a blending partner and Polyester-Viscose which is unique to India has found innumerable usage in Suiting, Shirting's and Dress materials. With the rapid developments of Viscose market, in the present situation, Viscose has been recognized as a fibre by itself and in India Viscose is no longer dependent on the up and downs of Cotton Market.

#### 4. CAPACITY

The past few decades has witnessed predominant use of natural cellulose from wood pulp to create a very wide range of Viscose fibre. India accounts for nearly 10% of the World VSF Capacity. At present installed capacity in India is 223.9 ('000) M Tons per annum with M/s.Grasim Industries Ltd having an installed capacity of 184.9 ('000) M Tons per annum with plants at Nagda,Harihar & Mavoor. M/s. SIV Industries Ltd with an installed capacity of 38.95 ('000) MTons per annum accounts for 18% of India's Capacity and the plant is located at Sirumugai in Tamil nadu,South India. Both the manufacturers have ambitious expansion programmes. The total capacity in India is likely to reach a level of 338.2 ('000) Mtons per annum by 2000 AD. The demand for Viscose is increasing year after year due to its specific properties like high absorbency & better dye up-take.

#### 5. TRENDS IN USAGE

Viscose Staple Fibre produced in India finds outlet in pure spinning which is converted into fabrics for both dyeing and printing qualities and is characterized by ease of dyeing, good absorbency, rich and full dyeing properties and is mainly exported.

Viscose, as an excellent fibre for blending has an outstanding future both in clothing and increasingly in the Nonwoven and hygiene sectors. In blended yarns, viscose staple fibre is popular in Polyester blends. This is mainly because of the hygroscopic property of Viscose and its clean nature. It also has the advantage of staple cut length and ease in spinning on cotton spinning system. Hence, viscose will serve as a major complementary fibre. Although the non woven segment is in its infancy in India, there will be a demand for absorbent fibres in various fields of nonwoven like personal hygiene, wipes, medical applications, disposables and filter industry.

Quality has become an increasingly important distinguishing feature. Recently, there is a rise in manufacture of fine denier fibres. The change in market behaviour in the fine denier area exerts a direct influence on process control in viscose manufacture. Parallel to the development in the synthetic fibre area, the shift of market shares in favour of finer deniers in the recent past took place at an extreme speed. This represents a threat which is explained by the decrease in linear production on one hand and on the other hand, the sensitivity of fine denier fibres towards production process leading to drop in quality. This has prompted manufacturers to narrow the process parameters and maintain effective process control using electronic control devices.

#### 6. PRICE TRENDS

Viscose Staple Fibre because of its varied usage and due to increase in raw material cost, power,labour, the prices have steadily increased from Rs.20.39/Kg in ('81-'82) to Rs. 66.46/Kg (approx US \$ 2/kg) in ('94-'95). The prices of yarn

have also been similarly changing. 2/40s 100% Viscose Yarn which was Rs.35.63/Kg in ('81-'82) increased to Rs. 129.76/Kg (approx US \$ 3.7 ) in ('94-'95).

#### 7. EXPORTS

Viscose spun yarn and the fabrics made thereof, forms an important segment in export earnings of India. Pure Viscose spun yarn exports which was Rs. 200 million in ('90-'91) has shown a remarkable increase of 7 times to Rs.1400 million (40 million US \$) in ('95-'96). During the same period, Polyester-Viscose Yarn has increased from Rs.293 million to Rs. 2040 million. (58 million US \$). The export of fabrics made of Viscose spun yarn and polyester/viscose spun yarn has also been steadily increasing and in the year ('94-'95) the export of the above fabrics accounted for Rs.2502.3 million (71.49 million US\$). In India, there is a good potential in improving the export of Viscose based items and with the encouragement from the Government of India, heavy capital investment in spinning, weaving, processing and garment manufacture, the exports will scale new heights.

#### 8. ISSUES OF VISCOSE INDUSTRY IN INDIA

Viscose Industry is basically highly capital intensive and this makes it unviable for new entries and hence makes expansion more sensible. The capital cost in India is very high and the rising cost of production makes it difficult to gain foot hold in the international market. The cost of energy is high due to low plant load factor and excessive transmission losses. Pulp cost is another major cost component which leaves the manufacturers with no other option but to modify the infrastructure and technology to suit the location for feasibility and attain competitive edge.

The problem of pollution in Pulp and Viscose industry needs to be analyzed carefully since the pollution control is highly capital intensive and also results in high running cost. In India, the problem of pollution are well recognized and the manufacturers are making large investments in this direction.

India is carefully watching the latest developments in solvent spinning technology and very soon, manufacturers may opt for this based on the viability.

#### 9. ALTERNATE RAW MATERIALS

Since the beginning of Viscose manufacture, renewable forest wood such as Eucalyptus, Pinus Patula, Wattle and Bamboo has been the major raw material for wood pulp manufacture in India. Non availability and high costs have prompted producers to look for alternatives. There is considerable head way in using green jute and Bagasse as a substitute for wood. These are agricultural or industrial byproducts and India being the second largest producer of Jute, there is abundant availability. Use of these raw materials also prevents deforestation and hence aids in preserving ecology. Trials in developing hybrid varieties of eucalyptus grown in the plains have also been successful.

## 10. CONCLUSIONS

Rapid increase in demand for fibres in coming years will require major expansions in capacities of fibre production. This situation will call for expansion in the man-made fibre sector as natural fibres may not be able to address the requirement. Synthetics will certainly grow but will require a good blending component. Viscose will have a strong position in the future as an alternate raw material because of:

- Growing demand for absorbent fibres
- Renewable raw material sources
- Biodegradability
- Excellent for blending
- Niche fibre in fashion design
- Excellent dyeing and comfort characteristics

In future, the market demand for cellulosic fibre and yarn will continue to be buoyant due to the positive physical properties of the fibre. The main reason behind this being the constant increase in Viscose productivity paralleled by the reduction in average denier acting as a guarantee towards Viscose industry's continued importance in the next century.

The quality of the product and the economical production of the same and necessary measures taken regarding environmental protection will play a crucial role in the development of viable solutions for a long term.

As an important raw material with unique properties, Viscose has all the necessary strengths to reign in the future in Indian Textile Industry.

# CURRENT STATUS AND FUTURE TRENDS OF CHINA'S VISCOSE FIBER INDUSTRY

Yuan Zhiguan, Department of Man- Made Fibre, China National Textile Council

## 1. The background of China's chemical fiber industry

a) Over forty years' development, the chemical fiber industry in China has been filled with continuous growth in quantity, especially since the open & reform policy was adopted in 1978. The total output in 1995 has reached 2.9 million tons, holding the second place in the world. (see fig. 1)

year	output (thousand tons)	growth rate (%)
80—85	450 → 950	16.2
85—90	950 → 1650	11.8
90—95	1650 → 2885	11.7

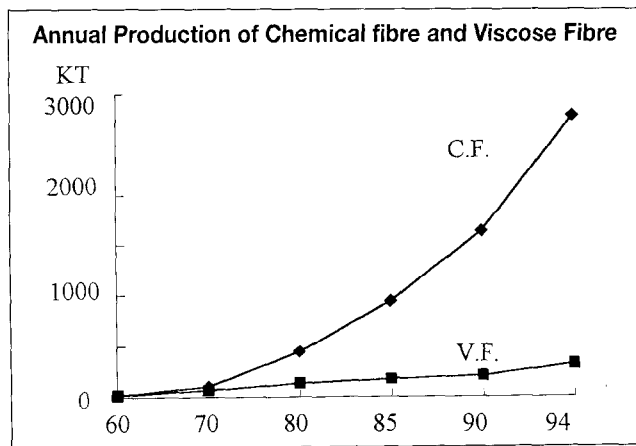


Fig. 1

b) The share of chemical fibers in textile raw materials has been increasing gradually, the development of the chemical fiber industry has changed the structure of textile raw materials and made significant contribution to China's textile industry. (see fig. 2)

year	80	85	90	95
rate(%)	20.5%	28.1%	29.0%	45.0%

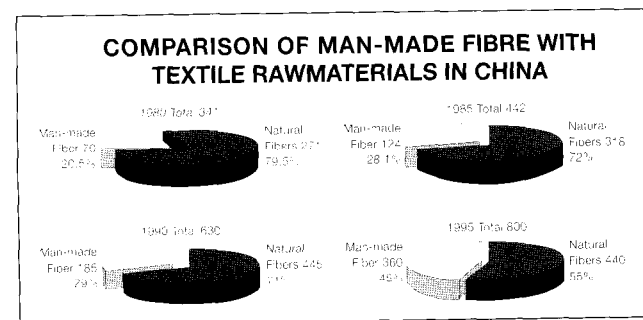


Fig. 2

c) China's chemical fiber industry has formed its own system with relatively reasonable structure, certain scale and wide range of varieties. The annual production capacity has exceeded 3.5 million tons in 1995, and among the pro-

Year	60	70	80	85	90	95
output (1000 tons)	10.0	64.7	136.0	177.0	216.0	

ducts, there are viscose, polyester, nylon, acrylic, polypropylene, vinyl and spantex fibre etc. The comprehensive structure and production efficiency of the chemical fiber industry has been continuously improved.

d) We have built up some key chemical fiber projects, such as Yizheng Chemical Fiber Company, Shanghai Petrochemical plant, Tianjin Petrochemical plant, Liaoyang Petrochemical Fiber Company, Sichun Vinyl Plant etc. The successful operation of these backbone enterprises not only meets the demand of China's textile industry for raw materials but also stimulate the development of China's whole chemical fiber industry into a new stage.

2. The present situation of China's viscose fiber industry: China started its viscose fiber production early, but the development was quite slow, however, as the demand for viscose fiber in both local and world market become more and more strong, the viscose fiber production has also gained a substantial growth recently.

a) In the period of the eighth „five year plan“ (1991–1995) the production capacity increased rapidly, the out put of viscose fiber in 1995 was 2885 thousand tons, accounting for 11,7 % of the total chemical fiber output. (see fig1)

b) The production capacity per production line increased and the scale of enterprises extended, with the help of technological renovations, many manufacturers have extended the scale of enterprises by increasing the per line annual production capacity from 5,000 tons to 10,000 tons. At present, about 50% of the staple producers have the annual production capacity of over 10,000 tons. And for filament producers, 50% of them with the annual capacity of over 5.000 tons.

c) Great efforts have been made to the technological renovations to upgrade product quality and decrease energy raw material consumptions. We have developed technologies such as dope double steeping, Zn recovery from acid bath and filament inside tube formation high, a speed spinning process. On the other hand, we have also introduced multi-stage acid bath evaporation technology, all these technologies have been applied to production. Although the production capacity of viscose fiber increased very fast in China, the technical standard is still behind the times, which can be seen as follows:

a) The scale of enterprises are too small, for 30 staple producers, the total annual output is 300,000 tons, only 5 of them each has a capacity over 20,000 tons. The total pro-

- duction capacity of 12 filament producers is 65,000 tons a year, only 1 of them has the capacity over 10,000 tons, for 32 dissolving pulp and cotton linters pulp manufacturers, the total output is 400,000 tons, 2 of them each exceeds 30,000 tons annually.
- b) Outdated equipment and low level automatic control system make the product quality fluctuate. Except the imported line with unit capacity 20,000 tons used in Jiujiang and Tangshan, local made equipments are usually small in capacity and low in automatic control level, the unsteady dope quality resulted in the defect and over-length fiber of staple, small bobbin size and lousiness of filament.
  - c) Pollution control needs to be strengthened, as the producers do not enjoy the economics of the scale, they usually can not afford to spend enough money on the waste materials disposal operation, therefore create more pollution to the environment.
  - d) Compared to the world standard, the quality of China's viscose fabrics still have a long way to go, especially the weaving, dyeing & finishing technology need to be further enhanced.
- 3.** The future development trend of China's viscose fiber industry in the ninth „five year plan“ period (1996-2000) and in the year 2010.
- a) By the end of 2000, the total output of China's viscose fiber will be 450,000 tons, among which 360,000 tons of staple and 90,000 tons of filament.
  - b) Expanding the scale of several existing key plants by reconstruction and technical reform, concentrating investment to build up 3-5 viscose fiber production bases.
  - c) Updating and renovating the equipment in existing plants, increasing the unit line production capacity, innovating production technology and automatic control system, dropping out some small scale incompetent factories.
  - d) Introducing advanced equipment and new technology, such as the new solvent non-toxic spinning, the continuous spinning process for filament, the latest control system and some key equipment in viscose fiber production.
  - e) Since the government has attached more and more importance to the environmental protection, the disposal of waste materials must make a substantial progress, the advanced technology for industrial waste control will be applied to reducing the environmental pollutions.
  - f) Optimizing the product structure, upgrading the quality of fabrics, speeding up the research and development work on new varieties, introducing up-to-date dyeing and finishing equipment and technology into production.
  - g) Making use of local fast-growing timber resources to expand production capacity for dissolving pulp and establishing raw material bases for viscose fiber production.
- China will continue its open and reformed policy, we highly value the opportunity of this conference to discuss with our counterparts about the possibility to cooperate with each other on establishing joint ventures building up raw material bases, introducing advanced technology and equipments etc.
- The directors of Xinxiang and Hubei Chemical Fiber companies are attending this conference, we would like to take this opportunity to discuss with you on all mutual-interesting issues to promote bilateral, technical and business cooperations.

# GLOBAL AND REGIONAL DEVELOPMENT IN VISCOSE STAPLE FIBERS

Mikel T. Dodd, Lenzing AG, Austria

*The title of my presentation is Global and Regional Development of the Viscose Staple Fiber Market. This implies that I will be discussing global developments as well as activities in all the major regions of the world. However, since all of the previous speakers have focused their comments on Asia, I will focus my comments*

*only on a few global trends and thereafter, developments in the US and EEC markets. Thus, my comments can be divided into two general categories:*

- Global Viscose Staple Fiber Trends
- Developments "in the US and EEC"

## Global Viscose Staple Fiber Trends

In earlier presentations, the world viscose staple fiber (VSF) production and demand has been shown to decline over the last several years worldwide. However, when the eastern European and former Soviet Union countries are excluded from this analysis, world VSF production and demand have actually increased at a reasonable rate over the last several years (as shown in Exhibit I). The specific reason for excluding eastern Europe and the former Soviet Union in this analysis is that prior to the 1990's, these countries did not participate in worldwide trade of VSF fiber or downstream products in any significant manner. In addition, the capacities and production of VSF fiber in eastern Europe and the former Soviet Union were not based upon market economy systems. In general, VSF fiber production in these countries had a much higher share of overall fiber production than was found in "market" economies. After the termination of state subsidies in the 1990's, capacity declined dramatically to the point where VSF production may actually be under-represented in these countries. So the point in excluding eastern Europe and the former Soviet Union in our analysis is not to say that these markets were not or will not be important in the future, but rather that including them in the analysis makes it difficult to determine what was the true supply/demand balance in the "market" economies of the world.

### WORLD PRODUCTION OF VSF BY REGION

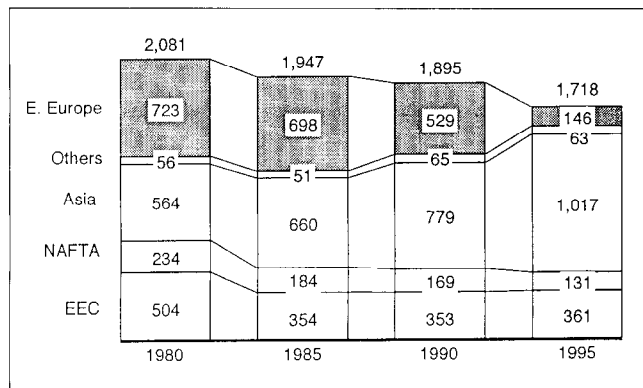


Exhibit I

The most significant factor, of course, in determining the economic fortunes of the VSF producers worldwide is supply and demand. Exhibit II shows the supply, demand and capacity utilization estimations for the past and the near future. These estimations also exclude eastern Europe, but inclusion of eastern Europe from 1995 forward does not significantly change the analysis. A short review of the data contained in Exhibit II highlights a somewhat alarming trend in worldwide VSF production. Using estimates of current capacity and including our estimates of planned capacity additions through

1997 shows that capacity utilization in 1997 will fall to the lowest level since 1985, unless demand grows significantly faster than the 3% assumption or additional capacity is removed from the market place. As all current producers are aware, the market for VSF in 1996 is rather unpleasant. What this analysis indicates is that without significantly changing these assumptions, the experience of 1996 will continue and likely grow worse in 1997.

### VSF PRODUCER UTILIZATION RATES EXCLUDING EAST EUROPE

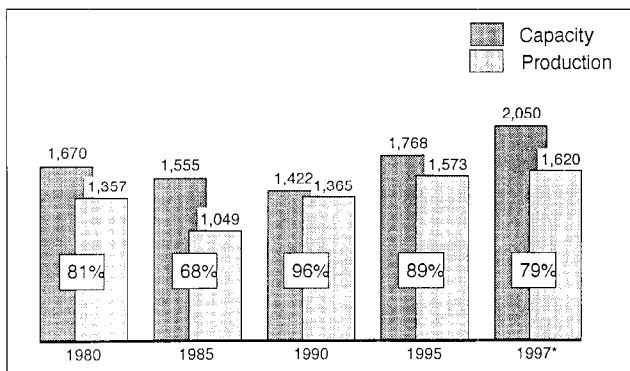


Exhibit II

An additional disruption for VSF producers worldwide over the last year and one-half has been the rapid changes in dissolving pulp prices relative to fiber prices that were obtainable in the market place. As shown in Exhibit III, the ratio of pulp cost to net realization of fiber price was relatively consistent from 1980 through 1994. However, starting in 1995 and continuing through the first quarter of 1996, pulp prices as a percentage of fiber prices increased to historic and unsustainable levels. Although pulp prices have recently declined significantly, fiber prices have also declined. The expectation is that while this ratio will improve in the second quarter of 1996, it will still be at a historically high level.

### INDEX OF PULP COST AS PERCENTAGE OF VSF PRICE

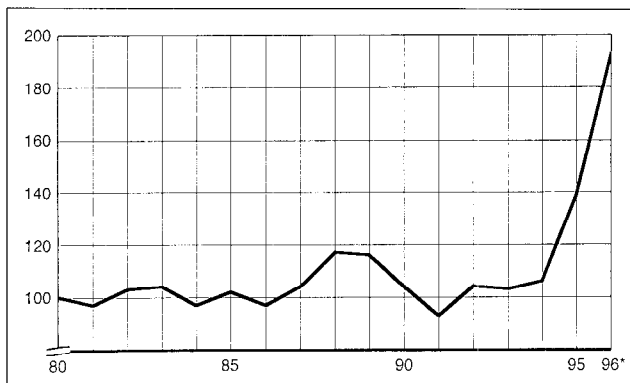


Exhibit III

This enormous burden will further add to the strains on VSF producers worldwide. Given the expectations on fiber supply and demand and the resulting impact on fiber prices, it is likely that this ratio of pulp cost to fiber price will remain historically high in the near future as well, thus creating significant financial pressures for those VSF producers that are not backward integrated into pulp. Further, recent additions to dissolving pulp capacity do not appear to have the possibility to significantly alter this expectation since many dissolving pulp producers are still located in areas where cash costs of production are rapidly approaching or even exceeding current market prices for dissolving pulp.

In short, this is not a pleasant scenario for the near future. The current difficult trading conditions in VSF markets worldwide are expected to remain at least as bad through the next year and possibly worse as new VSF capacity comes on stream or is more fully utilized. Once again, an unexpected increase in final VSF demand or decisions to curtail production or capacity could positively influence this picture in the near term.

**Developments in the USA and EEC**

The scenario outlined in the previous section is certainly not attractive for any VSF producer in the world, however, the news will be most unwelcome to US and EEC VSF producers. As shown in Exhibit IV, mill consumption in the US and EEC has been in general decline for the last five years. There are certainly many explanations for this trend but one could certainly say this is not solely related to a lack of competitiveness by the VSF producers. More significantly, there appears to be an on-going loss of competitiveness in production of down stream VSF products, namely yarns and fabrics. Although garments would certainly also fit with this conclusion, tracing the data for garments is extremely difficult and therefore excluded from the analysis.

**MILL CONSUMPTION OF VSF IN THE USA AND EEC**

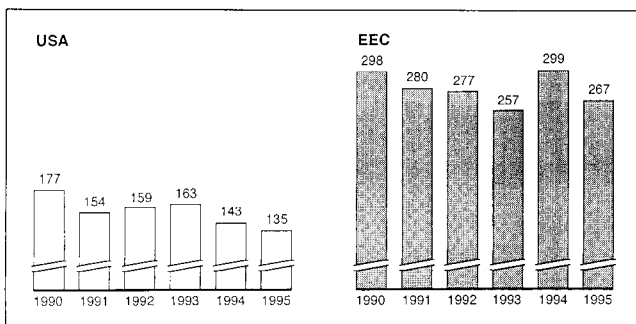


Exhibit IV

As shown in Exhibit V, VSF yarn imports into the United States and EEC have been rising significantly over the last five years. It is interesting to note that the yarn imports into the EEC are originating principally in Asia, most notably from Indonesia, but the yarn imports into the United States are principally from EEC countries. The story for viscose fabric import is similar as outlined in Exhibit VI. Once again there is a difference in the pattern of these imports between the US and Europe. In Europe, the bulk of fabric imports are greige or unbleached fabrics of various sorts, while in the US the composition is mostly printed fabrics. There are numerous potential explanations for the differences of the import patterns between the

United States and Europe including: trade regulations, economic competitiveness within spinning and weaving, and the significance of fashion, design, and styling competencies in the United States and EEC.

**IMPORTS OF VSF YARNS INTO THE USA AND EEC**

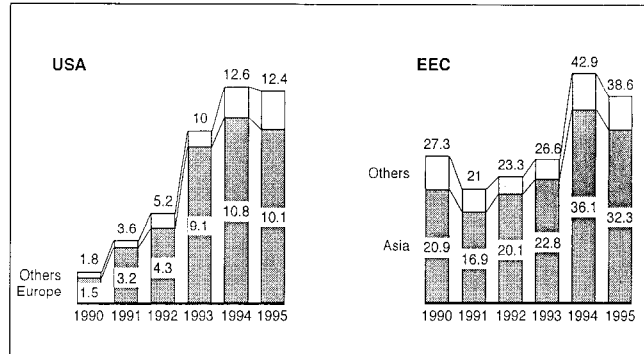


Exhibit V

**IMPORTS OF VSF FABRICS INTO THE USA AND EEC**

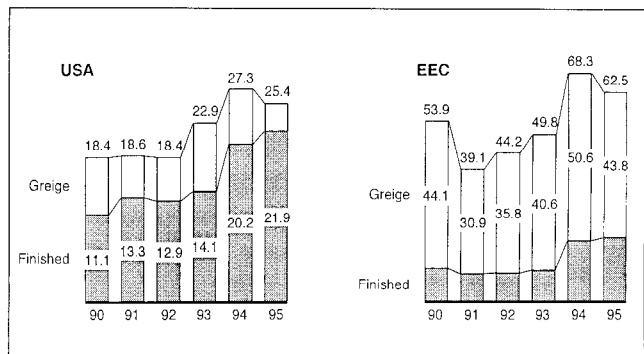


Exhibit VI

As the textile mills and producers in the United States have observed these import tendencies, there have been increasing concerns about the effective implementation of trade regulations in the United States. Most notably, there have been significant concerns about the shipment of Chinese greige fabrics to various countries for printing and other finishing with subsequent export to the United States. This commercial route to the United States allowed countries to better manage the US quota system by having fabrics processed in numerous countries versus having these fabrics count against the quota for one country in particular, specifically the Peoples Republic of China.

As a response to the concerns of mills and other producers in the United States, the US government will implement by July of this year new regulations regarding the rules of origin for VSF fabrics. As shown in Exhibit VII, the primary thrust of these new regulations is a more rigid interpretation of the definition applied to country of origin. Previously, a fabric import would be counted against the quota of the last exporting country to process the fabric. This allowed for a substantial amount of Chinese greige fabrics to be finished in many other countries not to be counted against the quota for China. The new interpretation of the regulation is the fabric will be deemed to be exported from the greige state. This means that wherever the fabric was woven in the greige state will be the effective country of origin for US quota purposes.



**NEW USA RULE OF ORIGIN REGULATIONS FOR FABRIC**

- **Effective date is July 1, 1996**
- **Country where fabric is woven in greige state is origin country**
- **Impact on USA is a likely reduction in printed fabric imports in the near-term**
- **Most affected country is likely to be China, but also disruptive to other countries, notably South Korea and Turkey**

Exhibit VII

Since a significant portion of fabrics exported to the United States were printed and dyed and the source of greige fabric was to a large degree China, this regulation change is expected to have a notable impact, in the short run, on the export patterns of many countries to the United States and throughout the rest of the world. The concern outside of the United States, of course, is that an enormous amount of Chinese greige fabric was exported with the ultimate destination being the United States. If this regulation is enforced with vigor, then the outlet for Chinese greige fabrics will have to be some other country or the fabric will simply not be produced. Both occurrences could have a significant impact on the production and trade patterns within the entire VSF world. In Asia, changes in trade and production patterns have already been influenced by this rule of origin change in the United States. The extent of these changes will only be seen in the next few quarters. As for changes in EEC regulations, to my knowledge, no regulatory changes have been announced relating to rule of origin definitions for the near future.

The expectations of VSF producers and textile mills in the US and EEC is that this rule change in US will have a positive short-term benefit for US textile mills. The magic question is always - How long is the short run? one quarter, one year, or longer. If one reviews the trade data with great care, one can conclude that the rule of origin change in the United States will probably have a positive impact on the US for only the next few quarters. The principal reason is that the worldwide textile economy is extremely efficient at reallocating resources and trade patterns to adjust for changing conditions. This can be shown through the analysis of some of the trade data in 1995.

Exhibit VIII shows the fabric import and exports in 1995 for several major countries around the world. As you can see, China has by far the most significant import/export impact in the world on VSF fabrics. The enormous size of the Chinese exports and the significant price advantages offered by most of

this quantity, has caused, directly or indirectly, great problems for the producers of fabric in almost every other country in the world. The problem appears to be most pronounced in the US and EEC countries.

As stated earlier, the decline in mill consumption in the US and EEC over the last five years can probably be attributed more to the loss of competitiveness and market share by the downstream textile mills than the lack of competitiveness of the VSF producers in those countries. Looking at the worldwide import/export data in a different way, Exhibit IX shows the net trade balance for fabrics worldwide. Once again, there is no surprise that China is dominating as the world export leader in VSF fabrics and both the US and EEC countries are net importers of fabric.

**VISCOSE FABRIC NET TRADE BALANCE IN 1995\***

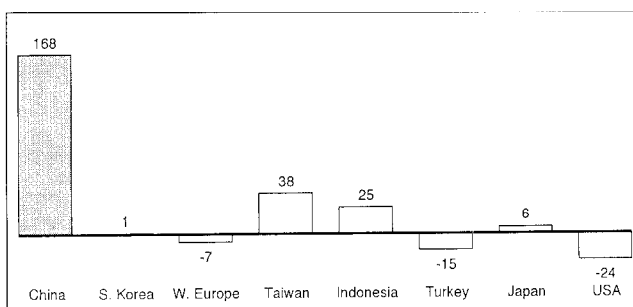


Exhibit IX

An interesting analysis to assess the likely long-run impact of the new US trade regulations can be performed by looking at the trade data for only unfinished or greige VSF fabric as shown in Exhibit X. What this exhibit shows is the true dynamics of the worldwide textile market. China is again, by far, the dominant exporter of greige fabrics but, surprisingly to some, South Korea is the leading importer of greige fabrics. Although this data is only for 1995, when one reviews the data for the past several years, this pattern has been repeated in almost all previous years.

**VISCOSE GREIGE FABRIC NET TRADE BALANCE IN 1995\***

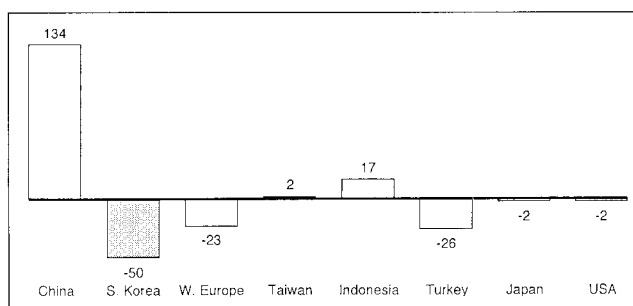


Exhibit X

**VISCOSE FABRIC IMPORTS/EXPORTS IN 1995**

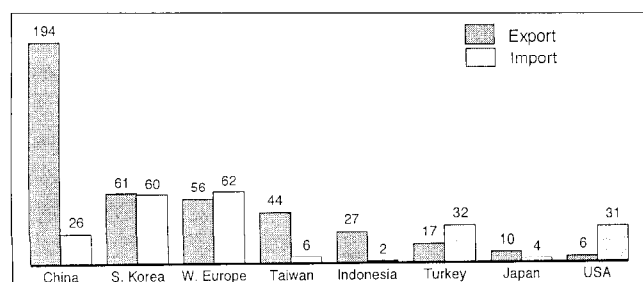


Exhibit VIII

Since South Korea is the largest importer of greige fabric, as shown in Exhibit X, but a net exporter of VSF fabrics overall, as shown in Exhibit IX, then the conclusion is that South Korea is importing a notable amount of greige fabric, finishing this in South Korea, and re-exporting it to other countries. This is shown in Exhibit XI which highlights the trade flows in South Korea for 1995. As you can see, South Korea imported most of its greige fabric in 1995 from China. The bulk of this fabric was then printed or finished in some other manner and re-exported to other countries. Exhibit XII completes the picture for South Korea, by showing that most of the re-exports

of Chinese greige fabric finished within South Korea were to destinations in Latin America. Although there is no conclusive evidence as to the ultimate destination of this finished fabric, it is almost certainly converted to garments and exported primarily to the United States.

**SOUTH KOREAN VISCOSE FABRIC TRADE FLOW**

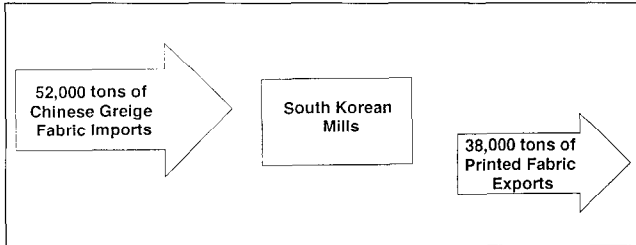


Exhibit XI

**SOUTH KOREAN VISCOSE PRINTED FABRIC EXPORT DESTINATIONS**

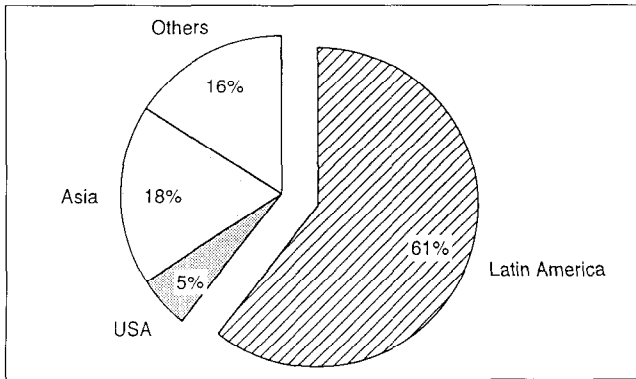


Exhibit XII

The pattern of trade exhibited by South Korea is by no means unusual or unexpected. What can be concluded from this action is that the mechanism for avoiding US trade regulations regarding fabric imports already exists within South Korea's trade infrastructure. Namely, South Korea can import greige

fabrics from China, finish and dye them in South Korea, export them to Latin America for garment construction and subsequent export to the United States. Of course, relevant quotas concerning garments from various countries must also be reviewed to determine the ultimate effect of this pattern. However, I believe most textile mill executives and producers are confident that the trade patterns will adjust very quickly to new regulations to emphasize garment export from a wider range of countries than before if the new rule of origin laws on fabrics are enforced to any great degree. Thus, the favorable impact of the change in regulation on US producers would be mitigated by increased competition between local garment producers and increased garment import pressure.

Although this example is focused on South Korea and the United States, the example could be generalized to include a number of countries. For example, the growing importance of Turkey as a fabric producer, converter and exporter has already had a major impact on production and trade flows within the EEC. The importance of the example of South Korea is that it shows the limitations of trade policy in restricting trade flows when basic economic factors of supply/demand and marginal cost advantages are at work.

In summary, the developments of mill consumption in the United States and EEC are likely to continue to be pressured by imports of downstream products from Asia. Although the form of this pressure may change from fabric to garments in the United States as a response to this change of regulation, this will most likely only defer the impact for a short period of time.

Thus, the major questions facing VSF producers and textile mills in the US and EEC are (1) how will the expected worldwide imbalance of supply and demand be adjusted in the near term, and (2) do the textile mills in the US and EEC have a reasonable long term response to restore their competitiveness relative to Asia. Although the industry patterns in the United States and EEC have changed significantly over the last few years, so far the data suggests that Asian competitiveness is still very high relative to the US and EEC and will most likely continue in the near future.

# CLEAN PRODUCTION OF RAYON - AN ECO-INVENTORY

Josef Schmidtbauer, Lenzing AG, Austria

*Life Cycle Analyses (ecobalances) are more and more used as a tool to compare the ecological impact of products for a certain use. The data base for fiber materials, however, is rather poor.*

*Being an integrated producer of viscose fibres Lenzing has a unique opportunity to investigate the ecological aspects of rayon manufacturing from the beech trunk to the staple fibre.*

*The paper starts with a short description of special technologies and processes applied in Lenzing in order to reduce pollution, to protect the environment and to convert waste materials into valuable secondary products.*

*After defining the boundaries of the inventory the material and energy balance of pulp and viscose fiber production is presented. The development of some important emission parameters s.a. COD, BOD, AOX, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S is demonstrated with examples from Lenzing and the ecological impact of forestry is discussed. The positive influence of an integrated production process on energy consumption and atmospheric emissions is described.*

*The paper comes to the conclusion, that even from an ecological point of view TCF viscose fibres obtained from clean production processes are competitive to natural or synthetic fibres.*

## 1. INTRODUCTION

Today, ecological aspects are also beginning to be a matter of significance to the textile industry. Fibre manufacturers and processors face growing interest on the behalf of consumers in both the ecotoxicological properties of fibres and textiles as well as in the environmental impact of production processes, the consumption of energy and limited resources and the disposability of products.

A comprehensive assessment of this kind, of the environmental impact associated with a product's life demands the drawing up of an eco-balance or life cycle analysis. Unfortunately we currently lack a suitable data basis to enable us to draw up eco-balances for rayon products. Lenzing has, therefore, set itself the task of compiling a material and energy balance for the manufacture of viscose staple fibres. This includes the depiction and quantification of the consumption of raw materials and energy as well as emissions into the air, water and soil and, therefore, aspires to describe an industrial standard for viscose production using modern environmentally sound technologies. It prepares a data base with which it will be possible to compile eco-balances for textiles and non-wovens made of viscose.

Eco-balances, which permit a comprehensive assessment of all the ecological damages associated with the life of a product, comprise an inventory analysis, an impact assessment and an evaluation of these results (fig. 1). Since it

is currently only possible to make a brief approach at assessing global ecological effects using an impact assessment and since the ecological evaluation is influenced by subjective evaluations apart from geographical, national economical and political considerations, I would like to limit myself to an eco-inventory.

## 2. LIFE CYCLE OF RAYON

The life cycle of rayon starts with the photosynthesis of the trees. (fig.2). So the raw material source for viscose fibres is both natural and renewable. Lenzing viscose fibres are made of 100% beech wood, which is supplied from Austria and the neighbouring countries. In all those countries beech (*fagus silvatica*) is a native tree and highly compatible with soil and climate. As their deep roots improve the groundwater household as well as the aeration of the soil and the dissolution of the mineral resources, forest engineers call the beech tree the „mother of the forest“.

Lenzing AG does not use tropical wood or wood which is grown in plantations.

Sustainable forest management guarantees, that there is a balance between annual growth and consumption of beech

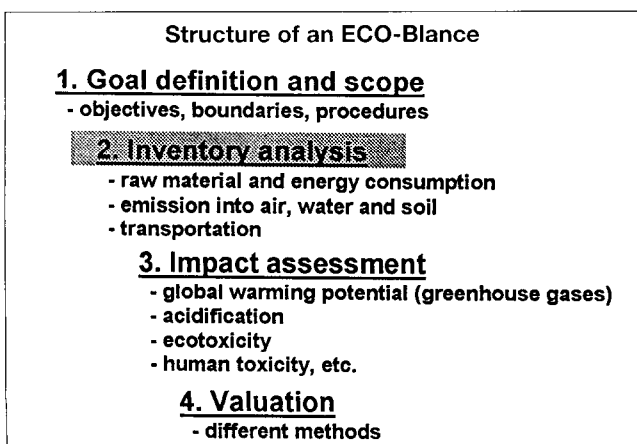


Fig. 1

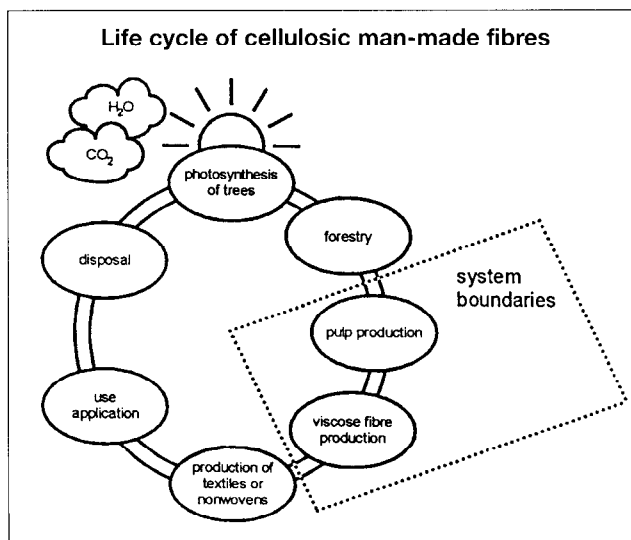


Fig. 2

wood. Pulp wood is crown wood and wood obtained from thinning, which is a part of the forest care and not produced by clear cutting or deforestation. Thus sustainable forest management is not only a general principle but it is in fact a rule which is enforced by the Austrian law. Clear cutting of more than 5000 m<sup>2</sup> is heavily restricted by the Austrian authorities and deforestation of more than 20.000 m<sup>2</sup> completely forbidden by Austrian law. In any case reforestation has to take place within a three years period. Total Austrian wood resources amount to 1 billion m<sup>3</sup>. The annual growth of 30 mill. m<sup>3</sup> is significantly higher than annual consumption of 19 mill.m<sup>3</sup>. Austrian wood resources do not only grow by volume, even the forest area increases by about 20 - 40 km<sup>2</sup> per year.

At the end of its life cycle the pure cellulosic fibre is accessible to biological decomposition mechanisms and degrades completely. Incineration with energy recovery is another disposal alternative for cellulosic materials. In both cases the decomposition products released into the atmosphere are reused for the assimilation of the plants.

So the natural origin and the disposal properties of viscose fibres offer excellent conditions for an environmentally-sound product. The only challenge is therefore to reduce the environmental impact of all production processes in the course of the life cycle by clean and environmentally-sound technologies.

### 3. SYSTEM BOUNDARIES

The material and energy balance presented does not describe a closed life cycle as depicted in this diagram for viscose fibres (fig.3). Our inventory begins with the supply of wood, includes the production of pulp and viscose fibres, and ends with the storage of staple fibres ready for delivery.

The manufacture of pulp and viscose fibres is illustrated in two separate modules. These cover the provision of process energy, required in the form of steam and electricity, the operation of connected recovery and environmental plants and the recovery of secondary products.

Extraction, manufacture and transport of raw materials and fuels as well as the packaging and transport of our products and secondary products have not been considered. All of the data stems from 1994. One ton of a.d. pulp resp. one ton of conditioned fibre of prime quality were defined as reference values.

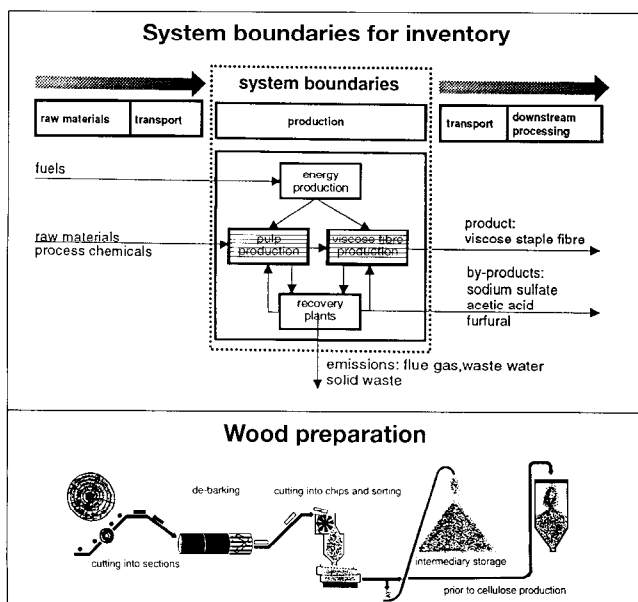


Fig. 3

From a systematic point of view, the treatment of the raw material wood is problematic. About 40 % of its material mass is found in the target product, pulp, another 4 % in the secondary products acetic acid and furfural and approx. 55 % of the wood mass is incinerated to produce energy.

We have now only considered the energy input into the system for that part of the wooden mass which is used for energy production and did not assign any energy content to the products. We believe this means of procedure is justified since we are dealing here with energy from replenishable raw materials and, in contrast to synthetic products on the basis of crude oil, the use of these substances does not lead to a depletion of limited resources.

In the same way, it is just as difficult to properly evaluate the secondary products acetic acid, furfural, sodium sulphate, sulphur and sulphuric acid which occur in the pulp and viscose process. A plausible model, for example, is to assign the consumption and emission values to products and secondary products alike in the same proportions. This would assign more than 40 % of the environmental load of the viscose process to Glauber salt.

In another model one could ascertain the ecological damages which occur during the conventional manufacture of our secondary products and allocate these to the main product, viscose fibre, in the form of a credit.

Both models are, however, speculative and obviously offer ground for controversial discussions. We decided, therefore, to consider the "worst case" and assign all consumption and emission values to the main product.

### 4. PRODUCTION PROCESS

Since the majority of you are quite familiar with the technology of pulp and viscose fibre manufacture, I would like to make only a short comment on the environmentally-relevant process steps of the integrated viscose staple fibre manufacturing in Lenzing.

Our raw material is debarked and chopped beechwood which is digested using the acid magnesium bisulphite process (fig. 4). In this cooking process the lignine is sulphonated and separated from the cellulose. In what is almost a completely closed chemical circuit the spent liquor is evaporated, burnt to produce energy and then fed into a recovery plant in which fresh cooking liquor is made from the combustion products. With the help of this costly closed loop operation and recovery process, the SO<sub>2</sub> emission can be reduced to a minimum.

The raw material wood is hereby used in its entirety (fig.5): about 40 % is extracted in the form of cellulose, another 7,5 % in the form of the secondary products acetic acid, furfural and xylose by unique extraction processes and the remaining materials contained in wood including the bark, are put to use via incineration in the form of steam and electricity. The brown stock is then washed and screened, bleached in several stages, dewatered and if necessary dried. In order to exclude the formation of toxic organo-chlorine compounds (AOX) the bleaching process is performed without chlorine chemicals using oxygen, hydrogen peroxide and ozone. The bleach plant effluents with a high organic load are evaporated and burnt. This totally chlorine-free pulp is the raw material for viscose fibre production.

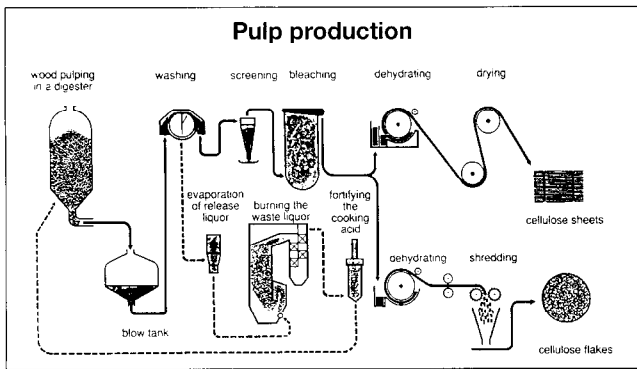


Fig. 4

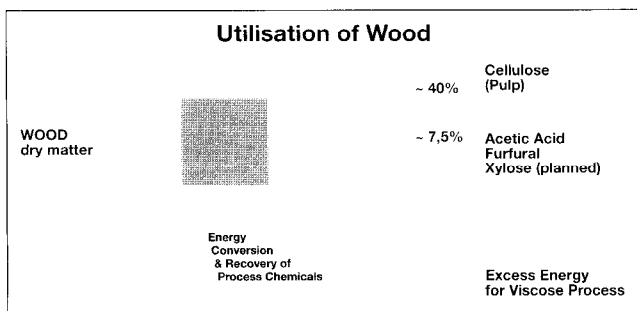


Fig. 5

As far as the viscose process (fig.6) is concerned I would just like to mention, that we use 3 different systems for the recovery of the off-gases :

- a SUPERSORBON absorption plant, which recovers CS<sub>2</sub> after removal of H<sub>2</sub>S by a soda washer,
- a SULFOSORBON plant, which converts H<sub>2</sub>S to sulfur and recovers CS<sub>2</sub> and sulfur and finally
- a sulfuric acid plant, which recovers H<sub>2</sub>S-rich strong gases in the form of sulfuric acid.

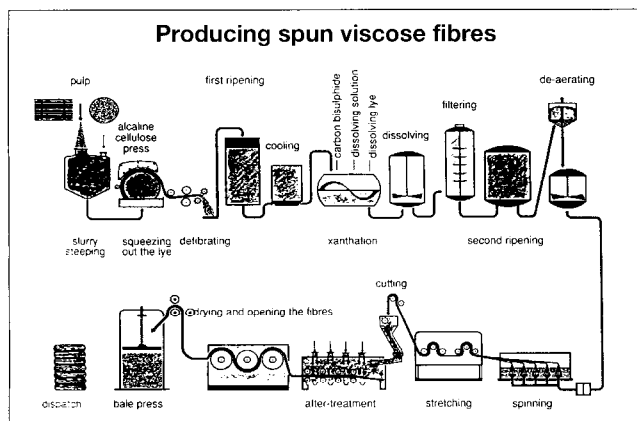


Fig. 6

The viscose staple fibre is washed in several stages, bleached with sodium peroxide or hypochlorite, opened, dried and pressed to bales.

The polluted waste waters from the viscose factory are cleaned together with those from the pulp mill in a two-step biological purification plant after precipitation of zinc.

**5. ENERGY BALANCE**

The energy balance for a process is of particular significance to environmental friendliness. Both the energy consumption itself and the type, origin and renewability of the combustion

materials and the technologies employed for flue gas purification have a significant influence on the environment. With respect to the provision of the energy required for processes, Lenzing is completely self-sufficient. Since pulp is only mechanically dewatered in our integrated manufacturing process but does not have to be dried, our pulp factory in fact produces more energy than it requires itself (Fig. 7). The fact that energy is linked between the pulp and viscose factory and that residual substances from the same process are utilized via incineration (thick liquor, bark, biological sludge) means that it is largely possible to do without the use of fossil fuels. Three quarters of the energy requirements are covered by renewable fuels; the CO<sub>2</sub> emitted is of plant origin and, therefore, does not contribute to the greenhouse effect.

The energy content of the different fuels was calculated at the lower calorific value.

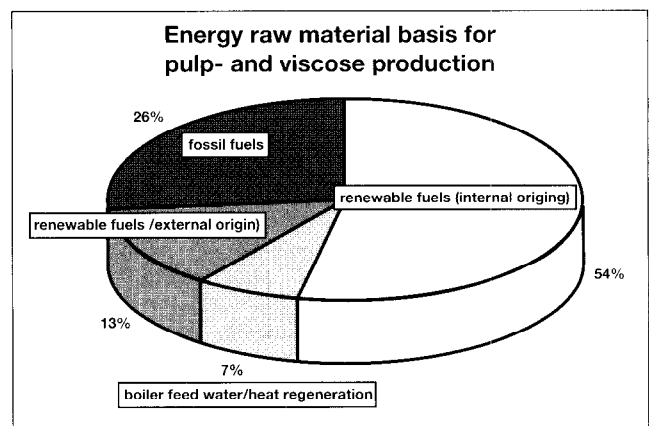


Fig. 7

**6. PULP INVENTORY**

The critical waste water parameters of a pulp mill are undoubtedly the organic substances expressed in COD, BOD<sub>5</sub> or TOC and the organochlorine compounds (AOX).

As a matter of fact the environmental standards and limits are quite different from country to country (fig. 8). Lenzing had to concentrate all the efforts in order to meet the limits set by the Upper Austrian authorities.

**Environmental legislation**  
International limits for pulp & paper mills

Parameter	International limits for Kraft pulp kg/t	international limits for Sulphite pulp kg/t	Germany "minimum requirements" kg/t	Austria limits for Sulphite pulp <sup>1</sup> kg/t	Lenzing 1993 Sulphite pulp kg/t
COD	25 - 100	35 - 160	70	40	7
BOD <sub>5</sub>	2,5 - 40	5 - 50	5	3	0,3
TOC	-	-	-	15	2,0
TSS	0,5 - 30	5 - 70	-	5	1,4
AOX	2 - 6	1 - 2	1	0,5	0

<sup>1</sup> valid in 3 - 6 years

Fig. 8

Some dissolving pulp producers still use chlorine or chlorine dioxide and dispose their polluted waste waters into the sea without biological purification.

In Lenzing the AOX problem was resolved in optimum manner using a bleaching sequence completely free of chlorine and chlorine compounds.

As far as the organic substances are concerned, the next diagram (fig. 9) shows developments since 1982. Here we can see the average BOD<sub>5</sub> emission of the Lenzing pulp,

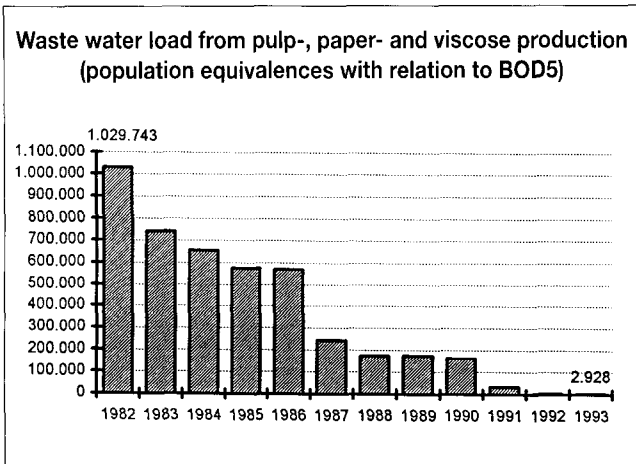


Fig. 9

paper and viscose fibre factory expressed in terms of population equivalences. The largely closed loop operation and the development of new technologies connected with the application of environmentally-friendly processes have allowed a reduction in waste water loads from 1 million population equivalences to 3000 population equivalences within the course of one decade.

With respect to atmospheric emissions, SO<sub>2</sub> is typical for a sulfite pulp factory and NO<sub>x</sub> is a flue gas component from power plants.

The complete interception of all flue gases containing SO<sub>2</sub> in the pulp area and their inclusion as combustion air for the recovery boiler made it possible to almost completely close the SO<sub>2</sub> circuit on the flue gas side. The investment in new recovery boilers with even more efficient flue gas desulphurization, the use of low-sulphur combustion materials for the production of energy and the realisation of different projects to save energy, led to a reduction in SO<sub>2</sub> emission by approx. 80 % within a six year period (fig. 10).

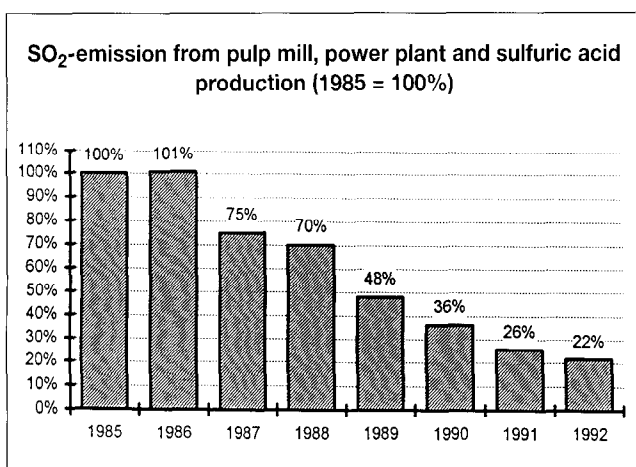


Fig. 10

Energy consumption is of course closely connected to atmospheric emissions. The integrated further processing of the dewatered wet pulp to viscose fibres has both economic and ecological advantages (fig. 11). Most European rayon producers have to buy pulp from suppliers from South Africa or America. If we assume, that Lenzing would produce its pulp in South Africa and transport it to Austria by ship energy consumption would increase by 60%, SO<sub>2</sub> emissions by 40 % and NO<sub>x</sub> emissions by more than 300 %.

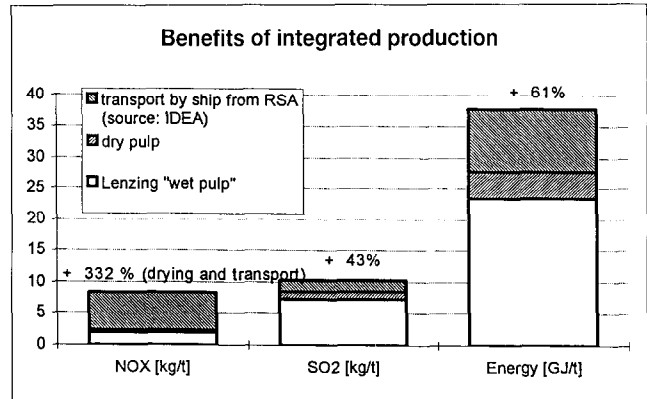


Fig. 11

### 7. VISCOSE STAPLE FIBRE BALANCE

The balance for a chlorine-free bleached viscose staple fibre can be illustrated in a similar way to pulp.

Since sulphuric acid production is a part of the recovery and flue gas purification system, this process is included in the fibre balance.

CS<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are atmospheric emissions which give a viscose factory that characteristic "Smell". The investment in costly flue gas purification plants in 1986, however, drastically reduced the emission of those intensively smelling components at Lenzing (figs. 12, 13).

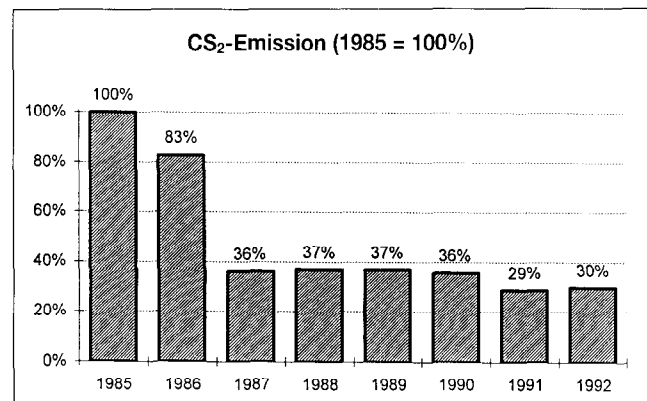


Fig. 12

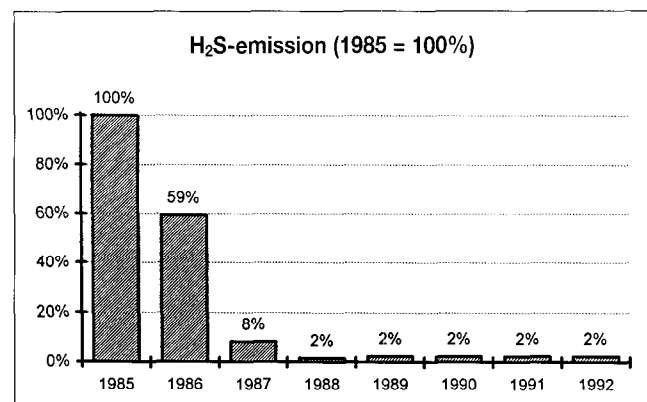


Fig. 13

So as not to impede the function of the biological purification plant, zinc is removed from the waste water via precipitation; the remaining emission is at a minimum due to the solubility limits. The sulphate load is still relatively high despite the largely closed nature of the circuit involved but does not represent an acute ecological problem at the moment. There

is, however, potential to further improve the viscose process in the future from an ecological point of view.

The bringing together of the two modules "pulp balance" and "viscose staple fibre balance" produces the total balance for the process from the beech trunk stage through to the staple fibre whereby the manufacture and transport of raw materials and process chemicals have still not been considered.

Since the individual balances have already been explained, I would now like to take a look at one characteristic parameter - BOD<sub>5</sub> emissions (fig. 14).

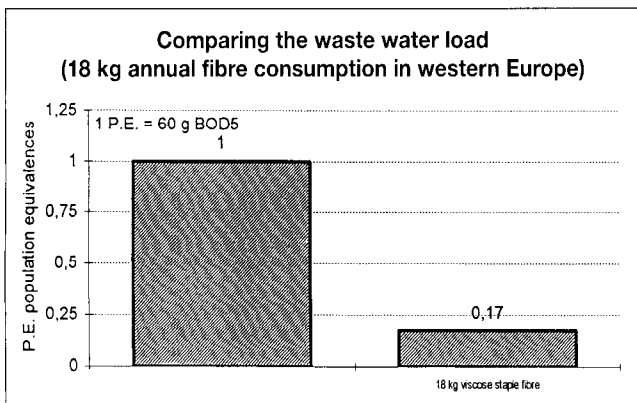


Fig. 14

In order to help you understand the extent of the BOD emission I would like to give you the following comparison: every human being daily produces a waste water load of on average 60g BOD which corresponds to the so-called population equivalence. The manufacture of 100 kg of viscose fibres effects a waste water load of less than 1 population equivalence. The per capita consumption of textiles equals about 18 kg/a in Western Europe. If all of these textiles were to be made of viscose, then the waste load daily produced by the average citizen would be five times higher than the waste water load from fiber production for his annual demand.

Due to the development and application of new environmentally-friendly processes, the investment of ATS 4 billion and consequent implementation of all possible methods to avoid or reduce toxic substance emissions, Lenzing has managed to make the viscose process environmentally sound. But Lenzing's beneficial efforts on the environmental side raised its production costs significantly. As long as different environmental standards and legislation allow the continuation of viscose production without state-of-the-art recovery and purification plants, environmentally-sound production is a clear disadvantage from an economical point of view.

Now we return to the very beginning of our considerations : the life cycle of rayon. Viscose fibres originate from wood, a natural regenerative resource from sustainable forest management. Environmentally-sound technologies as applied in Lenzing minimize the environmental impact of the pulp and viscose production processes. At the end of its life the cellulosic fiber is readily biodegradable or incinerable without supporting the greenhouse effect. So we can offer a fiber to the textile industry, which represents a high ecological potential.

### 8. VISCOSE VERSUS COTTON

It would be of special interest to compare ecobalances of natural and man-made cellulosic fibres - cotton and viscose. As an eco-inventory of similar methodology has not been published for cotton, a comprehensive assessment of all environmental impacts is not possible. So I would like to pick out some critical aspects (fig. 15):

Consumption of land :

Production of 1 ton of cotton needs in average an area of 17.000 m<sup>2</sup> of agricultural land, whereas 1 ton of viscose fiber consumes the annual growth of only 8.000 m<sup>2</sup> of natural forest. Thus the productivity of natural forests as cellulose producers is twice as good than that of a cotton plantation.

Water consumption :

Manufacturing of pulp and viscose fibers are known as wet processes with a high demand of process water, but irrigation of cotton consumes extremely high amount of water. Depending on the geographical location between 7.000 and 29.000 m<sup>3</sup> of water are consumed per ton of cotton, while the specific consumption of the integrated manufacturing process in Lenzing is only 500 m<sup>3</sup> per ton of viscose fiber.

Harmful substances :

In order to achieve high yields, high amounts of pesticides, herbicides, defoliants and fertilizers are used during cotton production. It is estimated, that up to 25% of the world's pesticide production is used for cotton. WHO estimates, that especially in the developing countries 30.000 people die every year as a result of pesticide application and 1,5 million cases of poisoning are reported. Potential pesticide and PCP residuals in cotton fabrics require intensive testing according to the eco-tex standard, whereas the viscose fiber easily can comply with this test.

Ecological Aspects Cotton vs. Viscose		
	Cotton	Viscose by Lenzing
Utilisation of land	agricultural land 17000 m <sup>2</sup> /t fibre	natural forests 8000 m <sup>2</sup> /t fibre
Consumption of water	7000-29000 m <sup>3</sup> /t fibre (irrigation, > Lake Aral !)	500 m <sup>3</sup> /t fibre (process and cooling water)
Energy consumption	approx. 40 GJ/t fibre	approx. 75 GJ/t fibre (75% from biomass)
Fertilizers	700-1100 kg/t fibre	no fertilizers
Toxicological aspects	pesticides, herbicides, defoliants, PCP for conservation high toxicity up to 30 kg pesticides/t fibre	no pesticides, herbicides no PCP, emissions from pulp and viscose production
Human safety aspects	WHO-statistics for pesticides : cases of human poisoning: 1.500.000/a cases of death : 28.000/a PCP contains traces of dioxins, banned in Germany	occupational exposure limits for CS2 and H2S

Fig. 15

Taking all this into account, a viscose fibre produced by applying clean technologies seems to create even less environmental impact than the natural fiber cotton. I have to admit, however, that a comprehensive ecological comparison of viscose and cotton would require comparable sets of data compiled by a similar methodology, which are not available at the moment.

### 9. CONCLUSIONS AND OUTLOOK

Based on a natural, replenishable raw material and manufactured by clean technology biodegradable viscose fibres are an environmentally-friendly product for the textile

industry. Some fashion designers have already discovered these benefits and create articles from totally chlorine free viscose fibres by using environmentally-sound dyeing and finishing techniques. At the moment this is just a niche market but it attracts increasing interest from the consumers.

Tools like a life cycle inventory or ecobalance are used to compare and assess the ecological properties of textiles. It is the commitment of the fiber producers to provide a data base for the textile industry. This enables the textile industry to take into account all environmental impacts throughout the textile chain and to design environmentally-friendly products.

The European textile industry suffers from the shifting of capacities to low-cost countries. It will become more and

more difficult to stay competitive. A combination of high quality, top technology and high ecological standard could be a strategy to survive in this strong competition. Viscose produced by clean production technologies can meet these requirements and will keep its place among the textile fibres.

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

I would like to thank Andreas Kreindl and Stefan Köbrunner from Lenzing AG for their contributions.



# TECHNOLOGY AND ITS DEVELOPMENT IN THE VISCOSE INDUSTRY

R. F. Duveen, Ing. A. Maurer S. A., Switzerland

The continuous search for improvements of the viscose process in order to reduce raw materials and utilities, and to minimise the impact on the environment led to following new developments:

- A double steeping press with a second alkalisation step integrated in one single machine. This results in substantial savings of CS<sub>2</sub> and NaOH.
- A new continuous dissolving system with low energy demand for efficient dissolving of xanthate, including an improved viscose slurry homogeniser.
- A new viscose backflush filter eliminating disadvantages of current filter systems in operation.
- An integrated waste gas treatment system, removing sulphur compounds by catalytic oxidation. The H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> formed is directly absorbed into the spinbath. Further a new type of waste gas treatment for large air flows and low sulphur concentrations, especially attractive for the rayon filament and sausage casing industry.

Further possible improvements for the viscose process are outlined.

## 1. Introduction

Although the technology for making viscose products is more than 100 years old, there is a continuous need for further developments in order to improve productivity and product quality, to reduce the production cost and to minimise the impact of the process on the environment.

During the last decades, the production capacity of a single staple fibre line could be raised stepwise to 120 t/d per line. Also the product quality could be improved continuously.

The competitive position of the cellulosic fibres and the continuous economic pressure to reduce the production cost as well as to solve the problems with liquid and gaseous wastes, have led to several developments, which now have been implemented in existing and new plants.

Following four recent developments are presented, which have been successfully introduced in the viscose industry.

The aim of these technologies is to reduce costs for raw materials and utilities as well as to minimise wastes and thus the impact on the environment.

## 2. Double steeping

The principle of double steeping is well known and is presently practised in the viscose industry in certain areas of the world, by using two subsequent steeping systems; however the investment and operating costs of such a double system are too high to be economically attractive.

Filterability in function of NaOH concentrations (after double steeping)

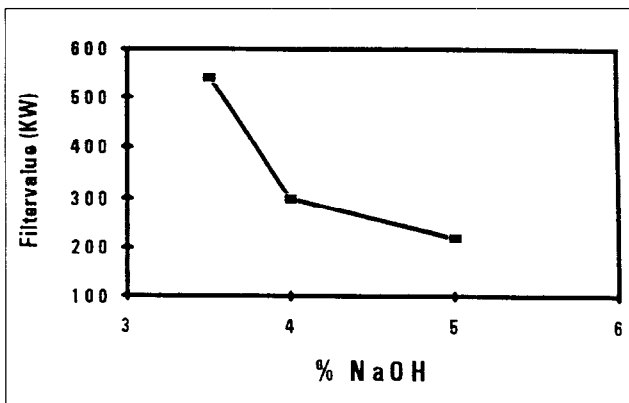


Figure 2

The potential savings of double steeping are demonstrated in Fig. 1 and Fig. 2.

It can be concluded, that the application of double steeping leads to remarkable savings in both CS<sub>2</sub> and NaOH.

This has been the reason for the development of the Double Steeping Slurry Press, which allows to perform the double steeping on one single machine.

The design of the Double Steeping Slurry Press is shown in Fig. 3.

Comparison of single steeping with double steeping

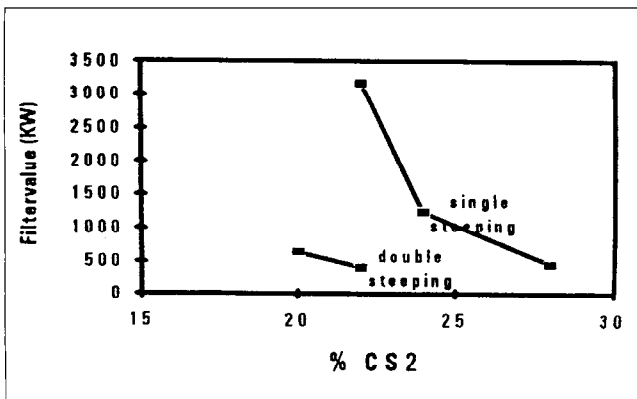


Figure 1

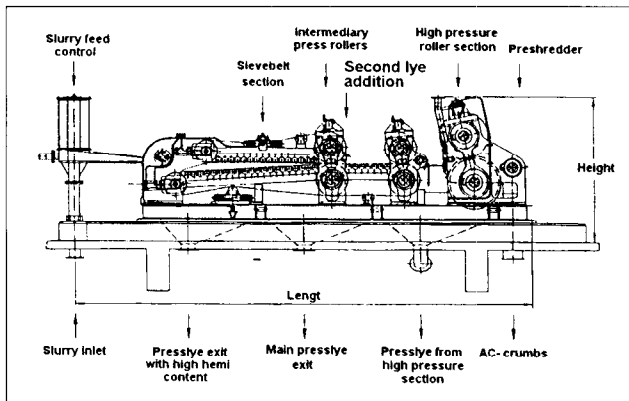


Figure 3

After the first pressing, a fresh second lye is added, which is lower in concentration, and at a slightly increased temperature.

Results from a production plant (Fig. 4) demonstrate that the potential savings of this technology are in the order of 60 US\$/ton. Further improvements will lead to even higher savings.

Comparison single with double steeping (data from a production plant)				
Steeping:		single		double
Daily capacity		60 tpd		60 tpd
		consumption		consumption
		per/to	US\$	per/to
		US\$		US\$
NaOH	500 US\$/to	0.59	295	0.51
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85 US\$/to	0.75	64	0.65
CS <sub>2</sub>	540 US\$/to	0.17	92	0.15
<b>total</b>		<b>451</b>		<b>391</b>

savings: 59.30 US\$/to  
corresponding to 1.25 Mio. US\$ per annum

Figure 4

The cost difference between the Double Steeping Slurry Press and a single steeping press is only marginal.

Thus, with this system it is possible to reduce raw materials and to minimise liquid and gaseous wastes.

### 3. Continuous dissolving system

In most plants, the dissolving of cellulose xanthogenate is carried out in a discontinuous manner (Fig. 5).

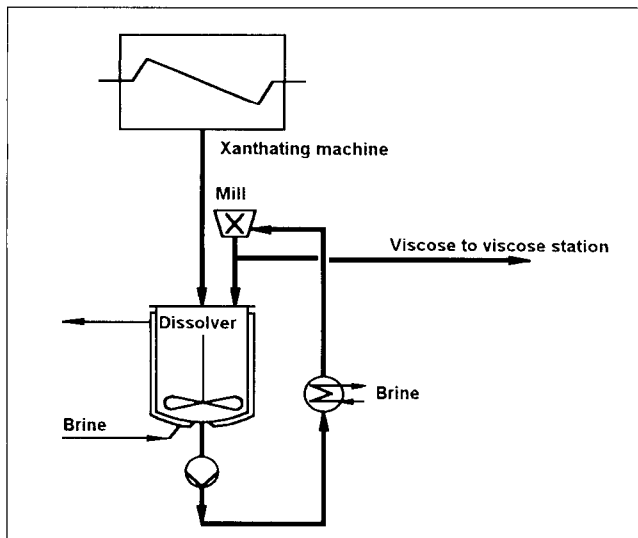


Figure 5

It is a proven system, however with a number of disadvantages:

- The energy consumption is high (approx. 100 kW/ton VSF).
- High peak loads at each start of a batch.
- Limited production capacity, i.e. large number of dissolvers required for high production capacities.
- Inefficient and unpractical mills on top of the dissolver.

The dissolving efficiency is highly dependent on the size and shape of the particles; on the other hand it is known that these xanthogenate particles - often present as lumps - shall not be grinded with high energy dissipation. Furthermore, it has been found that intermediate residence time is necessary for an optimal dissolving process. This also allows the CS<sub>2</sub>, which

is released during the particle reduction procedure, to re-dissolve and react further.

It was therefore desirable to find a system, which is capable of eliminating before mentioned disadvantages. This need has led to the development of the Continuous Dissolving System (patent pending) as shown in Fig. 6.

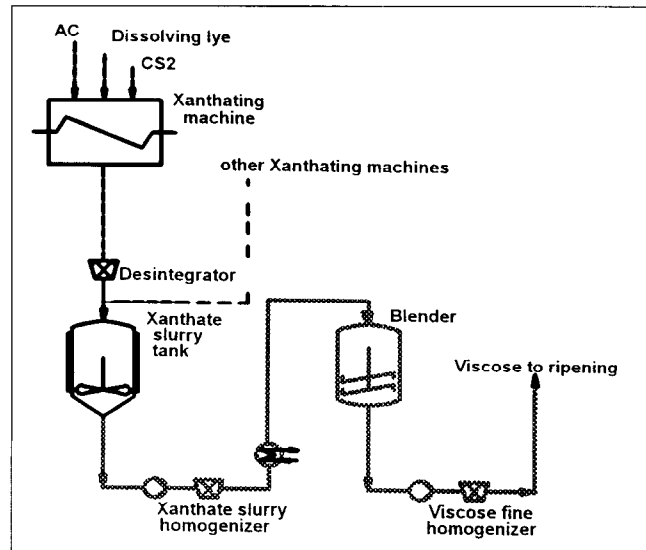


Figure 6

#### Description:

One Continuous Dissolving System (patent pending) may be used for one or more xanthating machines.

The xanthate leaving the xanthating machines, (batchwise or continuous), along with the dissolving lye, is passing through a Desintegrator, where the lumps are cut by rotating knives down to the size of a fingernail.

The xanthate slurry is received in a Xanthate Slurry Tank, from whereon the process becomes continuous. The Xanthate Slurry Tank is equipped with a special designed stirring system in order to prevent settling and agglomeration of the particles. Thus the dissolving process is already started in this tank.

From here, the xanthate slurry is pumped continuously through a special designed Xanthate Slurry Homogeniser and a Cooler into the Blender, where the dissolving process continues.

The homogeniser (Fig. 7) is equipped with a stator and rotor, each with teeth of a special shape in order to generate only high shearing but no grinding (Fig. 8). The particles are thus more cut than pulverised. All particles have to pass the gap between stator and rotor in order to secure a defined particle size distribution. The gap between rotor and stator is adjustable.

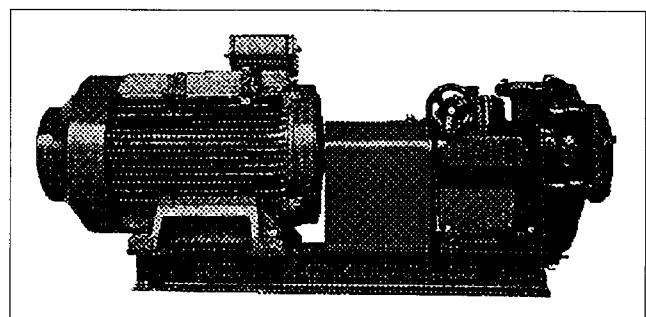


Figure 7

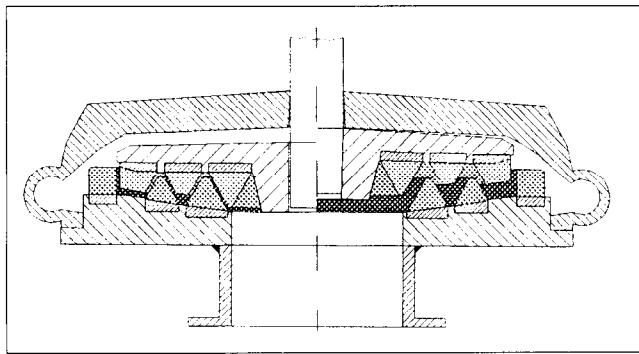


Figure 8

The subsequent Cooler improves the dissolving process. Any CS<sub>2</sub> set free, will have time to redissolve. The system is completely enclosed.

After the required residence time in the Blender, the viscose is pumped through a second homogeniser, the Viscose Fine Homogeniser. This is the same type of machine but with modified rotor and stator profiles and a smaller gap in-between.

The Continuous Dissolving System offers the following benefits:

- The energy consumption is lowered from 100 kWh/ton down to 35 kWh/ton.
- The high peak loads are eliminated, because the process is now continuous.
- The system can be built for large production capacities. The tank volumes may be adapted accordingly.
- The homogenisers are very efficient and are installed on the floor for easy access. The risk of CS<sub>2</sub> escape into the blender is eliminated.

The efficiency of the new homogeniser is demonstrated in Fig.9, where a comparison is made between the first homogeniser (MAURER) and a conventional homogenising system:

Viscosity, particle size distribution, and filterability are all improved.

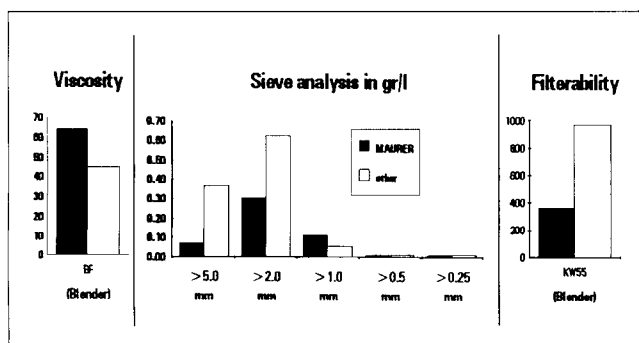


Figure 9

#### 4. MAURER CONTIDISK Filter

The filtration of viscose has successfully been carried out with filter presses for many decades. This method of viscose filtration was optimised over the years and very good viscose qualities could be achieved. However, one of the main disadvantages of the filter presses are the labour intensive cleaning procedures. Driven by raising labour costs, the industry has therefore been looking for other filtration systems.

Some producers are now using filtration systems, where the viscose is filtered over a precoat layer on filter plates, which can be cleaned periodically. Also these systems are working

well, but the work-up of the precoat layer is costly.

Lately, several backflush filtration systems have been tested and some are introduced in the industry and are running well.

However, also these backflush filters have one or more of the following disadvantages:

- Certain filters need relatively high filter pressures.
- Some types of filter elements are difficult to clean.
- Other filter elements are very large and have to be replaced completely if partially damaged.
- Some filters do not utilise the full filter area.
- Maintenance of some filters is difficult, labour intensive and/or expensive.
- The liquid volume within the filters is large. This results in high losses, when they have to be cleaned.
- No uniform flow pattern and thus a high risk of viscose coagulation within certain areas of the filter.
- Dead ends and thus viscose coagulation and build-up.
- Some filters require a large backflush volume, resp. a large percentage of rejected viscose.

All these disadvantages were accepted, mainly because these backflush filters were still more economic than filter presses or precoat filters. But it would be more desirable to eliminate some or all of the before mentioned disadvantages.

These considerations have been the main motivation for the development of the MAURER CONTIDISK Filter.

The task was to create a filter

- with no dead-ends
- with a uniform flow pattern
- with a minimised backflush volume resp. percentage of rejected viscose
- with a minimum liquid volume
- with a better filter fleece utilisation
- which may be operated at moderate filtration pressure
- with a simple maintenance procedure
- with filter plates that can be cleaned easily.
- and with a compact design.

The constructive principle of the MAURER CONTIDISK Filter is shown in Fig. 10.

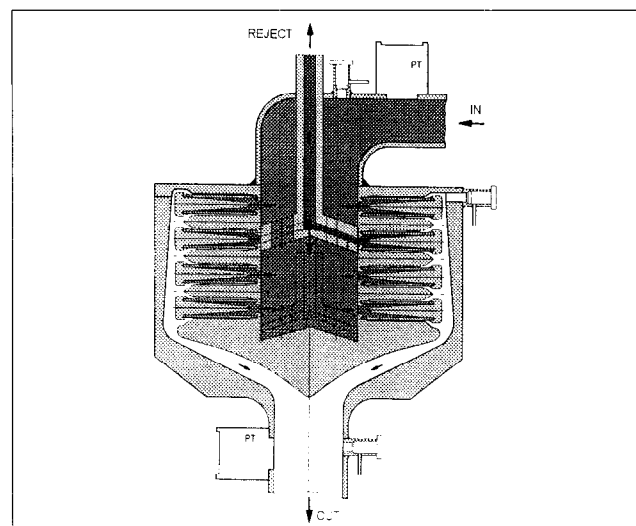


Figure 10

The CONTIDISK Filter is an automatic backflush filter, where each filter plate can be backflushed with filtrate, during filtration operation. The shape of the filter housing and the flow channels are made in such a way that the viscose flow is uniform and at constant velocities. No dead-ends are present. Consequently, the filter may be operated for a longer period of time minimising the maintenance costs. The filter is of a compact design with a minimum working volume and a minimised backflush volume. Thus minimising viscose losses and waste. The filter can be opened easily and quickly. Used filter fleeces can be replaced and cleaned separately.

The MAURER CONTIDISK Filter (patented) has now been introduced in the industry since one year and has proven its feasibility.

## 5. KVT-SULFOX process

The emission of sulphur compounds ( $\text{CS}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ ) in the waste air has been, and still is, a problematic aspect of the viscose industry. Over the years, several technologies have been developed and some have been implemented, in spite of the high investment and operating cost.

Only the availability of improved catalysts made it possible to develop cost effective catalytic oxidation systems for the conversion of  $\text{CS}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  into  $\text{SO}_2$ , then into  $\text{SO}_3$  and finally into  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

The fact that  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is used in the spinning process led to the idea to integrate the waste air treatment system within the viscose staple fibre process (Fig. 11).

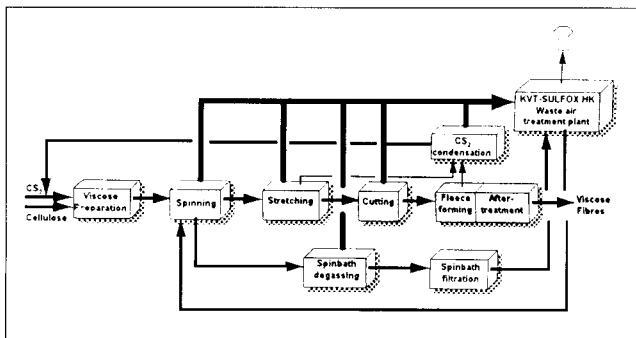


Figure 11

With the implementation of the KVT-SULFOX-HK, the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is directly absorbed in the circulating spinbath. A further advantage is the direct recovery of the surplus thermal heat, which is partly used for evaporation of water and partly to increase the temperature of the spinbath.

Alternatively,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  can also be recovered in a concentrated form (98 %).

KVT-SULFOX systems are available for air streams containing more than  $3 \text{ g/Nm}^3$  of  $\text{CS}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ .

For lower concentration the KVT-SULFOX-REG system was developed.

The waste gas streams of rayon filament and sausage casing plants are normally large ( $\gg 100'000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) and with low  $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{S}$  concentration ( $0.5 - 1 \text{ g/Nm}^3$ ). For this application, the KVT-SULFOX-REG is best suited (Fig. 12).

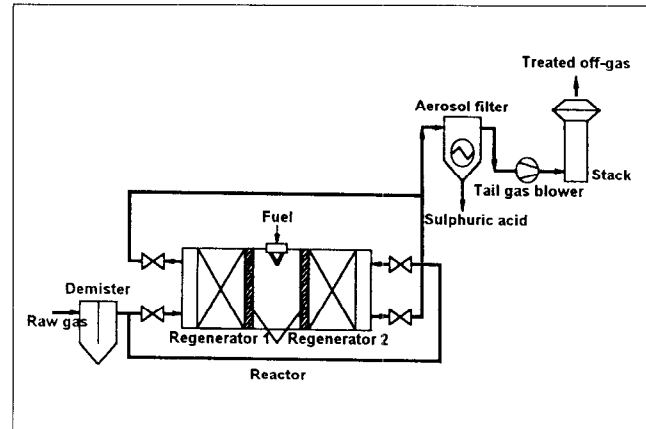


Fig. 12

### Description:

KVT-SULFOX REG is based on a honey combed catalytic oxidation process. The catalyst beds consists of a proprietary catalyst, which converts the  $\text{CS}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  directly to  $\text{SO}_3$ .

The raw gas is heated up by the hot ceramic honey combed Regenerator 1. As a result of this the ceramic walls of the Regenerator 1 are cooled off. The hot raw gas is then led over the catalyst and converted to  $\text{SO}_3$ . Then the hot treated air releases its heat to the cold ceramic honey combed Regenerator 2. The whole process is then repeated by alternating the flow direction. The raw gas is then goes through the hot Regenerator 2 and then out through the cold Regenerator 1. The sulphuric acid and its aerosols are recovered by condensation and in the Aerosol filter. The cleaned air, which is in full compliance with TA-Luft regulations, is then led to atmosphere.

The operation is simple and the investment costs are low compared to other systems.

## 6. Final remarks

The examples given before, are showing that the potential for innovation in the viscose industry is still present. Developments, like these ones, are necessary to strengthen the competitive position of the viscose industry and to secure the future of this ever interesting technology.

Further improvements are for example necessary in waste water treatment, spinbath filtration, spinning technologies and overall raw material and utilities requirements:

- New separation techniques will make it possible to remove zinc from waste water and to return it to the spinbath;
- New filtration methods will improve the performance of the spinbath filtration;
- New continuous spinning techniques will be introduced for rayon filament,

and last but not least:

- The electron beam processing of pulp will change the economics of the viscose process entirely by reducing the raw material consumption and by limiting the formation of effluents.

The viscose technology has therefore still a promising future.

# STATUS OF ELECTRON PROCESSING TECHNOLOGY FOR THE VISCOSE INDUSTRY

Srinivasan Rajagopal, Terry Stepanik, AECL, Canada

*Based on information supplied by pulp producers, integrated pulp-viscose producers, research institutes, literature reviews, and personal communications; an attempt is made here to provide an overview on the status of Electron Processing Technology (EPT) related to the viscose industry. A brief outline of electron accelerators is included. Due to the sensitivity of various trials, it has not been possible to provide details of all evaluations. During the past few years in particular, EPT has been evaluated globally by major players in the*

*industry. These include laboratory and plant scale tests of viscose and fiber quality. Due to the intense activity and collaboration between the cellulose products industry and AECL's accelerator applications technology group, it has been demonstrated that laboratory experiments could be reproduced at the plant scale and all claims to the benefits of EPT were met. The next phase, optimizing the spinning conditions, is underway to demonstrate that the benefits of EPT can be carried all the way through to the fibre.*

## Introduction

An attempt is made here to provide an overview on the status of Electron Processing Technology (EPT) related to the viscose industry. A questionnaire requesting information from the cellulose products industry, literature searches, and personal communications provided the data base for this presentation. Due to limited time available for the preparation and duration of the talk, it has not been possible to provide a comprehensive report. Also due to sensitivity of some evaluations, only limited information regarding certain trials could be divulged.

## Electron Processing Technology (EPT)

The application of EPT to the viscose industry is illustrated below. The dissolving pulp is electron treated off-line before going into the viscose process. The High energy electrons interact with cellulose producing two main effects: cellulose activation and DP reduction. These phenomena translates into tremendous benefits with respect to chemical consumption, pollution abatement and process control.

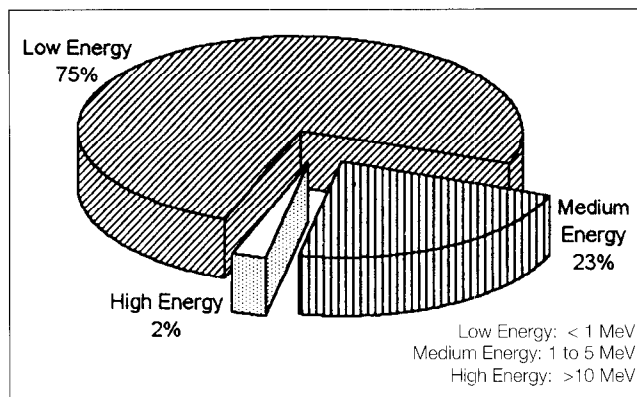


Fig. 2

The energy of the electrons produced by the accelerator controls the depth of penetration into the material by the electron beam. For example, in a single pass, electrons produced by a 10 MeV accelerator can penetrate a pulp stack of 4.4 cm with a bulk density of 0.75 whereas electrons from a 1 MeV accelerator can only penetrate a thickness of 0.4 cm.

The power of an accelerator relates to throughput. A 50 KwkW accelerator can process approximately 50,000 tonnes of pulp per year at an electron dose of 10 kGy whereas a 10 KwkW accelerator can handle 10,000 tonnes of pulp per year at an electron dose of 10 kGy.

As seen in the figure above, there are relatively few high energy accelerators but their numbers are slowly increasing as the market expands. The present estimate is 20 high energy industrial accelerators.

### Conventional Viscose Process

### Viscose Process – Electron Processing

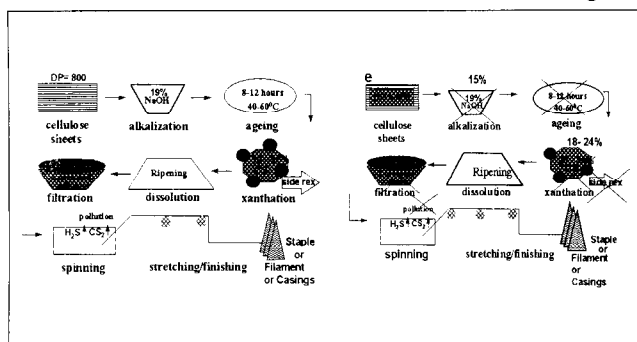


Fig. 1

## Electron Accelerators

There are over 700 accelerators in use today used in various industrial applications. These applications include the cross linking and scissioning of plastics, sterilization of medical devices, and the dis-infestation of bulk products. Industrial accelerators may be classified based on the energy of the electrons produced.

## Electron Processing Technology: Before 1990

**1952** The first investigation on the treatment of cellulose with high-energy radiation (1). The main effects observed were reduction of the degree of polymerization (DP) and a higher rate of acid hydrolysis.

- 1957** DP reduction is part of the viscose process. Irradiation has a potential to replace the conventional aging step. First reports appeared in 1957, when E.I. du Pont de Nemours and Company applied for patents in Germany and in 1960 in Britain (2,3). Patent claims: better control of aging process, excellent viscose clarity.
- 1967** Bartunek reported using irradiated pulp to eliminate the conventional aging step. He reported that it was possible to do so, but did not see any economic advantage to it (4).
- 1971/**
- 1972** Group of Japanese scientists, Ueno, Murakami, and Imamura, performed extensive investigation on the effects of gamma and electron beam irradiation on dissolving pulps and the capability of irradiation to replace the ageing process (5-9). Results indicated that properties of viscose produced from irradiated pulp were similar to those produced by the conventional method. They also compared treatment of pulp on a large scale by gamma rays and by medium energy (2 MeV) and low energy (0.5 MeV) electron accelerators. The results indicated the following:
- 1)  $^{60}\text{Co}$  slab sources inapplicable in all respects (throughput too low).
  - 2) 2 MeV accelerator gives optimum results with respect to pulp DP but suffers from high capital cost and complicated pulp handling.
  - 3) low energy accelerator may be best compromise, but requires lead back-scatter plates to improve effects on pulp DP. Advantages include low capital cost and no pulp handling if installed at the ends of the pulp machines.
- 1980** Fischer K; Wilke M; and Goldberg, W. of Filmfabrik Wolfen, were granted a patent on viscose preparation. - by activating cellulose with energy radiation followed by treatment with sodium hydroxide solution (10). The patent was granted for the countries Sweden, Finland, Germany, and Austria. The claims of the patent were as follows:
- „The irradiation causes preactivation of the cellulose, with loosening of the structure and reduction of the degree of polymerisation. Alkalisiation can be carried out with less concentrated NaOH solution, and a prematuring stage can be omitted. The consumption of  $\text{CS}_2$ , NaOH, NaOH, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the process is reduced. Plant investment and running costs for the process are reduced.“*
- 1983, 1984, 1987, and 1991** Fischer K., Goldberg W., and Wilke M., published data on the various effects of irradiation of cellulose with high-energy electrons, including effects on molecular and supermolecular changes in the cellulose (11-14). Starting from the initial and target degree of polymerization, a model equation was established to determine the necessary irradiation dose for the production of regenerated fibres. The data also included information on the effects of using irradiated pulp in the viscose process and showed that treatment of cellulose with ionizing radiation activates the cellulose and allows the use of lower concentrations of carbon disulfide.
- 1985** AECL Accelerators and Radiation Applications, AECL, formed with the mandate:
- To discover, develop, and promote industrial uses for ionizing radiation. Original mandate included use of ionizing radiation from  $^{60}\text{Co}$  sources as well as from IMPELA, the world's first high power, 10 MeV electron linear accelerator capable of handling industrial capacity throughputs
- 1987** Laine, Jakko, E.; Haukkovaara, Esko; Oraviita, Pekka; Peltola, Pentti (Kemira Oy, Valkeakoski, Finland) investigated EPT to replace ageing process (15). Results showed that electron treatment of pulps to eliminate conventional ageing is feasible, ; factory space was greatly decreased due to elimination of rotating drums, and properties of fibres remained practically unchanged. "This experience, together with the advantages of pulp irradiation will definitely warrant further investigations into its utilization in full mill-scale".
- 1988** Sokira, A. et al, studied gamma treatment of pulp and its effects on the viscose process. Results indicated gamma treatment increased the reactivity of the pulp in the xanthation process (16).
- 1988** Stavtsov reported on effects of radiation on pulp (17). Radiation-modified cellulose had an elevated reactivity in viscose formation.
- 1989** First treatments of dissolving pulp performed at AECL, Whiteshell Laboratories for a viscose producer.
- Electron Processing Technology: (1990-Present)**
- 1991** A few viscose producers in Europe initiate laboratory scale trials using pulp electron treated by AECL. The introduction of IMPELA enables both large and small viscose companies to evaluate the technology from a non academic point of view.
- 1991** Stavtsov assigned a patent covering the Soviet Union concerning irradiation of cellulose with accelerated electrons and its use in viscose process (18). The method reduces carbon disulphide consumption without affecting viscose quality.
- 1992** More viscose producers in Europe initiate laboratory scale trials using pulp electron-treated by AECL.
- Sokira and Belasheva publish work on effects of gamma irradiation on pulp and use of irradiated pulp in viscose production. Reactivity toward viscose formation was significantly improved, and the ageing (pre-ripening) time could be greatly shortened. Because of the good filterability of the irradiated viscoses, it was possible to use highly concentrated viscose.
- AECL acquires rights to 1980 patent owned by Fischer, Goldberg and Wilke.
- 1993** Wilfred Goldberg spends a term at AECL assisting with commissioning of viscose production laboratory. Pulp producers from USA initiate laboratory scale trials using pulp electron-treated at AECL. The viscose lab at AE-

CL's Whiteshell Laboratories enables AECL to work in parallel with viscose and dissolving pulp producers, thereby significantly reducing the time required for EPT evaluation.

**1994** AECL and Hoechst Faserwerk Kelheim present collaborative work on use of electron treated pulp in viscose production at Akzo Nobel Conference in Sweden. In addition to lowering CS<sub>2</sub> consumption in the viscose process, the effect of EPT on cellulose reactivity and alkali reduction (see figures below) was demonstrated. Six new viscose and pulp producers begin evaluating the technology with AECL.

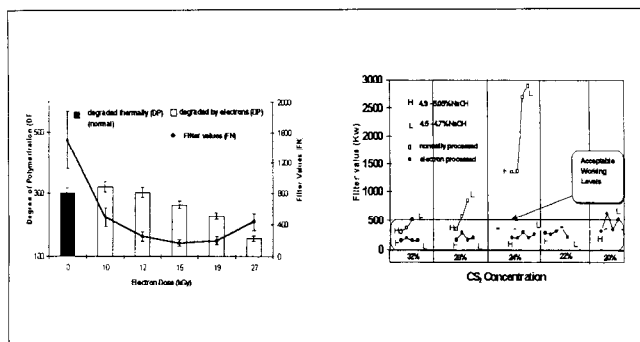


Fig. 2

**1994** Stavtsov presents work on use of radiation modified pulp in viscose production at Akzo Nobel Conference in Sweden. Work complements that of AECL. Viscose was made using 15% CS<sub>2</sub>.

**1994** AECL and Hoechst Faserwerk Kelheim present collaborative work on use of electron treated pulp in viscose production at Fiber Society conference in Atlanta, Georgia.

**1995** AECL and Hoechst Faserwerk Kelheim present collaborative work on use of electron treated pulp in viscose production at 34<sup>th</sup> International Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Austria Sept 20-22.

**1995** Stavtsov presents work on use of electron-treated pulp in viscose production at 34<sup>th</sup> International Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Austria Sept 20-22. Data on spinning characteristics presented indicated that the spinning characteristics of fibre from electron treated pulp were as good as those from untreated pulp.

**1995** Fischer presents a brief summary on the Structural changes after E-Beam Treatment at PETAS Seminar, Ahrensburg, Germany, September 25-27, 1995 hosted by August Ristelhueber GmbH & Co.

**1995** AECL present overview on use of electron treated pulp in viscose production at PETAS Seminar, Ahrensburg, Germany, September 25-27, 1995 hosted by August Ristelhueber GmbH & Co.

**1995** August Ristelhueber presents structure of a new company designed to electron treat pulp at a contract service facility in Germany. Several scenarios of pulp transfer logistics were presented.

**1995** CEF conducts a mill scale trial using electron treated pulp. Only limited information has been released at this time.

**1995** Svenska Rayon conducts a small scale trial using electron treated pulp. Very encouraging results were reported.

Integrated pulp-viscose producers and viscose producers conduct elaborate laboratory trials preparing for large scale plant trials.

Viscose sausage casing industry plans to conduct a small scale plant trial. Other viscose producers are completing preliminary evaluations.

**1996** CEF to conduct a larger scale trial with electron treated pulp.

AECL and Ing. A. Maurer S. A. enter into a co-operative marketing agreement for the supply of electron processing facilities for use in the viscose industry.

**1997** Viscose and integrated viscose-pulp producers to conduct mill scale trials.

**Overall Status**

As shown in the figure below, various companies and research institutes have been evaluating EPT and making progress in the past forty years. With the advent of high energy, high power electron accelerators, environmental pollution controls, rising pulp and chemical costs, decaying drums and plant process problems- more industries have significantly increased their efforts in the last seven years in evaluating EPT.

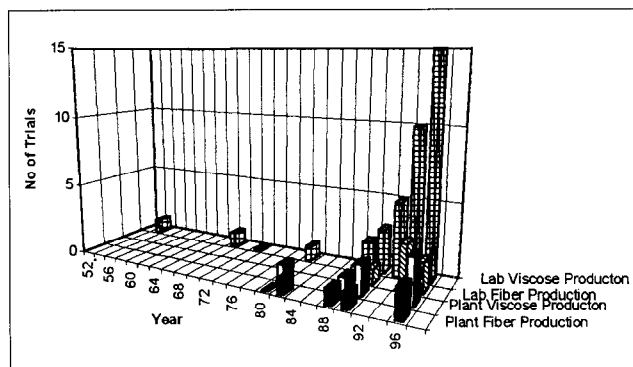


Fig. 3

**Viscose Quality: Laboratory Evaluation**

In the last decade, tremendous activity has been noted in the production of viscose at the laboratory scale using electron-treated pulp. The viscose quality from these trials vary. A large percentage of clients have demonstrated success in:

- obtaining good quality viscose under the following conditions.
  - lower CS<sub>2</sub>
  - lower steeping alkali
  - lower SIV
  - higher CIV
- reducing or eliminating ageing time.
- use of lower grade pulps.

On the other hand, there are still a small number of clients struggling to obtain beneficial results in viscose production from electron treated pulp. Their problems include

- rising hemi content in steeping lye
- good filterability but poor viscosity or vice versa
- low ripening index of viscose.

### Viscose Quality: Plant Evaluation

The first plant trial held at Filmfabrik Wolfen in the eighties produced high quality viscose under reduced CS<sub>2</sub>, lower steeping and lower dissolving alkali conditions. Only limited, information has been obtained from the two plant trials conducted by CEF and Svenska Rayon in 1995. However, there is general consensus regarding successful production of good quality viscose using EPT under lower chemical concentrations. Pollution abatement has been a major advantage. A problem with the coloration of the pressed lye was reported by Svenska Rayon.

CEF released the following in relation to viscose quality

- A significant reduction in CS<sub>2</sub> consumption was achieved while producing a viscose with good filterability
- Results from chemical savings and pollution abatement are attractive.

### Fiber Properties: Laboratory Evaluation

Though a handful of groups have been evaluating the fiber properties using EPT, the results are not conclusive. The evaluation of fiber properties has been restricted due to limited viscose available for these tests. Some aspects reported so far include reduced tenacity and elongation of the fibre

### Fiber Properties: Plant Evaluation

Please note that the following reports are based on different viscose processing conditions.

- The first plant trial held at Filmfabrik Wolfen provided the following data regarding fibers.
- From a table of textile and mechanical properties, they infer that the fibres met the quality criteria for viscose fibers.
- The fibre tear strength was slightly higher than for conventional fibres.
- There was a drop in fibre elongation and loop strength.

CEF has not released information on fiber properties as they believe that the fiber properties must be improved. A larger scale trial is scheduled for later this year to further evaluate the product quality.

Svenska Rayon also reported a lower fibre elongation.

### Electron Processing Technology: 1997 and Beyond

The viscose industry is over one hundred years old. Some in the industry have remarked that EPT is the best thing that has happened to the viscose process in 90 years. Most of the work on EPT carried on so far has focused on obtaining good filterable viscose using reduced chemical consumption. Presently the focus has been shifted by the major players towards obtaining good quality fibers from the viscose. There is significant activity in this area in both Europe and Asia. Professor Stavtsov (20) states that there are several avenues

to improve the quality of fibre. He adds that there is potential to form new types of hydrated cellulose products (fibers, films and casings) from low substituted xanthates, which, to a sufficient degree, would maintain properties in the wet state. The spinning experts in the industry suggest that optimization of the spinning process has to be done before any meaningful interpretation can be made. Several viscose producers are working toward optimizing fibre properties. While it is expected that these results will produce positive results in the next few months, unfortunately, due to the nature of the industry, these results will probably not be disclosed. We are now pursuing opportunities for conducting spinning trials for which the results and procedures can be disclosed to AECL's clients.

In summary, to be attractive to viscose producers, electron processing technology must offer economic and environmental benefits while producing a product that is as good as or better than that produced in the conventional process. The results from various trials suggest that electron processing of pulp on a plant scale can reduce consumption of CS<sub>2</sub> and NaOH significantly. The results also indicate that emissions of CS<sub>2</sub> can be decreased considerably (or give an equivalent reduction of the load on environmental treatment facilities). Additional practical benefits include off-line processing, and elimination of conventional ageing equipment, resulting in distinct improvements in process operation maintenance and space requirements. From a practical standpoint, the results have significant economic and environmental implications. Calculations have shown that the reductions in chemical demand alone afforded by electron processing can result in savings of several million dollars US per plant depending on the methods used for recovering CS<sub>2</sub>. In addition, considering that environmental problems associated with the viscose process are a major concern, reductions in effluent load afforded by electron processing could permit the industry to work within permissible emission quotas well into the future. Regarding product quality, we believe that optimization of spinning parameters will produce a quality product, and is only a few months away for those companies who have advanced the furthest with this technology. By year 2000, we expect that several companies will be either using EPT in their process, or be in the final stages of implementing EPT.

### Acknowledgements

We gratefully acknowledge the following persons and companies for their input and collaboration.

- (1) Saeman, J.F., Millet, M.A., and Lawton, E.J., 1952, Ind. Engn. Chem. 44, 2848-2852.
- (2) Englund, B., E., and Jones, J., W., German patent 1 151 494, 1957
- (3) N.N. British patent 830 820, 1960.
- (4) Bartunek, R., Papier, 21 (1967) 8, S.446.
- (5) Imamura, R., and Ueno, T., Japan Tappi 25 (1971) 121-127
- (6) Ueno, T., and Yamauchi, T., Japan Tappi 25 (1971) 242-249
- (7) Ueno, T., and Murakami, M., Japan Tappi 25 (1971) 465-474
- (8) Ueno, T., Murakami, M., Murakami, K., and Imamura, R., Japan Tappi 25 (1971) 512-521.
- (9) Ueno, T., Murakami, M., and Imamura, R., and Japan Tappi 26 (1972) 164-172.



- (10) Fischer K; Wilke M; Goldberg W, CC  
DE 2941624, DD 140747, SE 7908897, FI 7903344, RO  
77528, AT 7906458, DE 2941624, 880310
- (11) Fischer K.; Goldberg W.; Wilke M. (VEB Filmfabriken  
Wolfen) Textil-praxis International (Foreign Edition) 39,  
No. 9: 845; II (Sept. 1984).
- (12) Fischer, K.; Goldberg, W.; Wilke, M., FILM WOLFEN,  
Lenzinger Berichte, 1985, No.59, 32-39.
- (13) Fischer, K., and Goldberg, W., 1987, Makromol. Chem.,  
Macromol. Symp., 12, 303-322.
- (14) Goldberg, W., Fischer, K., and Wilke, M., Das Papier, 2  
(1991), 748-756.
- (15) Jakko, E.; Haukkovaara, Esko; Oraviita, Pekka; Peltola,  
Pentti (Kemira Oy,  
Valkeakoski, Finland). Lenzinger Ber., 62, 54-57, 1987.
- (16) Sokira, A. N.; Belasheva, T. P.; Sizova, T. Yu.; Barsova, L.  
I.; Samuilova, S. D.; Komarov, V. B., and Ershov, B. G.,  
Khim. Volokna (1), 30-1, 1988.
- (17) Stavtsov A. K.; Meleshevich A. P.; Irklei V. M.; Moro-  
zova N. D. Mokrousova L. A.; Napalkova T. A.; Chmel N.  
N. Fibre Chemistry 20, No. 2: 112-115, (1988).
- (18) Drozdovskii V N; Meleshevich A P; Stavtsov A.K., SU pa-  
tent 1669916, 1991.  
Sokira A. N.; Belasheva T. P. Fibre Chemistry 24, No.  
1: 63-66 (Sept. 1992).  
Prof. Arkady Stavstov, Personal Communication.

# SPINNBADAUFBEREITUNG UND WÄRMERÜCKGEWINNUNG IN VISKOSEFASERBETRIEBEN

S. Ebner, Ebner & Co KG, Deutschland

Beim Spinnprozeß wird in Viskosefaserbetrieben durch eine chemische Reaktion, bei der aus Natronlauge und Schwefelsäure Natriumsulfat und Wasser entstehen, das sog. Spinnbad verbraucht. Das Spinnbad, das je nach zu spinnendem Fasertyp ein optimales Verhältnis zwischen Wasser, Schwefelsäure und Natriumsulfat (sowie Zinksulfat, Magnesiumsulfat und verschiedene Inhibitoren) haben muß, wird hierbei verdünnt, außerdem steigt der Natriumsulfatgehalt an, während der Schwefelsäuregehalt absinkt. Früher wurde dieses Spinnbad nur einmal benutzt und dann als Abwasser abgelassen, was zu großen Umweltbelastungen und hohen Betriebskosten führte. Durch Verteuerung der Rohstoffe sowie erhöhtes Umweltbewußtsein ergab sich die Notwendigkeit, das Spinnbad durch Regenerierung wieder teilweise in den Prozeß zurückzuführen bzw. zusätzlich aus einem Teil des Spinnbads ein verkaufsfähiges Produkt zu erzielen. Hierzu wurden stufenweise folgende Schritte eingeführt:

1. Verdampfen des bei der Reaktion zwischen Viskose und Spinnbad entstehenden Wassers in Eindampfanlagen.
2. Auskristallisieren des bei der Reaktion entstehenden Natriumsulfats in Form von Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) in Kristallisationsanlagen.
3. Aufarbeiten des Glaubersalzes zu verkaufsfähigem, wasserfreiem Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in Kalzinieranlagen.
4. Austreiben von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) und Luft zur Optimierung des Spinnprozesses in Entgasungsanlagen.

Durch weitere Verschärfung der Umweltauflagen wird es in vielen Werken derzeit auch schon nötig, das sog. B- bzw. C-Bad, d.h. die Waschwässer mit aufzuarbeiten, um die hierin enthaltenen Rohstoffe Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat (und evtl. Magnesiumsulfat) zurückzugewinnen.

## EINDAMPFANLAGEN - Rückblick

Für die Eindampfung des zu regenerierenden Spinnbads wurden zunächst einstufige Eindampfanlagen eingesetzt. Um einen möglichst einfachen Betrieb zu erhalten, war hierbei die Spinnbadeindampftemperatur gleich der normalen Spinnbadtemperatur. Als Material kamen verbleite Verdampfer, Heizkörper und Rohrleitungen zur Anwendung. Der Nachteil dieser Anlagen lag an dem hohen spezifischen Dampfverbrauch von ca. 1,1 kg Frischdampf/kg Wasserdampf sowie dem permanenten Bleiabtrag durch das aggressive Spinnbad.

Bei steigenden Energiekosten wurden zunächst Dampfstrahlpumpen eingesetzt, die einen Teil des im Verdampfer anfallenden Brüdens ansaugen und auf den Heißdampfdruck verdichten. Hierdurch läßt sich der spezifische Dampfverbrauch auf ca. 0,7 reduzieren, und auch der Kühlwasserverbrauch geht

gegenüber einstufigen Anlagen um ca. 35 - 40 % zurück. Eine Alternative zum Brüdenkompressionsverdampfer waren die zweistufigen Eindampfanlagen. Hierbei wurde der in der ersten Eindampfstufe freiwerdende Brüden zum Beheizen des Heizkörpers der zweiten Stufe benutzt.

Bei größeren Anlagenleistungen bis zu 5 t/h Wasserverdampfung wurde diese Anlagenschaltung gewählt, da sie etwas günstigere Energieverbrauchswerte als eine Brüdenkompressionsanlage zeigte und sich die Apparategrößen in vernünftigen Grenzen hielten. Weitere Schritte waren bei erhöhten Energiepreisen die drei- oder vierstufigen Eindampfanlagen, wobei jeweils der Abdampf einer Stufe den Heizkörper der nächsten Stufe beheizte. Der spezifische Dampfverbrauch ließ sich hier auf ca. 0,5 bzw. 0,38 - je nach Spinnbadzusammensetzung - reduzieren bei entsprechend sinkenden Kühlwasserverbräuchen. Die Anlagenleistungen wurden schrittweise auf ca. 10 t/h Wasserverdampfung pro Anlage erhöht.

Ein Nachteil der mehrstufigen Anlagen liegt darin, daß sich nicht nur heizröhrinnenseitig durch verunreinigtes Spinnbad verschmutzen und gereinigt werden müssen, sondern sich auch heizröhraußenseitig an den Kohlenstoffrohren Schwefelablagerungen durch freiwerdendes  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CS}_2$  bilden. Um hier die Reinigungsintervalle zu erhöhen, wird das Spinnbad durch besondere Schaltungen oder den Einsatz von zusätzlichen Entgasungsapparaten vorentgast.

Nachdem die Werkstoffe Einsatztemperaturen größer 100 °C in den Eindampfanlagen erlaubten, wurde noch eine Sonderform des Eindampfapparates, der sog. einstufige Druckverdampfer entwickelt, wobei der entstehende Abdampf mit leichtem Überdruck zum Beheizen von Spinnbad, Waschwasser, Permutitwasser oder ähnlichem benutzt wird. Diese Energien lassen sich jedoch heute auch schon größtenteils in Wärmerückgewinnungsanlagen bereitstellen, so daß dieser Anlagentyp nur noch wenig bzw. in Filamentfabriken zum Einsatz kommt.

## Derzeitiger Stand

Der Trend in der Spinnbadaufbereitung geht zu höheren Anlagenleistungen bei geringeren Energieverbräuchen. Diese Bedingungen werden durch die neu entwickelten sog. Entspannungseindampfanlagen erfüllt (Abb. 1).

Die Besonderheit dieser Eindampfanlagen liegt darin, daß das Spinnbad hintereinander in mehreren Aufwärmern und einem mit Frischdampf beheizten Heizkörper aufgeheizt und danach in mehreren Entspannerstufen entspannt wird. Der bei der Entspannung freiwerdende Dampf dient zum größten Teil zum Vorheizen in den Aufwärmern. Die relativ hohen Investitionskosten einer solchen Anlage werden durch die niedrigen Dampf- und Kühlwasserverbräuche sowie den einfachen Betrieb kompensiert. Heute eingesetzte Anlagen haben Verdampfungsleistungen bis 25 t/h bei einem spezifischen Dampfverbrauch von ca. 0,27 und darunter, je nach Heizfläche. Ein besonderer

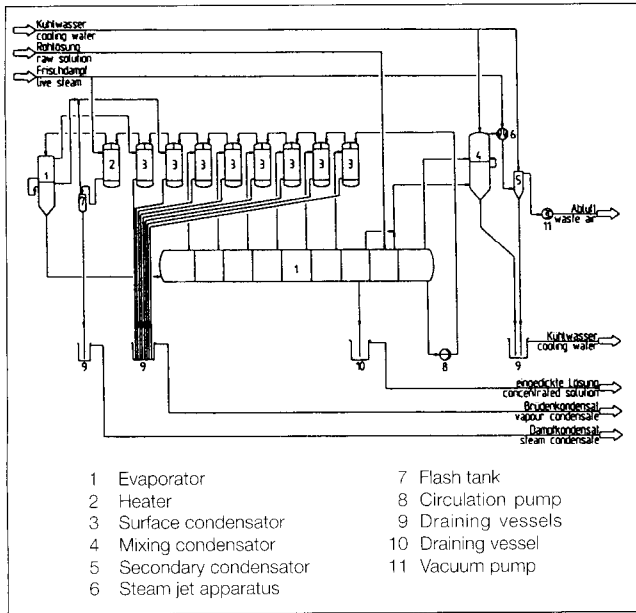


Abb. 1

**KRISTALLISATIONSANLAGEN - Rückblick**

Die ersten Kristallisationsanlagen wurden als diskontinuierlich arbeitende Rührwerksbehälter mit Doppelmantel und Kühlschlangen ausgeführt, wobei die Kühlung des Spinnbads entweder mit Kühlwasser oder mit Kühlsole erfolgte. Die Abscheidung des Glaubersalzes aus dem Spinnbad erfolgte über Filter. Neben dem diskontinuierlichen Betrieb hatten diese Anlagen den Nachteil der langen Abkühlzeit und der verminderten Ausbeute wegen der Salzansätze an den Kühlelementen. Die weitere Entwicklung machte sich die Erfahrungen aus der Kaliindustrie zunutze, wo man aus den Lösungen durch teilweise Verdampfung des Lösungswassers im Vakuum die Salze ausscheidet. Das Spinnbad wurde zuerst diskontinuierlich durch Entspannen in Vakuumbehältern abgekühlt. Die Kondensation des Brüdens bzw. Brürendampfgemisches erfolgte in Mischkondensatoren durch Kühlwasser im direkten Wärmeaustausch. Um Abkühltemperaturen kleiner als die Kühlwassertemperatur der Kondensatoren zu erreichen, wurden zur Kompression des entstehenden Brüdens Dampfstrahlapparate benutzt.

Vorteil der Anlage liegt darin, daß bei Teillastbetrieb der spezifische Dampfverbrauch sinkt und sich die Verschmutzung der Anlage nicht durch Minderkapazität, sondern durch Erhöhung des spezifischen Dampfverbrauchs bei entsprechender Auslegung bemerkbar macht.

**Vorschau**

In vielen Betrieben steigen die Dampfkosten schneller als die Stromkosten. Hierdurch ist es absehbar, daß es sich in naher Zukunft lohnen wird, Anlagen vornehmlich mit elektrischer Energie anstelle mit Dampfenergie zu betreiben. Hierdurch dürfte in Zukunft auch der mechanische Turboverdichter zur Anwendung kommen, wobei der bei der Eindampfung entstehende Brüden nach seiner Kompression wieder als Heizdampf benutzt wird, so daß der Dampfverbrauch der Anlage gegen null geht.

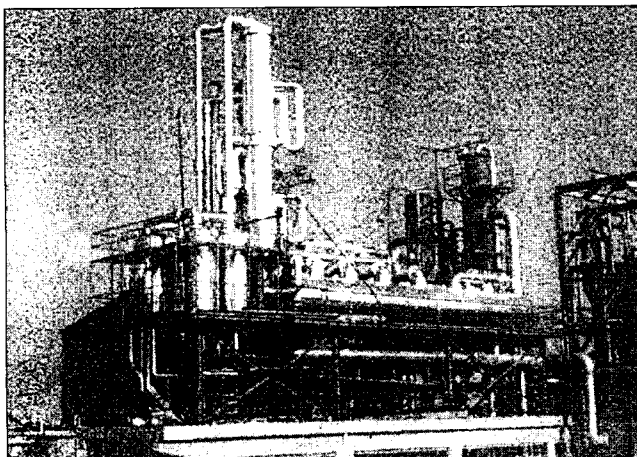
Ungeklärt ist bisher das Verhalten des Turbokompressors bei den im Spinnbad vorhandenen Gasen, Inhibitoren etc. Auf einen guten Brüdenwäscher kann deshalb voraussichtlich nicht verzichtet werden.

Um den Energieverbrauch einer einstufig arbeitenden, kontinuierlichen Kristallisationsanlage zu reduzieren, wurden mehrstufige, kontinuierlich arbeitende Kristallisationsanlagen gebaut, wobei die Lösung stufenweise auf die Endtemperatur abgekühlt wurde. Die Kondensation des bei der Vakuumkühlung entstehenden Brüdens erfolgte wiederum in den ersten Stufen direkt und in den letzten Stufen nach Verdichten durch Dampfstrahlapparate in Wassermischkondensatoren. Zur Salzabscheidung wurden in zunehmendem Maße Zentrifugen eingesetzt, um durch die geringere Endfeuchte des Glaubersalzes die Spinnbadverluste zu reduzieren und die Qualität des Glaubersalzes zu erhöhen. Steigende Energiepreise zwangen dann dazu, bei der kontinuierlich arbeitenden, mehrstufigen Vakuumkristallisationsanlage Wärmerückgewinnungen einzubauen, wobei in sogenannten Badkondensatoren ein Teil des bei der Vakuumkühlung freiwerdenden Brüdens benutzt wurde, um das Spinnbad im direkten Wärmeaustausch wieder aufzuheizen. Durch Vergrößerung der Stufenzahl, der Abkühlung sowie der Wärmerückgewinnung wurden diese Anlagen immer wirtschaftlicher.

**Derzeitiger Stand**

Heute werden Vakuumkristallisationsanlagen mit 4 - 10 Abkühlstufen je nach Anlagenleistung und Spinnbadzusammensetzung gebaut mit der Leistung einer einzelnen Anlage bis zu 20 t/h Salzabscheidung.

Die überproportionale Kostensteigerung von Dampf gegenüber elektrischer Energie führt heute dazu, daß der Brüden dieser Anlagen nicht mehr allein in Mischkondensatoren oder Oberflächenkondensatoren durch Kühlwasser niedergeschlagen wird, sondern die Kondensation teilweise durch Kaltwasser erfolgt, das in Kältemaschinen erzeugt wird. Falls Kältesole zur Verfügung steht, werden Oberflächenkondensatoren anstelle der Mischkondensatoren benutzt. Die Kristallisationsanlagen werden heute in Stahl/gummiert ausgeführt mit Dampfstrahlapparaten aus Werkstoff 1.4541, 1.4571, 1.4539, 1.4505 oder 1.4585. Als Werkstoff für die Rohrleitungen kommt vornehmlich Polypropylen zur Anwendung. Abb. 2 zeigt ein prinzipielles Verfahrensfließbild.



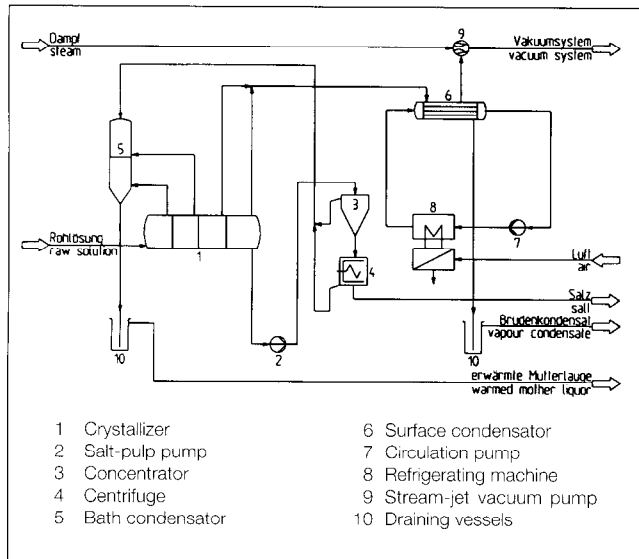


Abb. 2

## Vorschau

Um den Kältesole- oder Kaltwasserverbrauch oder aber den immer noch nötigen Dampfverbrauch bei HWM-Spinnbädern weiter zu minimieren, werden auch andere, in Viskosefaserbetrieben eingesetzte Stoffe als Kondensationsmittel benutzt. So wird die Siedepunkterhöhung der für den Spinnbadansatz notwendigen Schwefelsäure sowie die Siedepunkterhöhung der für den Viskoseansatz notwendigen Natronlauge benutzt, um den Dampf- und Kälteenergieverbrauch auf ein Minimum zu begrenzen. Durch Optimieren des Waschvorgangs auf den Zentrifugen und Einsatz größerer Kühlkristallisatoren werden große Glaubersalzkrystalle produziert, um die Verluste auf der Zentrifuge zu minimieren.

## KALZINIERANLAGEN - Rückblick

Die ersten Kalzinieranlagen wurden erst relativ spät gebaut, als der Markt für Natriumsulfat anzog und sich durch zunehmende Glaubersalzherstellung der Markt immer weiter einengte bzw. die Umweltauflagen verschärft wurden. Bei diesen Anlagen handelt es sich um einfache, doppelwandige Schmelzkessel, die mit Rührwerk ausgestattet waren, in denen das Glaubersalz durch Dampf auf über 32 °C erwärmt wurde. Hierbei fiel das Glaubersalz als wasserfreies Natriumsulfat aus und konnte über Filter oder später Zentrifugen abgetrennt werden. Die Restlösung wurde dem Spinnbad wieder vor den Kristallisationsanlagen zugeführt oder aber in eigenen Kristallisationsanlagen abgekühlt, da aus der rückgeführten Lösung in einem weiteren Durchgang wieder das Natriumsulfat als Glaubersalz ausgefällt werden mußte. Wirtschaftlicher und mit größerer Salzausbeute verbunden war es, als Apparate entwickelt wurden, um das in der Schmelzlaug enthaltenen Wasser auszudampfen. Diese sog. Verdampfungskristallisatoren waren einstufige, stehende Verdampfer mit außenliegenden, dampfbeheizten Heizkörpern, in denen die Verdampfung des im Glaubersalz enthaltenen Kristallwassers erfolgte.

Das anfallende Natriumsulfat wird über Filter oder Zentrifugen abgesondert und danach in Röhren-, Strom- oder Flugschichttrocknern mit Verbrennungsgasen durch Mischen mit Luft getrocknet.

Um die Betriebskosten zu senken, wurden mehrstufige Eindampfanlagen entwickelt, wobei eine Stufe jeweils durch den Brüden Dampf der vorhergehenden Stufe beheizt wird bzw. solche mit Brüdenkompression. Das Beheizen des Schmelzkessels erfolgte mit dem Abdampf.

## Derzeitiger Stand

Heutige Kalzinieranlagen werden je nach Anlagengröße in zwei- bis vierstufiger Ausführung gebaut mit Beheizen des Schmelzkessels durch Brüden Dampf - wie angegeben. Überproportionales Ansteigen der Dampfpreise zwingt dazu, von der Dampfenergie auf die elektrische Energie überzugehen. So wurden bereits Kalzinieranlagen gebaut, wobei der Brüden Dampf des Verdampfungskristallisators durch einen mechanischen Brüdenverdichter angesaugt und auf Heizdampfdruck komprimiert wird. Die Kristallisationsverdampfer werden heute relativ groß dimensioniert, um möglichst gutes Kristallkorn zu erhalten und damit die anhaftenden Schmutzteilchen zu minimieren und die Rieselfähigkeit des Salzes zu erhöhen (Abb. 3).

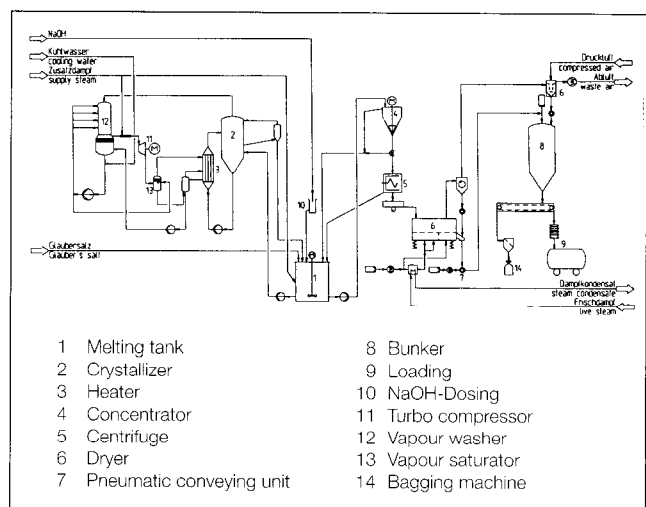


Abb. 3

## Vorschau

Der Verdampferkreislauf wird in zunehmendem Maße mit Turbokompressoren ausgeführt, während der Energiebedarf des Schmelzkessels durch Abwärmen aus anderen Stellen in der Fabrik (Waschwässer, Kondensate etc.) gedeckt wird. Durch entsprechende Schaltungen und Dimensionierung wird versucht die Qualität des Salzes zu verbessern.

## Entgasungsanlagen

Zunehmende Qualitätsansprüche an die Fasern, verschärfte Umweltauflagen sowie der Wunsch nach Recycling und Stoffeinsparung machen den Einsatz immer besser arbeitender Entgasungsanlagen notwendig.

Frühere Entgasungsanlagen bestanden aus einem offenen Behälter, in den durch Verteilschlangen, die auf dem Boden angeordnet waren, Luft durch das Spinnbad geblasen wurde und als Trägergas den Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff teilweise aus dem Bad entfernte.

Hierdurch ließen sich nur relativ schlechte Entgasungswerte erzielen, außerdem sättigte sich das Spinnbad mit Luft, was beim Spinnvorgang, vor allem unter dem Aspekt der zunehmenden Abzugsgeschwindigkeiten, ebenfalls nicht empfehlenswert ist.

Der nächste wesentliche Schritt war der Einsatz von Vakuum-Entgasungsanlagen, bei denen das Spinnbad nur im Vakuum oder im Vakuum bei gleichzeitiger Abkühlung entspannt wurde. Nach Kondensation des größten Teils des Wasserdampfs in einem Oberflächen- oder Mischkondensator konnte das Gas schließlich durch Vakuumpumpen abgesaugt, verdichtet und zur Gasrückgewinnung gepumpt werden. Der Entgasungseffekt stieg hierbei mit zunehmender Abkühlung des Spinnbads, was jedoch sehr kostenintensiv ist, da das Spinnbad wieder auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden muß.

Hieraus resultiert die Idee des Einsatzes von Dampfstrahlapparaten, um einen Teil der Abkühlenergie wieder zurückzugewinnen bzw. Entgasungsanlagen mit interner Abkühlung zu bauen, bei denen trotz gleicher Badein- und -austrittstemperatur eine interne Abkühlung vorhanden ist, ohne hierbei Frischdampf einsetzen zu müssen. Diese Art der Entgasungsanlagen wird sich voraussichtlich in zunehmendem Maße durchsetzen, wobei vor allem auf großzügige Auslegung der Apparate zum Verhindern von Schaumproblemen und entsprechende Einbauten zu achten ist, um Schwefelansätze weitgehend zu verhindern und lange Reinigungsintervalle für die Anlagen zu erzielen.

### **Wärmerückgewinnungsanlagen**

Die in Viskosefaserbetrieben anfallenden Kondensate, Abwässer, Waschwässer etc. werden heute größtenteils noch mit relativ hoher Temperatur abgelassen. Der Grund liegt teilweise in der Aggressivität dieser Wässer, in den kleinen Mengen, den relativ niedrigen Temperaturen und dem hohen Verschmutzungsgrad, was den Einsatz herkömmlicher Platten- oder Röhrenwärmeaustauscher erschwert bzw. teilweise unmöglich

macht. Um Verschmutzungen von Wärmeaustauscherflächen zu verhindern, werden die warmen Abwässer heute mehrstufig im Vakuum entspannt und der entstehende, saubere Brühdampf entweder in Misch- oder Oberflächenkondensatoren, in denen Wasser, Spinnbad oder ähnliches aufgewärmt wird, niedergeschlagen.

Die Ausnutzung der Dampfphase hat den Vorteil, daß die aggressiven, verschmutzten Abwässer nicht mit den Heizflächen in Berührung kommen und auch keine Verschmutzungsprobleme bei entsprechender Ausführung der Entspanner auftreten. Es können dadurch bewährte Werkstoffe wie Stahl/gummiert, 1.4539, Polypropylen und ähnliches eingesetzt werden, was lange Haltbarkeit der Anlagen verspricht. An verschiedenen Stellen in der Fabrik anfallende Abwässer werden zweckmäßigerweise zu ein oder zwei Wärmerückgewinnungsanlagen gepumpt, wobei die unterschiedlichen Temperaturniveaus der verschiedenen Abwässer so ausgenutzt werden, daß ein möglichst hoher Wärmerückgewinnungseffekt auftritt.

### **Verbundsysteme**

Seit einigen Jahren wird erfolgreich versucht, die genannten Einzelanlagen so zusammenzuschalten, daß der Gesamtenergieverbrauch (Dampf, Kühlwasser, Strom) möglichst weit gesenkt wird. Hierbei sind Dampfverbundsysteme mit verschiedenen Dampfdrücken möglich, um Abdampf aus einer Anlage in einer anderen weiterzubnutzen. Ebenso können durch Kühlwasserverbundsysteme sowie optimale Anlagenaufstellungen und -schaltungen Energieverbräuche minimiert werden.

Um hier effektive Ergebnisse zu erzielen und Risiken durch spinnbadspezifische Eigenschaften, wie Verschwefelungs-, Verschmutzungs- und Schaumprobleme sowie Eigenschaftsveränderungen durch Einsatz von Inhibitoren zu berücksichtigen, sollten nur erfahrene Lieferanten gewählt werden.

# SULPHUR RECYCLE BY THE TOPSØE WSA SULPHURIC ACID RECOVERY PROCESS

Jens Kr. Laursen, Haldor Topsøe A/S, Denmark

## Introduction

The production of viscose fibres has always been associated with the characteristic smell of hydrogen sulphide and carbon disulphide, although some producers have taken measures against this on their own initiative or by the requirement of a governmental decree.

As a result of the growing awareness of environmental issues, governments require that viscose plants are equipped with off-gas cleaning equipment. Today it must be foreseen that all new plants will be regulated irrespective of their geographical location, but also existing older plants will eventually have to comply with regulations.

As sulphur is actually consumed in the viscose process, it will be an obvious choice to recover the pollutants rather than to reject them. For gases in very large volumes (several hundred thousand m<sup>3</sup>/h) and with very low concentrations (say 1-2 g/Nm<sup>3</sup>), recovery is not economically feasible and "throw away" processes must be used - for example biological treatment, or the H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> can be oxidized catalytically, and the resulting SO<sub>2</sub> containing off-gas sent to the stack (this will relieve the smell although not the sulphur pollution).

For gases with higher concentrations, as in staple fibre processes, it will be possible to recover the sulphur value in an economical manner, and it may even be possible to design a system which will create a pay back over a reasonable period of time.

Haldor Topsøe A/S has developed such a system, the WSA process, which can be implemented in various ways dependent on the actual requirements of the client. The WSA process, which is short for Wet Gas Sulphuric Acid, has been refined through the implementation of more than 20 plants and has since 1992 been in successful operation at PT South Pacific Viscose in Indonesia (SPV).

The objective of this paper is

- to describe the WSA process in general
- to describe various options for viscose gas application
- to discuss experience from operation of SPV's WSA plant.

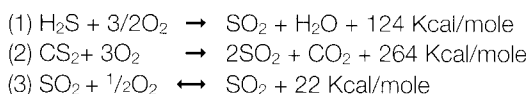
The WSA condenser is a proprietary development of Topsøe; the design allows sulphuric acid to condense directly as concentrated acid (95-97 %wt, in special cases 98 %wt) from gases even having a high content of water. Thus, it will not be necessary to install a separate concentration stage. Also, the very nature of the condensation process allows the acid to condense without forming excessive amounts of acid mist, and it will not be necessary to install a separate mist filter.

The advantages of these features are obvious. Condensation is a simple one-stage operation, and the fact that concentrated acid is produced is also advantageous. The acid can be stored and handled in carbon steel equipment and the volume is lowest possible. The acid is of commercial quality and can be used either captively in the spinning process or it can be sold on the market.

Furthermore, only concentrated acid can be used to create vacuum in the sodium sulphate crystallizer.

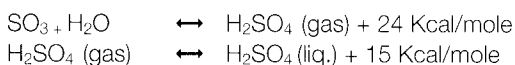
## The WSA Process

The WSA process is a catalytic process which converts sulphur compounds into SO<sub>2</sub> and subsequently into SO<sub>3</sub>. These processes are well-known:



Reactions (1) and (2) take place over a combustion catalyst, Topsøe Series CK, typically at temperatures between 250°C and 300°C. Reaction (3) takes place over a vanadium based oxidation catalyst, Topsøe Series VK, at temperatures around 400°C.

After the SO<sub>2</sub> conversion, the gas is cooled and sulphuric acid is condensed in the WSA condenser:



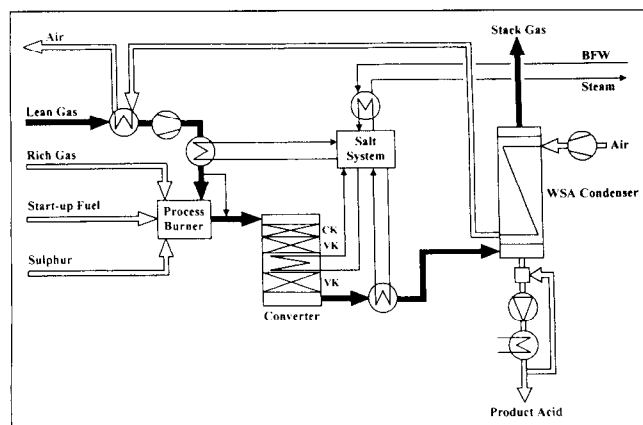
The chemical processes are all exothermal and take place at elevated temperatures. By heat exchange, the heat of reaction is used for heating the process gases. The heat of reaction will depend on the amount of H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> in the feed gas. In many cases, the concentration will be sufficiently high to make the overall process autothermal. In other cases it will be necessary to add heat, e.g. by a direct fired natural gas burner. Alternatively, molten sulphur can be used as fuel; this will increase the amount of acid produced, and it may be possible to cover the entire demand for acid in this way.

The design of the WSA plant will depend on the type of gases to be treated. The process can be designed to treat various types of gases and their combination:

- Spinning machine exhaust ("lean gas")
- Spinnbath degassing ("rich gas")
- CS<sub>2</sub> plant purge gas
- Utility boiler flue gas
- Sulphur

For illustration, an example of treating gas from a 60 tpd staple fibre plant is described:

**WSA Plant for Viscose – Integration with Sulphur Burner**



Picture 1

The "lean gas" from the spinning machine is heated to above 150°C in a glass tube heat exchanger by hot air from the WSA condenser. Dependent on the actual case it may be necessary to install a knock-out drum before the heat exchanger in order to trap entrained droplets from the spinning machine. Further, heat exchange in the system is made via a molten salt system, a "heat displacement system". Using the molten salt rather than steam, it is possible to control all temperatures accurately without being dependent on the steam pressure. After the first salt heat exchanger the gas is heated in the process burner. The burner is a multipurpose burner which can burn rich gas and/or sulphur.

In case there is no rich gas or no sulphur, the burner can burn fuel in order to maintain the correct temperature in the reactor. The burner exit temperature is adjusted by bypassing some of the rich gas.

The first stage of the reactor consists of two catalyst layers. First, the CK catalyst will oxidize remaining H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub>. In the second layer, most of the SO<sub>2</sub> is oxidized into SO<sub>3</sub> by the VK catalyst and the temperature will typically reach 500°C. To convert the remaining SO<sub>2</sub>, the gas is cooled by a salt heat exchanger inside the reactor to approx. 400°C and the total of approx. 99% of the SO<sub>2</sub> is converted into SO<sub>3</sub>.

A salt heat exchanger will cool the gas to below 300°C before it enters the WSA condenser.

The WSA condenser consists of a number of glass tubes; process gas is flowing inside the tubes which are cooled from the outside by ambient air. The process gas is cooled to approx. 100° C and is sent directly to the stack. Cooling air is heated to approx. 200° C and is used for preheating the process gas. Alternatively, the hot air can be used for preheating of boiler feed water. The concentrated acid product is collected in the brick-lined bottom of the condenser. It is cooled to a temperature acceptable for the construction materials and is then pumped to storage through a water cooled plate type heat exchanger.

The overall heat balance of the system is controlled by a salt/steam heat exchanger which will produce excess heat in the form of min. 15 bar steam.

The process concept can be varied depending on the actual conditions and the client's requirements. When larger amounts of rich gas or sulphur are burnt, the preheat system can be omitted and other types of gases can be tied into the system. As always, the cost of recovering energy must be weighed against the cost of energy, but for typical gases it is mostly possible to design an autothermal system - i.e. a system which will require no fuel input.

Typical operation parameters for a viscose WSA plant for various concentration ranges (50,000 Nm<sup>3</sup>/h process gas, no rich gas) are given below:

	Low range	Medium range	Medium range (incl. sulphur)
H <sub>2</sub> S/CS <sub>2</sub> (g/Nm <sup>3</sup> )	1.3/3.0	2.3/9.1	2.3/9.1
Power consumption (kWh/h)	475	400	400
Cooling water con. (m <sup>3</sup> /h)	5	16	24
Sulphur cons. (kg/h)	0	0	205
Fuel cons. (Gcal/h)	0.6	0	0
Steam production (t/h)	0	1.5	2.7
Acid production (t/d)	14	35	50

Table 1

Irrespective of how the process scheme is composed, the WSA process will offer the following general features:

- Elimination of H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> recovery of 95-99% of sulphur value
- Sulphur recovered as 95-97%wt sulphuric acid
- No consumption of auxiliary chemicals or adsorbents
- No production of waste water or other waste materials
- Steam production often possible
- Low or no fuel consumption
- Low consumption of cooling water
- Automatic operation.

It is evident that the best overall economy of an off-gas plant is achieved by keeping the off-gas volume as low as possible (low flow and high H<sub>2</sub>S/CS<sub>2</sub> concentration). The capital cost is largely determined by the volume, the fuel consumption being lower or zero at higher concentrations and steam may be generated. Such a reduction of volume will necessitate changes in the fibre production plant. Traditionally, plants are operated with large amounts of ventilation air through the open doors of the spinning machines. This reduces the stack gas odour and provides a large ventilation flow in the building; the open doors also make access easier for adjustment and corrections of the spinning process.

However, when an off-gas treatment plant is to be installed, it will be necessary to optimize the off-gas flow which is often more than 3 times larger than necessary. A reduction will be needed irrespective of which type of off-gas system is considered. It is therefore advised to look closer at the entire spinning process. Specialists like the Lenzing Technik company can offer its services for this and as it will appear from the following case story, with good results.

**Case Story PT South Pacific Viscose**

Since 1983 SPV has been operating one staple fibre line producing approx. 100 tpd. In 1992 it was decided to double this capacity by adding a second line. At the same time it was

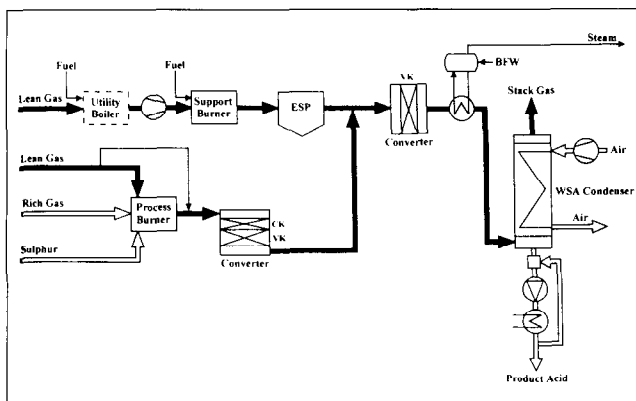
decided to make a thorough modernization of the entire plant facilities and to make a major investment for protection of the environment - both for water treatment, noise abatement and for off-gas treatment. A total of USD 16 million was invested in these activities.

The benefits of the Topsøe WSA process compared well with SPV's requirements:

- The off-gas plant should treat a multitude of various type of gases
- The off-gas plant should generate enough acid to cover the captive needs of the factory together with the existing 80 tpd conventional acid plant.

Following discussions between Topsøe, SPV and their shareholder, Lenzing AG, it was decided to install a WSA plant as follows:

#### WSA Plant for Viscose – Integration with Utility Boiler



Picture 1

In addition to treatment of lean gas and rich gas, SPV wanted to desulphurize the flue gases from four HFO-fired boilers.

The boiler installation was slightly modified to accept lean gas rather than ambient air for combustion and about half of the total 75,000 Nm<sup>3</sup>/h lean gas is routed this way. A flue gas fan and an HFO-fired support burner bring the flue gas temperature to approx. 400°C.

The remaining lean gas is used for burning rich gas and molten sulphur in a separate process burner. A bypass around the process burner will adjust the temperature at the inlet of the CK/VK catalytic converter which then receives a gas containing SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub>. The CK catalyst will convert H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> into SO<sub>2</sub>, and the VK catalyst will convert the SO<sub>2</sub> into SO<sub>3</sub>.

Ashes and soot in the flue gas from the boilers are removed in an electrostatic precipitator and both streams are mixed as a clean gas at 400°C containing SO<sub>2</sub> (from the boilers) and SO<sub>3</sub> (from the converter).

In a second converter, SO<sub>2</sub> is converted to SO<sub>3</sub> at a final conversion rate exceeding 97%. This second reactor is a so-called dust tolerant converter which will trap dust escaped from the precipitator; the reactor is designed for separation of catalyst and dust when the pressure drop becomes too high. A waste heat boiler operating at 40 bar will cool the gas below 300°C before the WSA condenser, which further cools the gas to 100°C while condensing the acid. The clean gas exhaust is sent directly to the stack. The concentrated acid product will

have a concentration of 96-97% and is sent to storage after cooling to 40°C.

Ambient air is used for cooling; the cooling air outlet will have a temperature of about 200°C. In order to utilize this, SPV has installed a heat exchanger to preheat BFW; this has resulted in considerable energy savings.

The WSA plant was completed in late 1992 and has since then recovered all sulphur from the spinning plant while producing some 140 tpd of sulphuric acid. The stack emission is well below 300 ppm vol which means that a recovery rate of more than 98% has actually been achieved. The sulphur emission is in the form of SO<sub>2</sub> only and it has not been possible to detect H<sub>2</sub>S or CS<sub>2</sub> in the stack gas. Accordingly, the smell from the entire factory has been considerably reduced.

SPV has obtained considerable savings in their acid balance. Waste has been converted into plant feedstock and together with their conventional 80 tpd acid plant a large flexibility of the sulphur balance has been achieved. It is even possible for SPV to sell excess acid on the market.

In 1996, SPV will complete a further expansion project which will add a third line of 100 tpd fibre capacity. For this third line the new spinning machine of Lenzing design is installed. Where the original spinning machines have been retrofitted with effective seals and automatically closing doors, the new machine and its ventilation system is designed for an absolute minimum of off-gas. It is therefore possible to send all gases through the WSA plant with only moderate changes to the WSA plant. The total amount of gas is increased by only 5000 Nm<sup>3</sup>/h and due to the larger acid requirement the sulphur burning capacity is increased by 75%. Due to the larger amount of sulphur, the amount of support fuel oil has been reduced. These changes have only necessitated modification of the sulphur burner and installation of a new cooling air blower and a new flue gas blower.

After addition of the third line, the following main parameters are achieved:

	Before revamp	After revamp
Acid production (100%), t/h	5.2	7.0
Steam production, kg/h	11.5 *)	13.4 *)
Sulphur consumption, kg/h	390	680
Support fuel consumption, kg/h	365	280
Power consumption, kWh/h	730	920

\*) excluding heat recovery from hot air

Table 2

The reactor design has not been changed, and the original charges of catalysts are maintained after 3-4 years of operation. Therefore, as the overall sulphur conversion is not changed, the SO<sub>2</sub> emission will increase by about 30% but still be below the 400 ppm vol set as target by SPV. As before, H<sub>2</sub>S and CS<sub>2</sub> will still be below the detectable limits.

The new plant at SPV will be put into operation during 2nd and 3rd quarters of 1996. Apart from being a very effective plant, the SPV plant will - i.a. through the virtues of the WSA plant - be one of the most environment friendly viscose fibre plants in the world.

Haldor Topsøe A/S is proud of being a major contributor in bringing the viscose technology into the age of environmental consciousness without sacrificing its profitability.



# HIGH PURITY FILTRATION AS MEANS FOR CLOSED CYCLES PRODUCTION

A. Patrick Müller, Dr. M. Dr. Müller AG, Switzerland

## Introduction

The quality of the final product is of foremost importance in the production of the viscose fiber and represents an important selling factor. Therefore, sophisticated washing steps are implemented after the spinning to maintain and guarantee the purity. Especially the final acid water treatment must wash out the impurities left in the fiber from the previous stages. This acid water enriches with dissolved and undissolved impurities and must be treated to eliminate an accumulation. High quality filtration at this stage has therefore become indispensable for the removal of undissolved solids.

It was shown that conventional filtration systems such as sand filters were not capable in attaining the quality requirements on the process water. Furthermore, the amount of backwash or reject liquid produced for the cleaning of these filters were too high to justify their use.

Therefore, a system was searched which could fulfill the following criteria:

1. The filtrate quality in terms of undissolved solids must be high enough for not deteriorating the final product quality.
2. The amount of reject must be reduced to a minimum in order to minimize disposal costs and water consumption.
3. Operator involvement must be kept at the lowest possible level and continuous operation must be guaranteed.
4. The system must be virtually maintenance free to reduce spare parts cost to a minimum.
5. All parts in contact with the liquids must be designed to resist the temperature and the aggressivity of the chemicals.

The search for the ideal equipment was ended with the introduction of the FUNDABAC® Filter design. All of the above mentioned criteria could be met without sacrificing on any other process requirements. Its unique design, simplicity and scalability resulted in an immediate performance improvement after the installation of the first full scale system. Further equipments were soon added to finally have the complete stream treated with the system.

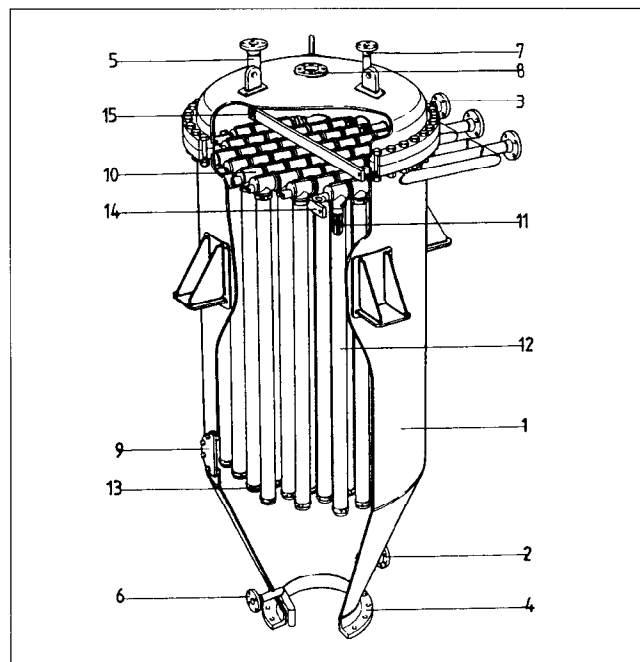
The paper describes in detail the design and operation of the filter system, shows its advantages and highlights essential issues to be considered when incorporating such a system in an existing process.

## The Filter System

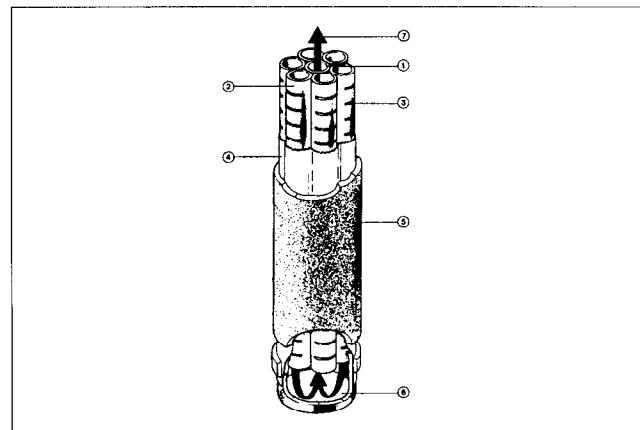
The FUNDABAC® Filter belongs to the class of pressure vessel filters, is a batch filtration equipment and uses hyperbaric pressures to create a large driving force across the filter medium, resulting in higher flux rates and therefore higher throughputs when compared to vacuum-driven filtration equipment.

## Construction and basic operation

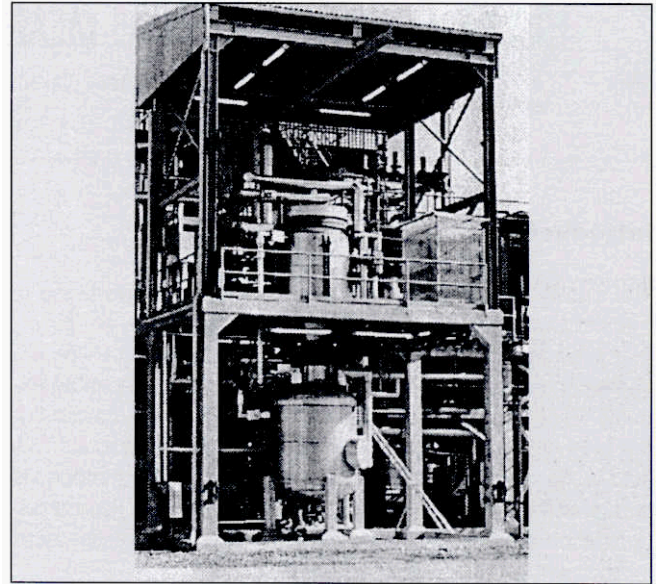
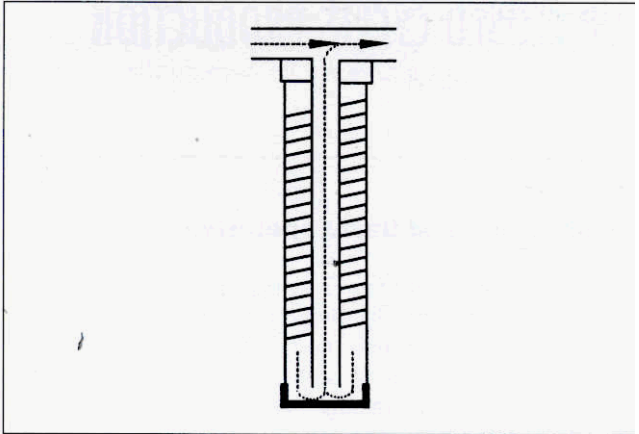
At first sight this filter system resembles a normal candle filter. However, a closer look identifies discrete differences such as the missing head plate and the numerous nozzles. Instead, the vertical tubular elements are mounted on horizontal registers which exit the filter through individual nozzles in the cylinder just below the main flange.



Further differences only become apparent when dismantling the filter element: It consists of six perforated tubes around a single center tube. As a filter medium, round woven plastic cloths are used.



During filtration, the liquid passes from the outside through the filter medium into the six concentric perforated tubes and flows down into the bottom of the candle where the filtrate is deflected into the center tube, flowing up into the horizontal register and out through the filtrate outlet.



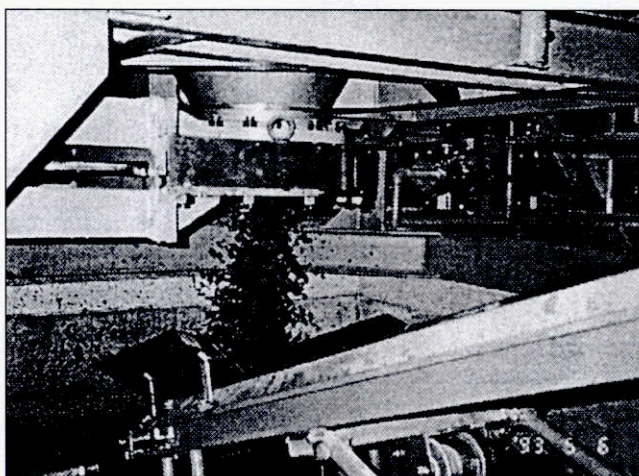
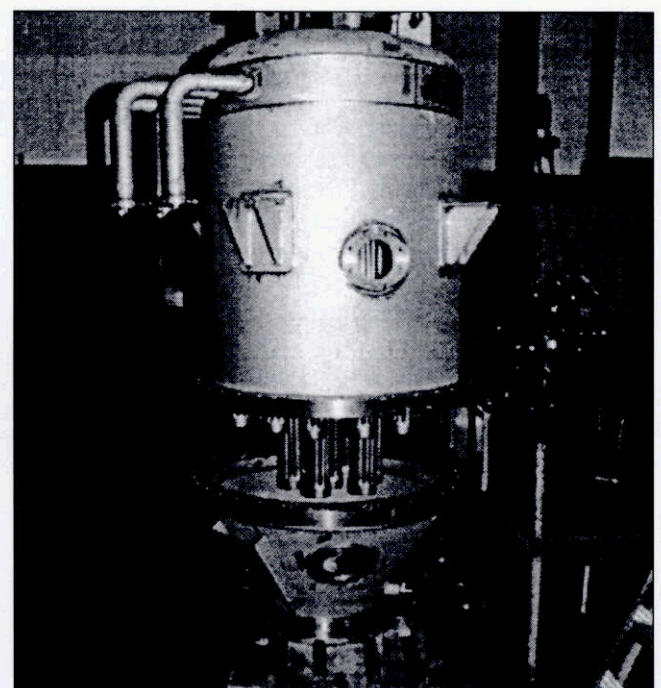
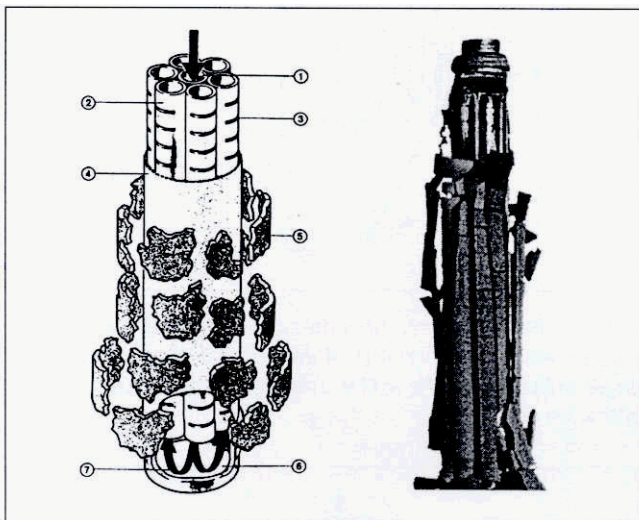
At first, this seemingly complicated configuration makes no sense until filtration is terminated. However, during draining and drying of the cake, this design ensures that all liquid from inside the candle is completely purged and replaced by gas.

For discharging the cake, pressurized gas is passed into the candle from the filtrate side which blows up the filter cloth around the tubular element. This sudden dynamic expansion of the cloth makes the cake break, drop into the cone of the filter vessel and out through the discharge valve.

A patented heel volume filtration process can be applied in cases where batch integrity is required. This is accomplished by recirculation of the heel and using pressurized gas as a driving medium.

There are a number of advantages which make this equipment distinct from other types:

- Efficient cake drying due to tubular element design which is less prone to cake cracking than flat sheet elements
- Excellent solids discharge behaviour
- High reliability due to separate filtrate outlets
- Low investment and maintenance cost compared to other designs in its category (absence of mechanically moving parts)
- Low operating cost due to complete automation
- High resistance against aggressive environments (all internals constructed in high performance mdded or extruded plastic components)



The complete system is specifically adapted to the process and during start-up fine tuning is generally necessary. Early involvement in the detail engineering is required to assure correct pipe layout.

Usually, such equipment exposes its strengths primarily in fully automated process lines where operating and maintenance cost reduction is the main goal.

**Summary of main features**

**A closed system:**

- Safe processing of toxic and inflammable, pyrophoric or otherwise sensitive products

**Small maintenance costs:**

- No rotating or otherwise moving parts

**Minimal operating costs:**

- The system permits full automation even for dry cake discharge

**Materials of construction:**

- Vast range of materials that can be utilized for vessels and internals (PVDF, Halar, PTFE, PFA, FEP, PP, PPS, Polysulphon, HRL and exotic alloys), which permit filtration of virtually every product

**Self-cleaning hoses:**

- Seamless and loosely mounted hoses permit a high pressure for back-wash (2 barg), allowing for self-cleaning before each filtration or wash-liquid cycle

**Efficient cake discharge:**

- Back-pulsing the loosely mounted hoses assures complete discharge of the filter cake

**Extensive instrumentation:**

- Instrumentation for measuring cake thickness, concentration of thickened slurry, turbidity, etc. permits continuous control of the entire filtration cycle

**Cake washing:**

- Conventional or spray-washing for reduced wash-liquid consumption
- Even cake build-up, without segregation of particle sizes (related to overflow to prevent sedimentation)

**Cake drying:**

- The central tube ensures complete draining of the candle by means of displacement with air or resp. nitrogen pressure

**Modular construction providing for individual filtrate exits:**

- Filtrate exits (i.e. registers) can be shut off singly, to isolate defective filter hose
- Filter cake can be discharged sequentially, or by groups, to prevent bridging of the dry cake solids at the discharge end of the filter

**Many-sided filter use:**

- Dry and/or slurry discharge
- Washing of the filter cake
- Thickening for continuous operation (CONTIBAC®)
- Filtrate polishing filter

**Accommodation to cake volume:**

- The distance between the filter elements can be varied according to the cake thickness required (from 10 to 50 mm)

**Heel volume filtration:**

- The heel volume is filtered by means of a patented heel volume filtration step

**Simple construction:**

- Because of the static elements with dynamic characteristics there is no need for rotating or otherwise moving parts and this advantage brings with it low investment and maintenance costs

**Takes up little room:**

- The vessel geometry is slender and consumes a minimum of floor space

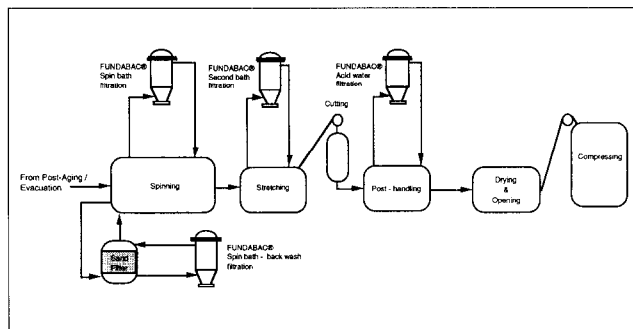
**Wide range of solids/concentrates:**

- Filtration of suspension ranging from a few ppm to 30% v/v solids

**Filtrate quality:**

- Because of the finely woven hoses, the filtration remains excellent, even when particle size is 0,5 µm

**Viscose Fibres Production**



**Treatment of Acid Water Recycle**

Its main use in the viscose fibre production is the treatment of the acid wash recycle stream. For an implementation of a filtration system at least the following two main criteria had to be fulfilled:

1. The recycle stream must be pure enough to reuse the wash water.
2. The generated solid waste must be minimized to reduce the disposal costs.

Furthermore, the applied materials had to be completely resistant against the medium, which had the following basic characteristics:

Liquid: Acid water  
 6 - 7 g/l sulphuric acid  
 pH: 3 - 4  
 Temperature: 90 - 95 °C

These conditions restricted the material selection considerably. It was decided to apply high performance PVDF thermoplastic material for this application.



Pilot tests have shown that the low rates could be increased considerably by applying filter aid as precoat and body feed material. At average flow rates of around  $4 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  units of the standard size of  $47 \text{ m}^2$  filter area have been chosen. The filtration lasts several days and the residual solids are dried with pressurized air and discharged in batches of roughly  $1.5 \text{ m}^3$  at 70% dry solids content.

### Spin bath - Back Wash Filtration

The standard design for the treatment of the spin bath has always been Me sand filter. However, it produces a large amount of slurry which has to be disposed of. As enormous ecological burdens arise from the spin bath losses into waste water by back washing the spin bath sand filter and the production losses are considerably, Lenzing has designed a concept to reduce these wastes to a minimum by the application of a dry discharge filtration system.

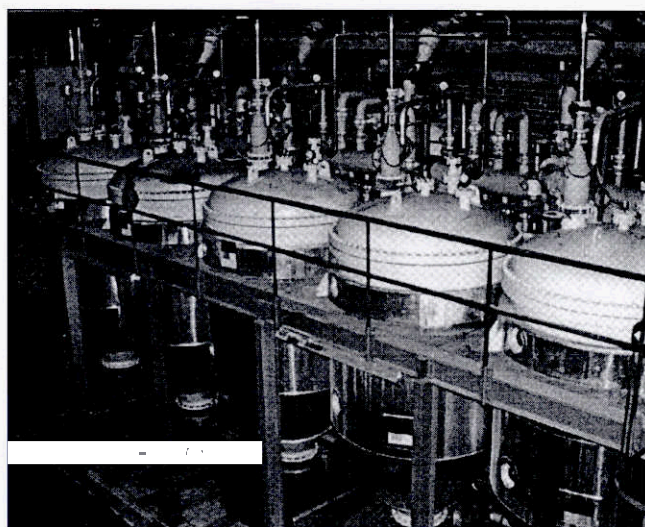
The FUNDABAC® Filter has proven to be the ideal equipment for the treatment of this back wash water. Filter aid material is used as precoat and body feed to enhance the filtrability. As the solids are discharged in nearly dry state, the loss of spin bath liquid is marginal.

### Treatment of Spin Bath

In cases where no spin bath filters are installed, direct filtration with the FUNDABAC® Filter is also possible. The filtration concept is identical to the acid water recycle treatment.

### Treatment of Stretching Bath

Finally, the treatment of the stretching bath recycle is another application for the FUNDABAC® Filter. Its advantages are already described for the acid water recycle.

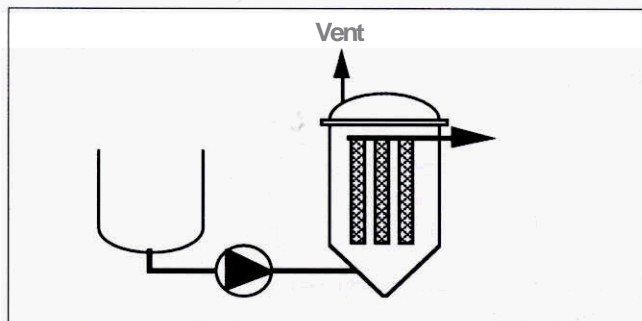


## Main Process Steps

### Filter filling with Pump

Pump to be sized for filling in approx. 5 minutes  
 Filling volume ( $\text{m}^3$ )  $\times 12 = \text{m}^3/\text{h}$   
 static height + height of filter + pressure drop in lines = required pump pressure.

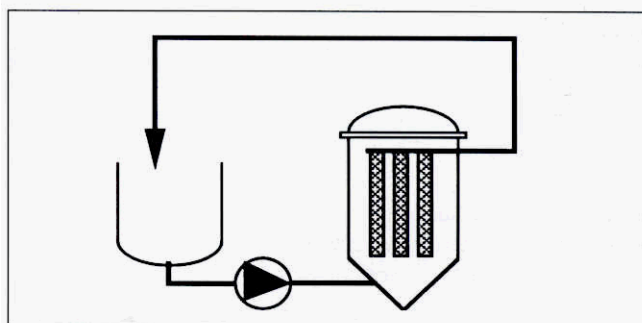
If precoating is applied the filter is **Riled** with filter aid suspension. Otherwise, the feed suspension is used.



### Prefiltration / Precoating

Used for clarifying filtrate prior filtration. Time requirement from a few seconds to 2 minutes

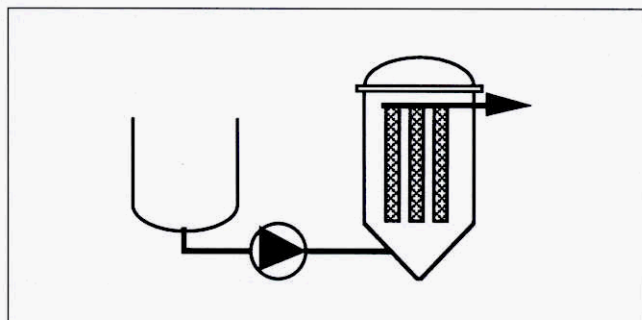
If precoating is done the initial precoat layer (roughly 3 mm) has to be built for about 10 minutes.



### Filtration

Filter aid is added as body feed. For quickly sedimenting solids, overflow or underflow must be used.

Limits: Without precoat: Particle size  $> 0.5 \mu\text{m}$   
 With precoat: Particle size  $> 0.1 \mu\text{m}$   
 Sedimentation speed of solids

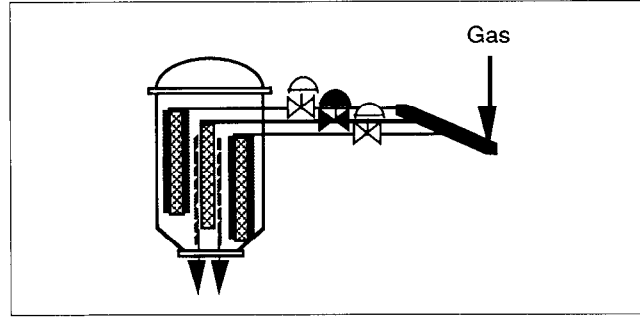
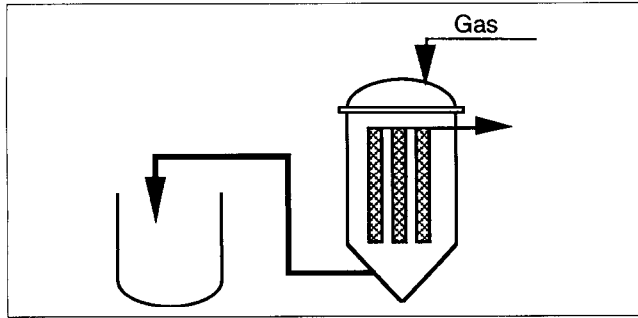


### Draining with gas pressure

After filtration end prior solids discharge, the suspension in the filter has to be pressed back into the feed tank.

Gas enters the filter and presses the liquid heel through the heel volume outlet in the cone of the filter back into the buffer tank. During this procedure, the filtrate lines are kept open to guard a positive differential pressure on the cake.

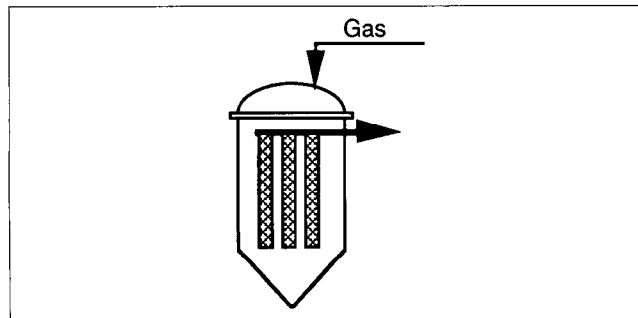
Note: elevation of receiver vessel relative to filter to be known for plant design



**Cake drying (dewatering)**

Used as means to mechanically dewater the cake. In this procedure the gas enters the filter and passes the filtered cake from the outside to the inside, thus removing the free liquid between the solid particles.

Note: The gas flow rate through a cake can vary between 20 and 200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> x h



**The Firm**

The company is purely specialized on this one filtration system and this has proven to be a successful strategy throughout these years. It was shown that pure size based on diversity does not improve the value of the product supplied to the customer.

We have accumulated an immense process know-how and our own application data bank enables rapid access to process and performance data, which can also be applied to new solid/liquid separation problems. Customer-specific performance data are optimized in our test and pilot plant facilities. Furthermore, around 50 lab, pilot and industrial scale filtration systems are at our customers' disposal on a rental basis.

Together with the customer as our partner, we determine the most favourable long-term solution. Exchanges of information between staff, agents and external experts are regular and these are likewise an integral part of the quality handbook (constructed and certified according to ISO 9001).

In many cases, not only the individual filters are incorporated into existing process plants, but complete filter systems, as skid-mounted units, are supplied.

**Solids Discharge (of mechanically dewatered cake)**

Cake is discharged by groups of registers with the following advantages:

- smaller air supply line
- smaller discharge opening
- discharge of cake in different containers possible

As a variant, the cake can also be discharged as slurry by liquid back-flush.

Gas consumption is in the order of 30 – 80 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h during 5 seconds

Note: collector can be sized as gas buffertank

The company is self supporting with the FUNDABAC® system over a very broad market range thanks to its specialised know-how in the filtration sector. This also explains the success in applications ranging from food, through chemical, petrochemical, pharmaceutical and steel industries to the many FUNDABAC® system applications in environmental protection.

The company is an ASME certified pressure vessel manufacturer and has been certified according to ISO 9001 by Det Norske Veritas.

# DCS & IMPROVED PROCESS CONTROL IN VISCOSE FIBER PRODUCTION

A. D. Martin, Courtaulds Fiber Inc., USA

*In the 1990's the Viscose Fiber businesses are facing challenges from Costs, Competition, Safety and the Environment. To meet these challenges, improved methods of process control are needed. This has led to the introduction of a Foxboro I/A Distributed Control System at Courtaulds Fibers in Mobile, Alabama. The*

*DCS has so far been introduced in Steeping and Spinning and is now being developed throughout the plant. In the long term use of the DCS will lead to total plant integration giving benefits in fiber quality, plant flexibility, line continuity and control of both safety and environmental issues.*

## BACKGROUND

The viscose process has been in commercial use for almost 100 years and, in that time, good control of the process has repeatedly been demonstrated to be vital to achieving our goals of providing a quality product at an acceptable cost. Initial spinning trials under Cross and Bevan at Kew and later under Courtaulds at Coventry in England, demonstrated the need for control of viscose aging time to provide a spinnable viscose and from that developed the Hottenroth Number and the Salt Figure as measures of ripeness.

In the early days of filament yarn production output was small, system volumes very large and the workforce also large. Testing of the process variables was very limited and all analysis was based on "wet chemistry". Much of the process control was based on experience and little on science. Similarly, instrumentation was both crude and limited.

Even 25 years ago, when I entered the industry, almost all of the process instrumentation was pneumatically actuated and all readouts were local to the operating machines. This instrumentation was considered sophisticated compared with the norm for flow control of wash machine corrections using a calibrated tube with a hole in the bottom and manually adjusting the flow to maintain the required level in the tube.

Over the past 20 years, the combined effects on electronic instrumentation for both measurement and motor control, advanced test methods and micro-computers have initiated a revolution in process control. This revolution started with the widespread use of electronic sensors including flowmeters, pressure transducers and load cells. This allowed the concentration of information in control rooms where strip charts replaced circular recorders and information could be gathered and assessed over longer periods without each data point being written down.

In the 1970's computer processors started to get smaller and cheaper and process control packages started to fit the budget for large rebuild projects. In the Courtaulds organization we rebuilt viscose making systems in four plants over a 15 year period. Between 1969 and 73 a film plant and a staple fiber plant were provided with electronic instruments and central control, but continued to rely on operators for process integration. Similarly, sequence control for the churns continued to be based on mechanical timers with punched cards or pre-manufactured cams. By the early 1980's, when the second two plants were modernized, simple PLC's (Programmable Logic Controllers) were installed for Churn and Pulper sequence control and process control computer systems were installed for overall process flow, level and composition control.

## CHALLENGE OF THE 90'S

In the 1990's the viscose fiber industry is faced with the challenges of an increasingly demanding customer base, close competition from other fiber types, volatile raw material costs, and the need to meet the safety and environmental expectations of our employees and our neighbors, both locally and globally. In Courtaulds Mobile staple fiber plant we are investing more than \$120 million during the 1990's to meet these challenges. Key investments include \$27 million on New Spinning Technology and \$4 million on a new Slurry Steeping Plant. Both these investments are aimed at improving fiber quality, cutting production costs and improving process safety. In addition, the New Spinning equipment will reduce CS<sub>2</sub> emissions by two thirds.

The decision to invest \$27 million in New Spinning Technology, which includes the replacement of all the existing spinning machines and introduction of safety critical CS<sub>2</sub> removal and condensation equipment, prompted a re-evaluation of the overall factory needs for process control. In the previous ten years, increasingly sophisticated, electronic instrumentation and single loop controllers had been introduced for measurement and control of flows, temperatures and tank levels. PLC's had been introduced for sequence control and a LAN (Local Area Network) based SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition) system developed to provide process monitoring and limited control functions. In parallel, mechanical speed control for pumps and conveyors had been gradually replaced by alternators and then by inverters.

## INSTRUMENT AND CONTROL NEEDS

The long term needs were:

- monitoring and control of new and existing instrumentation
- ultra reliable operation for safety, quality and productivity reasons
- sequence, cascade loop and single loop capabilities
- integration of information and control throughout the plant
- flexible historical data and trend displays with transfer to other software
- options for monitoring from other site PC's via the LAN and by modem from off site
- rugged installations to resist hostile environments
- rapid support and service

The search for the right solution for these needs led to discussions with both operating and information systems colleagues throughout Courtaulds worldwide and visits to various industrial facilities in the South East USA. It was soon decided that extension of the existing system of single loop controllers and

PLC's monitored by SCADA nodes based on off-the-shelf PC's would not give the rapid monitoring of multiple data points or the system reliability required. On this basis, the decision was taken to move to a full Distributed Control System (DCS) with direct electronic monitoring of field instrumentation and direct control of valves and motors.

After several months of investigation, we settled on the I/A (Intelligent Automation) system manufactured by Foxboro. This decision was based on the fact that this system best met the needs discussed earlier. The decision was helped by the fact that the Mobile plant had standardized on Foxboro electronic controllers some years earlier and had a history of prompt, efficient local service.

### THE CONTROL SYSTEM

The key difference of a Distributed Control System from earlier control systems is that the instruments sensing variables such as flow, pressure or temperature in the field communicate directly with the linked control processors of the system. Similarly, signals are sent directly from the processors to valves, motors and other equipment. This provides rapid response to changing conditions and allows for very frequent data acquisition. It also allows very complex control schemes where required, without needing complex wire connections.

DCS installations are also both flexible and reliable. The Foxboro IA system installed for the new Mobile Batch Steeping Plant is a relatively simple example. Field Equipment, both sensing instruments (pressure, temperature etc.) and plant components (valves, etc.) are connected electronically to the Field Bus Modules (FBM's) which are located close to the operating equipment. Banks of FBM's are connected to Control Processors (CP's) which are dual units with two processors operating in parallel at all times making the system fault tolerant. These CP's interact with Communications modules which connect to the Workstation Processor (AW), disc drives and tape drives, color printer and provide gateways to other equipment such as motor speed control inverters and PLC's or independent controllers not yet integrated into the system.

The workstation, control processors and associated equipment are installed in a custom built control room linked to the FBM's by fiber optic cable or simple dual wires. Beyond the Batch Steeping control room, a fiber optic link connects all IA equipment in the plant. The Steeping area is, in fact, normally monitored and controlled from the Churn Control room and all monitoring and control functions from each area can be carried out from any other area.

In the longer term, this may be extended to a single factory control room monitoring fiber production from Steeping to Fiber baling, also including Acid Recovery systems, effluent systems and other utilities.

### PROGRESS SO FAR

So, in December 1992, we decided to make Foxboro IA the heart of our factory control strategy. Where have we progressed from there and where do we plan to go?

Through 1993, while the first of the New spinning Machines was being manufactured and installed, the DCS installation was planned, purchased and installed. Our electrical, instrument and computer personnel were trained on and off site and the flowsheet and process sequence were completed and subjected to rigorous Hazard Analysis. Several months were required for programming the first installation. A new control room was built with air conditioning and filtration. Operating and maintenance personnel were trained on the new machine and its radically different control equipment. Finally, in January 1994, the first New Machine was commissioned.

Despite the inevitable teething troubles of the totally new spinning technology, the DCS system soon proved its worth. Sequence control and safety interlocks have proved to be totally reliable with no safety incidents. The fault tolerant instrumentation is easy to troubleshoot and quick to fix, although little repair has been needed. The trending system has also proved to be both flexible and accurate for process investigation and optimization.

Following this success, a second DCS node was installed to control the new batch, slurry steeping system. This was commissioned in March 1995 with minimal teething troubles and was followed in January 1996 by the second New Spinning Machine. Building on the experience gained from the first New Machine commissioning and programming and commissioning of the Batch Steeping plant, the program code was completely re-written for the second New Machine. While this was initially time consuming, it led to a much quicker, trouble free commissioning period with the new line rapidly reaching target operating rates. This new code will now be duplicated for the remaining new machines being installed and commissioned over the next 9 months.

Due to the requirement for stringent control of the CS<sub>2</sub> removal section of the New Spinning Machines to eliminate the possibility of igniting an explosive mixture during start-up or shutdown, the sequences were subjected to a very detailed Hazard Analysis with determination of breakdown frequencies to assess the risk to safety interlocks. Based on Foxboro information, DCS system failure frequency is once in over 100 years. Estimates of failure frequency of more conventional, hard wired interlocks vary from 5 to 10 years. The overall fault tolerant design of the processor system also provides alarms and safe shutdown in the event of faults in field instrumentation which would be much more difficult to control with conventional instrument loops.

### THE SYSTEM IN ACTION

In operation the DCS system has proved to be very effective. All process stages have been configured with schematic representation of the process equipment with on line readings for temperatures and flows. Control functions can be viewed directly on the screen and real time trends observed. This has also been very useful for training purposes where fear of computer systems was initially a problem. Operators are now familiar with mice and trackballs, however we have not continued with the touch sensitive screens that we initially installed.

Again using the Batch Steeping plant as an example, we use individual screens for each pulper showing the pulp feed from dewatering through to slurry discharge. The trending feature continuously tracks pulper and retention tank levels, immediately showing if there are difficulties with bale feed or soda charge. This feature allowed accurate diagnosis of batches with too many or too few bales during the proving period for the program. Similarly, when viscose quality problems are seen later in the process, historic trends allow quick determination of whether the steeping plant is involved.

A further advantage of the system is the option of outputting data and inputting setpoints, or even programming, from external systems. Trend data can be downloaded directly to spreadsheet programs such as Lotus or Excel and reports can be automatically generated and transmitted by E-mail. For instance, pulp usage is now tracked by daily reports direct from the DCS to the manufacturing management and the accountants. Our DCS programming experts even track the system from home by modem. This allows them to troubleshoot the system round the clock during the proving period. Similarly, the system is regularly monitored by Foxboro as part of the maintenance agreement using the modem connection.

## ONGOING PROJECTS

Moving to our future plans. The success of the initial installations has led to demands from various area manufacturing managers for extension of the DCS system into other parts of the process. At present, in addition to the ongoing New Spinning Machine installations, projects are in progress in the Viscose Aging and Fiber Washing areas to extend DCS control. We are also in the final design stage of an upgrade of our CS<sub>2</sub> Condensation system which will include transfer to DCS control.

Projects are also in progress to automate the Viscose Cave (aging, filtration and deaeration) and the fiber Washing area. In the Cave, DCS control will allow more sophisticated control of tank levels, filter pressures and flows to spinning. In Washing, a gradual move to control wash speeds and flows from the line production rates, will be integrated into an overall system. This will improve fiber quality and reduce cost.

## LONGER TERM VISION

The Mobile team have now developed a plan to extend the DCS system across the whole Rayon plant over the next 5 years at a further cost of about \$3 mn. This will include the acid recovery systems and drying together with the waste water treatment plant.

Currently, spin bath corrections are directly controlled by viscose flow rates with adjustments based on automated spin bath acid and zinc analysis together with measured specific gravity. The DCS system will allow this approach to be extended with evaporation rates controlled by a combination of factory production rate and evaporated liquor concentration. This will improve control, particularly when production rates

are changing. In principle, this can be further extended to include crystallization rates which will further desensitize the system to change.

Returning to the Viscose area, the steeping rate, which ultimately controls viscose age, is currently manually adjusted to allow for variations in spinning production, both planned and unplanned. With suitable algorithms, this can also be integrated. Planned maintenance stoppages throughout the plant will be pre-programmed into the viscose production schedule and unplanned stoppages will be allowed for automatically and with minimum effect on viscose age or viscosity. On-line instrumentation for cellulose and soda in both viscose and alkali cellulose together with on-line viscose ripeness testing currently being developed, taken with existing on-line viscose viscosity testing will improve viscose uniformity at spinning and improve the percentage of fiber made "right first time".

A feature of the DCS system which we have not yet exploited is the ability to pre-program information into the system which can be later used either automatically or by manual initiation. We plan to upload the recipes for the various plant products so that changes can be made quickly and with minimum risk of error. Initially this will cover the speed, temperature, pressure and flow settings for the New Spinning Machines, however, with increasing process integration, this can be extended to include wash and finish flows and temperature set points together with spin bath composition and fiber moisture targets. With the increasingly sophisticated market for Rayon fiber and customer needs for improved performance on his particular equipment, rapid, accurate product changes will become very important.

Similarly, we are only just starting to exploit the information collection, storage and retrieval capabilities of the DCS. These have already been shown to be very effective for process trouble shooting in the spinning area. However, total factory integration will allow rapid, real time analysis of data from throughout the factory, greatly reducing the effort required to trace unlikely interactions. The data storage systems will also assist in quality control and fiber releasing programs associated with ISO 9000.

On the safety and environmental front, the DCS system is already underpinning the safe, efficient operation of the New Spinning Machines which will reduce site CS<sub>2</sub> emissions by two thirds. The system will be extended to monitor, control and integrate the further gaseous emission control equipment which will be installed to meet the challenge of the US Clean Air Act Amendments effective at the end of the Century.

## CONCLUSION

In conclusion, implementation of a total factory control strategy based on Distributed Control technology has the following benefits:

- improved fiber quality and uniformity due to better process control
- tighter control of product specification and quicker response to customer needs due to pre-programmed targets
- improved line continuity due to greater reliability
- improved control of both safety and environment
- easy, phased transfer from conventional control systems.



# ONLINE APPLICATION OF FIA ONE STEP FURTHER INTO THE FUTURE OF PROCESS CONTROL

T. Baldinger, C. Unterberger, Lenzing AG, Austria

## Introduction:

FIA (Flow Injection Analysis) has become an important laboratory method in chemical analysis.

Lenzing has successfully developed an online application of FIA to measure the finish concentration. This paper describes the system, presents some results and experiences and gives an outlook to further possible fields of application.

## 1. Concept of FIA

FIA is a method for quantitative analysis of substances and represents an advanced development of the classical wet oxidation method. The term "Flow Injection Analysis" refers to a technique, where a sample is injected into a continuously flowing carrier containing the reagent. As shown in fig. 1 an FIA device principally consists of a pump for the carrier, an injection valve for the sample, a reactor and a detector.

After injecting a sample into the carrier (containing the reagent), a chemical reaction between the sample and the reagent takes place on the way to the detector where an FIA peak signal is produced.

The peak height is proportional to the concentration of the substance to be measured.

In many cases the detector is a photometer producing optical absorption peaks.

Fig. 1 shows the principle of an FIA analyser.

Principle of an FIA analyser

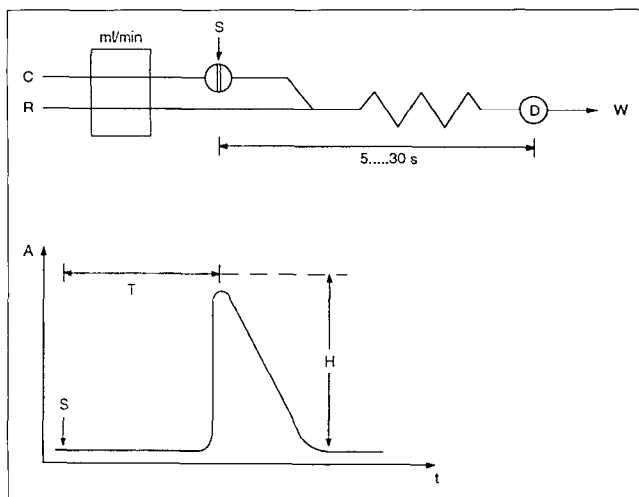


Fig. 1

The pump P transports the carrier and the reagent through the reaction zone to the detector. At the time T a small amount of sample is injected via the valve S. After the time  $\Delta T$  the FIA peak signal is detected.

Advantages of FIA are:

- short response times
- high reproducibility
- low consumption of reagent and sample

For a specific application flow of the carrier, amount of injected sample, dimensions of the tubing, and wavelength of light in case of an optical detector have to be well defined.

These parameters can be varied easily to cover a wide range of applications.

## 2. Fibre finish online with FIA

The principal is the oxidation of the finish in sulfuric acid/bichromate. The oxidant has a well defined concentration. Light absorption at 585 nm indicates the amount of the consumed CrVI and thus the concentration of finish.

The aggressive reagent, the high temperature needed for the reaction, the problematical substance chrome and generation of CO<sub>2</sub> during the reaction require a special design of the FIA system.

Moreover the finish needs sophisticated sampling system to provide undisturbed automatic sample flow.

## 3. The system

The system shows a modular concept comprising a:

- Sampling unit
- FIA module
- control unit
- evaluation unit / user surface

Designing the single modules care has to be taken to satisfy special requirements for finish analysis.

Fig. 2 shows an elementary diagram of the system as it has been designed and tested in Lenzing.

The modular design allows to adapt it easily for different areas of application.

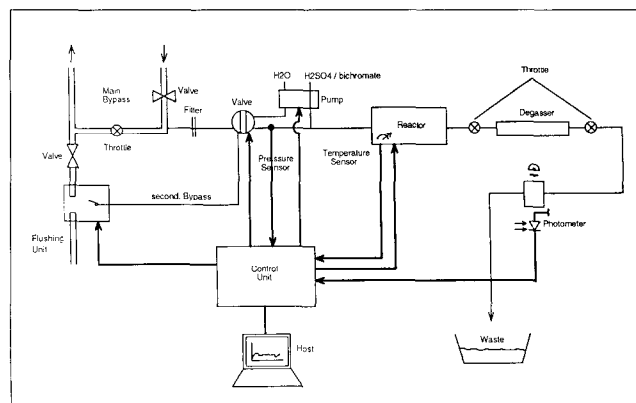


Fig. 2

#### • Sampling unit:

This unit has to provide reliable and unattended sample transport to the FIA device. It consists of the main and the secondary bypass and the flushing unit.

For a number of reasons the FIA - system is situated in remote position from the production line. The sample is transported to the FIA system by means of the main bypass with sufficient flow rate to avoid danger of stopping up and to ensure actual sampling.

Close to the system the small secondary bypass takes samples of finish. This is necessary, since the use of critical chemicals (Cr) requires to waste as little reagent as possible. Also important for undisturbed sampling is the possibility to periodically flush the bypass.

#### • FIA module

This module is the most complex part of the system.

It consists of:

- the sample injection valve
- pumps for the carrier and the sample
- a heated reaction zone
- a degasser (necessary to release the CO<sub>2</sub> produced during the oxidation)
- the photometer.

The photometer operates at a fixed wavelength of 585 nm and an optical pathlength of 1 mm.

#### • Control unit

The control unit ensures programmed switching of the valves, temperature control of the reactor and pressure guard of the whole system.

#### • Evaluation unit / user surface

This unit is very user oriented in its design. Basically it consists of an A/D - section to digitize the detector signal, a computational unit to produce concentration values, a data - interface and a host connected to this interface.

The features of a user surface running on the host have to be customized to the specific requirements of the application.

## 4. Experiences, results

The above described system has been tested in Lenzing with a configuration meeting our companies requirements.

It shows the following features:

- sampling rate 6 per hour
- measuring range 20 g/l
- high availability

Based on these features an online finish concentration measurement makes it possible to:

- reduce variation of values
- substantially increase recognition of trends
- reduce manpower in analysis

Reproducibility of the online system has been tested by simply correlating online values with offline laboratory values. Fig. 3 - fig. 4 show results of some test periods. High correlation between online and laboratory values can be seen.

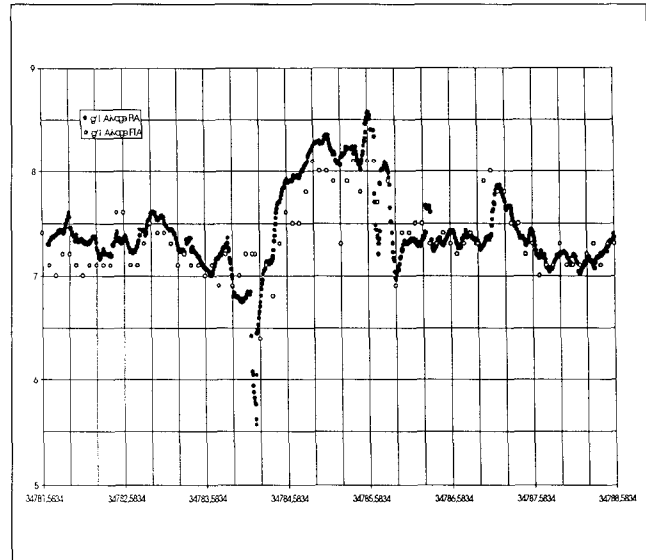


Fig. 3

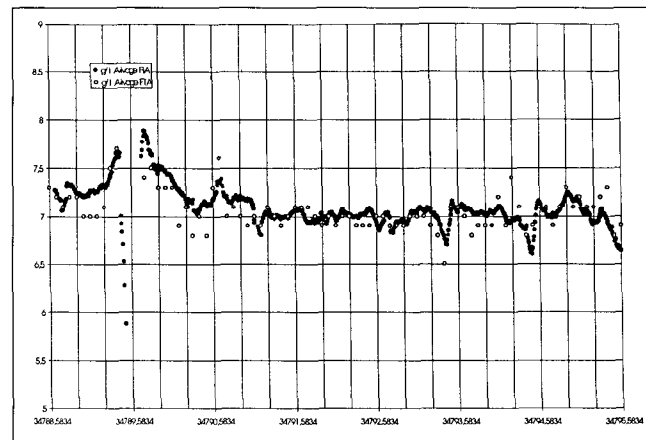


Fig. 4

## 5. additional areas of application

Basically the concept is applicable in any case of wet oxidation. Since it is possible to detect either the concentration of CrIII formed (= CrVIconsumed ) or the concentration of remaining CrVI a wide range of concentration can be covered.

Typical fields of application are:

- Waste water treatment
- Process control

# REFLECTIONS ON THE ECONOMIC EFFICIENCY OF AUTOMATIC BALE PACKING SYSTEMS

Herwig Hirscheck, Autefa Maschinenfabrik GmbH, Germany

## Introduction

Within the last 10 years at least in countries with a high level of labour costs fully automatic bale packing systems have gained general acceptance. Further also bale handling and bale storing have become more and more automated. The main reasons are as follows:

1. Saving personnel costs and packing material costs
2. More attractive appearance of the bales
3. Higher product quality
4. Lower rate of faults in the product data administration

On the other hand there are much more complex technics and higher investment costs.

In the following I will emphasize the important points when judging a fully automatic bale packing and bale handling system.

## Production Increase of Synthetic Staple Fibers 1985 – 1995

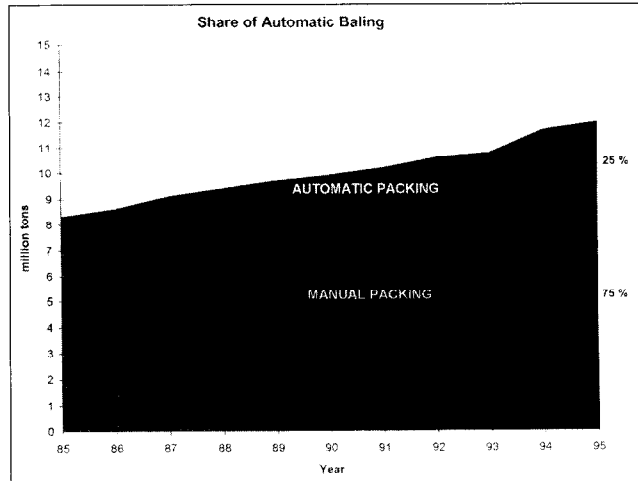


Figure 3

## World Production of Textile Fibers 1995

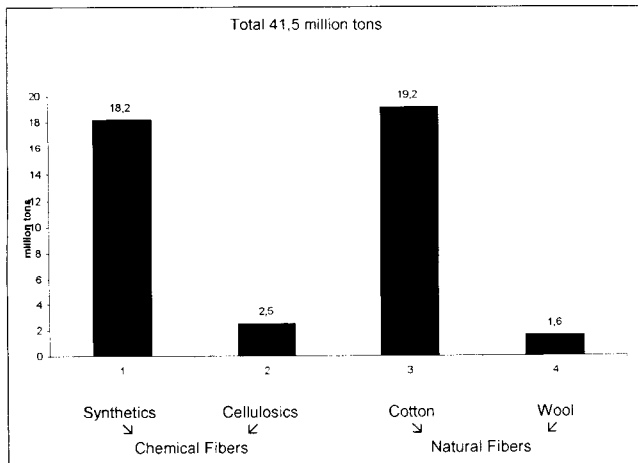


Figure 1

## Comparison: Synthetic Fibers versus Cellulose Fibers Automatic Baling – Manual Baling

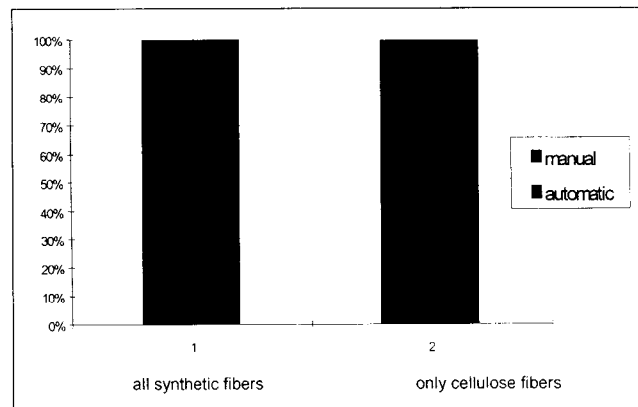


Figure 4

## World Production of Chemical Fibers 1995

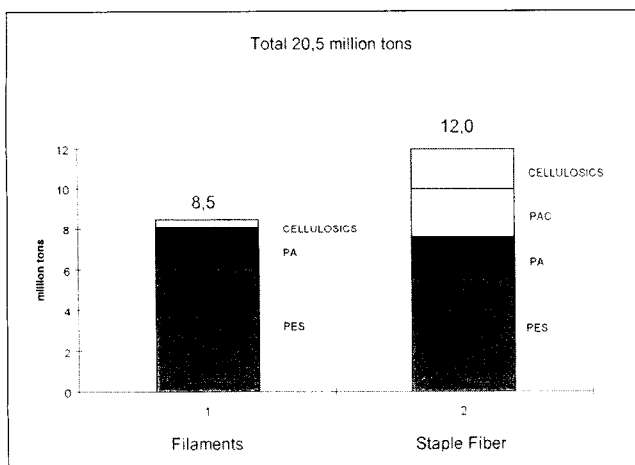


Figure 2

## Installations of Automatic Lines since 1991

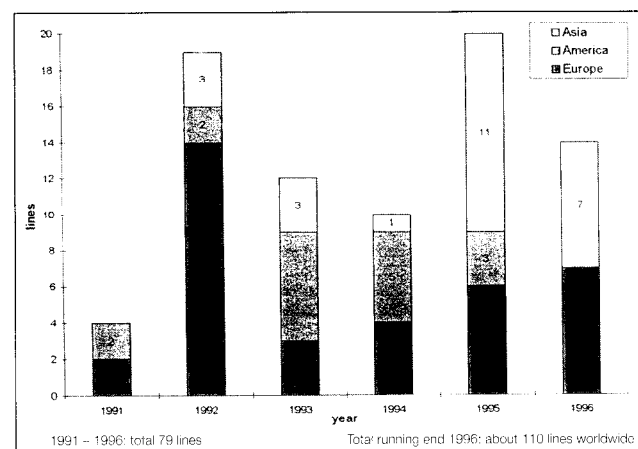


Figure 5

**"Manual" Bale Production**

DEM (approx.)	
50,000.—	Pneumatic fiber transport from the cutting machine to the baler
	↕
700,000.—	Pressing of bales in the baler
	↕
—	Manual wrapping and strapping of the bales
	↕
30,000.—	Removal of the bales by means of manual driven devices (e. g. trolleys) to the bale weigher
	↕
—	Manual filling out of the preprinted labels with variable bale data and manual attachment to the bales
	↕
	Transport of the bales into the ware house by means of a fork lift
	↕
100,000.—	Sorting of the bales in the ware house according to qualities and assembling of shipping units
	↕
	Loading of the bales onto trucks or into containers for dispatch
<u>900,000.—</u>	<u>(approx.) Total</u>

This budget is based on one fiber line for about 80 tons/day production capacity.

Figure 5

**"Fully Automatic" Bale Production**

DEM	
250,000.—	Central computer system for the bale data administration
	↕
50,000.—	Pneumatic fiber transport to the baler
	↕
1,500,000.—	Fully automatic baler incl. wrapping and strapping
	↕
100,000.—	Automatic fiber sampling units
	↕
400,000.—	Automatic bale transport to the ware house incl. e.g. moisture measuring device, weigher, automatic labeller
	↕
800,000.—	Automatic ware house
	↕
—	(Automatic truck/container loading) (not yet available as standard)
<u>3,100,000.—</u>	<u>Total</u>

Figure 6

**Main Reasons for Automatic Bale Production**

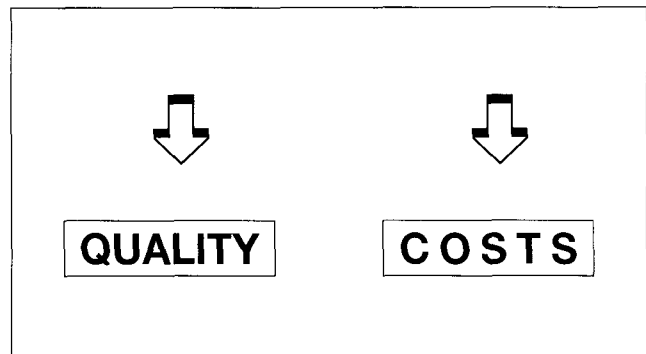


Figure 7

**QUALITY**

**Important Quality Criteria for Automatic Bale Production**

- 1) Unchanging packaging → easier to open for the customer using the same devices
- 2) Visually more attractive bales, good product marking (labels)
- 3) Data arriving from the laboratory is assigned to the relevant bales without mistakes
- 4) No faults during data transfer

Figure 8

**COSTS**

**Important Cost Criteria for Automatic Bale Production, Cost Effective Production**

- 10.1 Personnel reduction with automatic bale handling (from baler to bale warehouse)
- 10.2 High availability of the systems
- 10.3 Reasonable packing costs in relation to manual packing (reduction)
- 10.4 No manual data administration with the use of electronic interfacing in the bale warehouse (reduction of fault sources)
- 10.5 Most significant advantages of an automatic bale warehouse

Figure 9

**Personnel Reduction with Automatic Bale Handling (from Baler to Bale Warehouse)**

Example: 5 PES staple fiber production lines with total 140 tons/day in 4-shift operation

Storing: 24 h / day in 365 days  
 Removing: 8 h / day in 240 days

	MANUAL Capacity: 30 b/h; bale weight: 230 kg			FULLY AUTOMATIC capacity: 20 b/h; bale weight: 350 kg		
	men/day	men/shift	areas of responsibilities	men/day	men/shift	areas of responsibilities
Baler	32	8	- bale wrapping/strapping - feeding of wrapping material - maintenance, cleaning - repair of failures	8	2	- feeding of wrapping material - maintenance, cleaning - repair of failures - control of the installation
Bale transport incl. storing into the warehouse			- bale removal - weighing, labelling - bale transport to the warehouse - storing	—	—	
Removal incl. truck loading	4	4	- removal from the warehouse - truck loading with fork lifter	—	—	
Truck loading				2	2	- truck loading with fork lifter - shipping documents - check of the truck freight
Warehouse administration	1	1	- shipping documents - check of the truck freight	1	1	- control of the automatic warehouse - repair of failures
Total	45			11		

Figure 10

**Comparison: Balers for Individual Lines (LIFTBOX) Combined Systems (UNIBOX)**

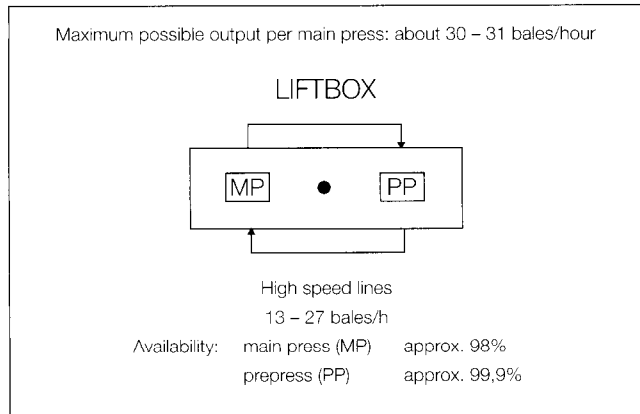


Figure 11

**Comparison: Balers for Individual Lines (LIFTBOX) Combined Systems (UNIBOX)**

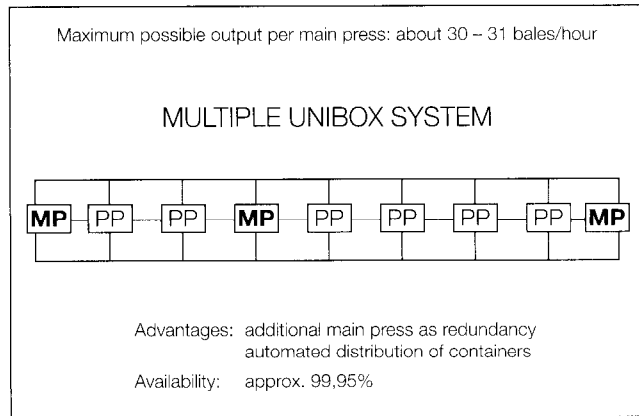


Figure 13

**Comparison: Balers for Individual Lines (LIFTBOX) Combined Systems (UNIBOX)**

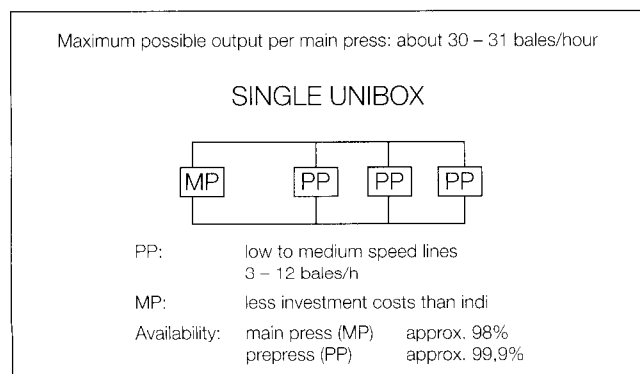


Figure 12

**Reduction of Packing Costs – Example**

Reasonable packing costs in relation to manual packing

	Manual	Automatic
Wrapping	prefabricated sacs DEM 6.00	PP woven, laminated (off the roll) DEM 1.40
Straps	flat steel DEM 3.00	wire DEM 1.60
	<u>DEM 9.00</u>	<u>DEM 3.00</u>
	DEM 6.00 cost saving/bale	

Total savings per year (50 bales/hour production) = DEM 2,100,000.–/year

Figure 14

### Most Significant Advantages of an Automatic Bale Warehouse

- 1 Automatic warehouse administration, therefore:
  - 1a No personnel necessary for storing/removing and rearranging the warehouse, no human faults
  - 1b Arrangement according to quality and sequence despite confused arrival of the bales
  - 1c General survey of existing stock according to quality and sorts at any time
  - 1d Automatic storing according to qualities and sorts
  - 1e Quality criteria can also be assigned after storing
  - 1f Down grade qualities can automatically be rearranged during night time (dead time)
  - 1g Connection of the computer for the warehouse administration to superset operational computers
- 2 Better storage capacity because of automatic storing in and removing from the warehouse
- 3 Also manual operation possible without any danger

Figure 15

### SUMMARY ( FUTURE POSSIBILITIES FOR FILAMENTS

As you can see from the above mentioned a great multitude of starting points arises which make the full automation of the bale packing and storing attractive.

Certainly, for every country and for every fiber producer the conditions are different. We consider it as one of our most important tasks to give advice to our customers in order to optimize the individual parameters for every customer accordingly.

During the last several years we noticed that the assurance of quality becomes more and more important for our customers. The most important thing here is to be able to properly assign the increasing quality assurance proceedings and quality measurements to the relevant production units (bales, batches). Furthermore it can be noticed that manual operations still very often cause faults and mistakes in the assignment of data. Especially here automatic systems prove to be worthwhile in order to avoid mistakes and therefore claims of the customers and to save costs. So from the interaction of direct cost saving and of fault avoiding by means of quality improvement a very attractive combination results.

This is the reasons we see also a further increase in the market potential for a higher degree of automation in the fiber bale industry.

During the last years AUTEFA company has specialized in quoting such installations including the necessary data administration as turnkey ones. We are very glad to be able to say that through our expertise we have gained the world market leadership. Thus we gathered a lot of experiences during the last years which we would be pleased to put at your disposal.

# OPTIMIERUNG VON DÜNNSCHICHTEN FÜR FADENKONTAKTIERENDE MASCHINENELEMENTE

Thomas Gries, Zimmer AG,  
Frankfurt/Main, Germany

**Dünnschichten erscheinen als neue, besonders innovative Werkstoffgruppe. Denn mit den Dünnschichtverfahren lassen sich Hartstoffschichten mit höchster Härte und nur wenigen Mikrometern Dicke abscheiden. Im**

**Bereich des Werkzeugmaschinenbaus haben diese Schichten Hartmetall und Keramik verbessert oder sogar ersetzt.**

In der Textiltechnik werden Dünnschichten bislang noch nicht eingesetzt. Wesentliche Gründe dafür sind, daß bisher die Anforderungen an Dünnschichten für dieses Einsatzgebiet noch nicht untersucht worden ist und es an umfassenden Erprobung von Dünnschicht beschichteten Textilmaschinen fehlte.

In einer Doktorarbeit [1] ist daher erstmals untersucht worden, wo und wie Dünnschichten in der Textilindustrie und vor allem in Chemiefasererzeugung und -verarbeitung eingesetzt werden können. Damit ist der Grundstein für einen weiten Einsatz dieses innovativen Werkstoffsystems im Textilmaschinenbau gelegt. Die meisten Resultate, die in [1] erarbeitet wurden, können aber auch für alle anderen Werkstoffe und die meisten fadenkontaktierenden Textilmaschinenelemente genutzt werden.

Abbildung 1 verdeutlicht die Dimensionen des Kontaktes zwischen Faden und Textilmaschinenelement. Einerseits muß das Maschinenelement für definierte Prozeßbedingungen sorgen und darf den Faden nicht schädigen. Andererseits verschleißt der Faden das Maschinenelement.

**Faden auf einem Textilmaschinenelement**



Abb. 1

Dieser Artikel faßt die Ergebnisse der Dissertation [1] zusammen und beantwortet:

- was Dünnschichten, insbesondere was PVD-Verfahren sind,
- welche Vorteile Dünnschichten für fadenführende Textilmaschinenelemente bieten,
- und wie diese Erkenntnisse und Ergebnisse genutzt werden können.

## Verfahrensbeschreibung

Dünnschichten sind Beschichtungen, die eine Schichtdicke von nur wenigen Mikrometern Dicke haben. Als Beschichtungsverfahren wurde das Magnetronspütern ausgewählt,

weil es fehlerfreie Schichten erzeugt. Diese Schichten werden wie bei allen PVD-Verfahren im Vakuum aus der Dampfphase abgeschieden. PVD ist deshalb die Abkürzung für Physical Vapour Deposition also Physikalische Dampfabscheidung.

**Texturierscheiben in der Beschichtungskammer**



Abb. 2

Abbildung 2 zeigt einige Texturierscheiben in der Beschichtungskammer.

Abbildung 3 schematisiert das Verfahren des Magnetronspütern. Im unteren Teil des Bildes sind die zu beschichtenden Bauteile zu sehen. Das Target ist eine Komponente des Beschichtungswerkstoffes (z.B. Titan oder Aluminium). Die zweite Komponente wird als Gas zugeführt, z.B. Stickstoff für Nitridschichten oder Methan für Karbidschichten. Zusätzlich wird ein schweres Inertgas, in der Regel Argon, zugeführt.

**Prinzip des Magnetron-Sputterns**

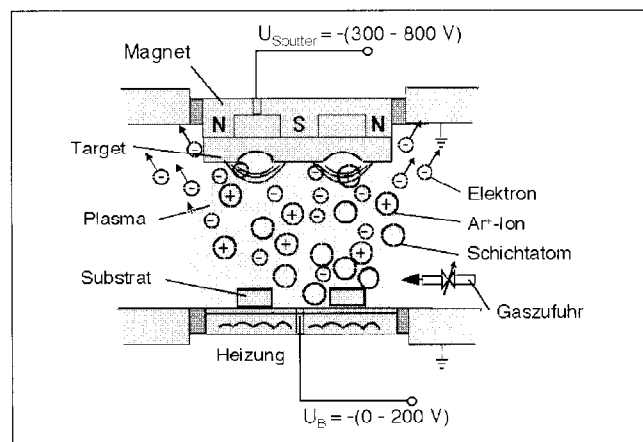


Abb. 3

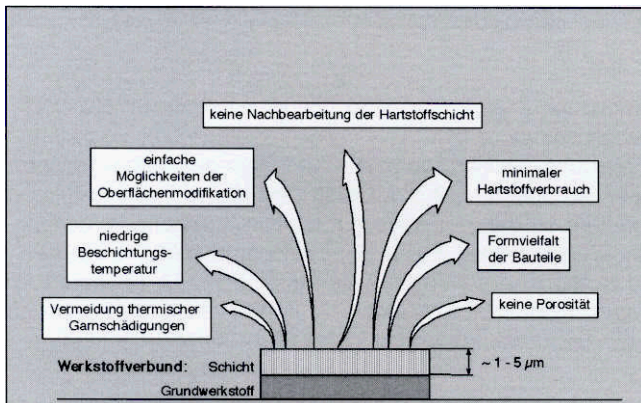
Durch den Unterdruck und das angelegte elektrische Feld entsteht ein Plasma. Die Argonionen treffen auf das Target und verdampfen dort die Beschichtungsatome. Verstärkt wird das in diesem Fall durch ein Magnetfeld. Darum zählt das Magnetron-Sputtern auch zu den Hochleistungsdünnschichtverfahren. Die Beschichtungsatome wandern zu den Bauteilen. Dort scheiden sie sich direkt aus der Gasphase ab und verbinden sich mit der Reaktivkomponente des Prozeßgases, also Stickstoff oder Kohlenstoff.

Weil diese Schichten direkt aus dem Vakuum abgeschieden werden, lassen sich Werkstoffe erzeugen, die mit keinem anderen Verfahren hergestellt werden können. So lassen sich z.B. Multilayer-Schichten mit wechselnder Orientierung oder Zusammensetzung herstellen, oder metastabile Schichten abscheiden, die vom stochiometrischen Gleichgewicht abweichen. Somit lassen sich vielfältige Werkstoffe mit neuen Eigenschaften erzeugen.

### Vorteile der Dünnschichten

In Abbildung 4 sind die Vorteile der PVD-Dünnschichten zusammengefaßt. Durch geeignete Wahl des Beschichtungswerkstoffes lassen sich thermische Schädigung von Fäden reduzieren. So ist es gelungen, durch die Beschichtung von Weblitzen 80 % der Erhitzung zu reduzieren [1]. Der zweite wichtige Vorteil liegt in der niedrigen Beschichtungstemperatur. Durch eine Beschichtungstemperatur von 200° C lassen sich selbst übliche Werkstoffe für Textilmaschinen-elemente, wie z.B. Stahl und Aluminium beschichten.

### Vorteile des Physical Vapour Deposition-Verfahrens (PVD) für Textilmaschinenkomponenten



AM. 4

Gerade dieser Verbund aus metallischem Grundwerkstoff und Hartstoffdünnschicht bietet neue Ansätze für eine Prozeßoptimierung. So lassen sich in dem metallischen Grundwerkstoff fadenfreundliche Oberflächen erzeugen. Die extrem dünne Schicht kopiert diese fadenfreundliche, metallische Oberfläche. Gleichzeitig konserviert die harte Dünnschicht die weichere metallische Oberfläche gegen Verschleiß. Es lassen sich fadenfreundliche Oberflächen verschleißfest herstellen.

Eine aufwendige Nachbearbeitung dieser Hartstoffschichten entfällt. Dünne Schichten bedeuten auch geringen Verbrauch der oft teureren Hartstoffe und somit eine Reduzierung der Werkstoffkosten. Ein weiterer Vorteil des Magnetronsputtern gegenüber den anderen PVD-Verfahren ist, daß die abgeschiedenen Schichten poren- und defektfrei sind.

Diese Vorteile eröffnen diesen vielversprechenden Schichtverbundwerkstoffe eine Vielzahl von Anwendungen im Textilmaschinenbau.

### Untersuchungsschwerpunkte

Ein zentraler Punkt war die Suche nach geeigneten Oberflächenkenngrößen für fadenführende Textilmaschinenelemente. Das ist wichtig zur Fertigungskontrolle. Aber noch interessanter ist, daß Kenngrößen gefunden wurden, die das Reibungs- und Prozeßverhalten charakterisieren [1].

Des Weiteren wurde untersucht, wie die thermischen Vorgänge in Textilmaschinenelementen beschrieben werden können. Diese Erkenntnisse sind nicht nur für Dünnschichten, sondern auch für Vollwerkstoffe anwendbar [1].

Um die Vorgänge beim Verschleiß dünner Schichten genauer verstehen zu können, wurden die Belastungen durch den Faden mit Hilfe der finiten Elemente Methode berechnet, geeignete Bruchhypothesen aufgestellt und diese durch eigens entwickelte Modellversuche nachgewiesen [1]. Ein interessantes Ergebnis dieser Analyse ist, daß dicke Schichten nicht unbedingt verschleißfester sein müssen, wie zuerst vermutet wird. So weisen dickere Dünnschichten höhere Schubspannung an der Grenzfläche zwischen Schicht und Grundwerkstoff auf und neigen so zu einem frühen Versagen. Dünnere Schichten können somit verschleißfester als dickere sein.

Die Einzelanalysen wurden durch Anwendungstests ergänzt. Hierbei wurden Friktionsscheiben, Fadenführer, Fadenbremsen, Weblitzen und Führungsnadeln untersucht. Ein wichtiger Aspekt war auch der Nachweis der Wirtschaftlichkeit dieser neuen Werkstoffe.

Die erarbeiteten Methoden gelten auch für alle Werkstoffgruppen und Textilmaschinenelemente.

### Potentielle Einsatzgebiete

Es ist selbstverständlich, daß kein Werkstoff für alles geeignet ist. Deshalb wird in Abbildung 5 übersichtlich dargestellt, wo PVD-Schichten mit Erfolg eingesetzt werden können. Die Matrix bewertet die Einsatzmöglichkeiten von PVD-Dünnschichten. Die X-Achse unterteilt die Rauheit in rau und glatt, die Y-Achse unterteilt den Elastizitätsmodul des Grundwerkstoff in niedrig und hoch. Niedrig steht z.B. für Aluminium, hoch für Stahl, Keramik und Hartmetall.

### Einsatzpotential von Dünnschichten für Textilmaschinenkomponenten

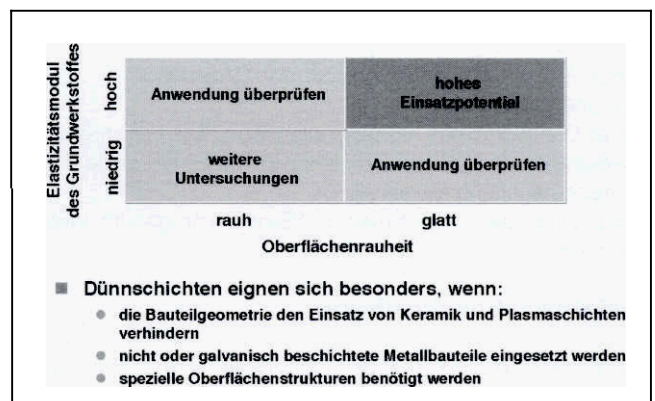


Abb 5



So eingeteilt wird folgendes deutlich:

Für rauhe Oberflächen mit niedrigem E-Modul besteht noch ein höherer Entwicklungsbedarf.

Bei hohem Elastizitätsmodul und rauher Oberfläche oder niedrigem Elastizitätsmodul und glatter Oberfläche muß die Einsatzmöglichkeit fallweise untersucht werden. Oft ist der Einsatz wegen der oben geschilderten Gründe vorteilhaft.

Bei hohem Elastizitätsmodul und glatter Oberfläche besitzen Dünnschichten das höchste Einsatzpotential. Vorteile bestehen vor allem gegenüber metallischen Oberflächen und galvanischen Schichten.

Ein Einsatz von Dünnschichten ist zu erwägen:

- wenn die Bauteilgeometrie den Einsatz anderer Hartstoffe wie Keramiken und Plasmaspritzschichten verhindert.
- wo bisher metallische Fadenführungselemente oder galvanische Schichten eingesetzt werden
- wo spezielle Oberflächeneigenschaften verlangt werden, die mit anderen Werkstoffen nicht erreicht werden können.

### Zusammenfassung

Hartstoffdünnschichten bieten interessante Vorteile für den Einsatz auf fadenführenden Textilmaschinenelementen. Sie

besitzen ein höheres Standzeitpotential als metallische Oberflächen. Durch den Einsatz von Hartstoffdünnschichten können thermische Garnschädigungen vermieden werden. Das Reibungsverhalten in Textilprozessen kann optimiert werden, dadurch entsteht ein Potential für Produktivitätsverbesserungen. Die Formvielfalt metallischer Bauteile kann mit der Härte von Keramiken kombiniert werden.

Hartstoffdünnschichten sind eine neue, besonders innovative Werkstoffgruppe. Die aufgezeigten Vorteile eröffnen ein vielversprechendes Einsatzpotential im Textilmaschinenbau.

### Literatur

Thomas Gerhard Gries: Anforderungsgerechte Dünnschichtsysteme für fadenführende Textilmaschinenelemente. Dissertation, RWTH Aachen, Institut für Textiltechnik der RWTH Aachen, 1995 Verlag Shaker, ISBN 3-8265-0981-1

# IMAGINE THE FUTURE OF VISCOSE TECHNOLOGY

Dr.-Ing. Ullrich Münstermann, Fleissner GmbH & Co. Egelsbach, Germany

## 1. General

The production of nonwovens by means of hydroentanglement has established since 1978 and shows high growth rates. From 1987 to 1992 the annual production rate of spunlace nonwovens has risen from 45.000 t to 110.000 t worldwide.

### Comparison to other processes

	Disadvantages	Aquajet Hydroentanglement Advantages
Chemical bonding	- binder in hygienic articles not accepted	- no binder required
Thermobonding (melt fibers, bico fibers)	- high price of melt fibers - fiber mixture with natural fibers not accepted	- no fiber mixtures required - i.e. 100% natural product
Mechanical bonding	- low speed - not suitable for light weights - high draft within process - rough surface - needle spot marks	- speed up to 250 m/min - min weight 20 g/m <sup>2</sup> and up to 400 g/m <sup>2</sup> - no shrinkages and minimum draft within process - smooth surface - water jet lines, no holes

Fig. 1

### 1a) Chemical bonding

In comparison with chemical bonding, hydroentanglement does not require binders. Binders are usually not applied with nonwovens for sanitary products, if possible.

### 1b) Thermal bonding with melt fibers or bico fibers

Hydroentanglement does not require melt fibers. Melt fibers are much more expensive than standard fibers. Furthermore, producers of cotton webs prefer not to use PES melt fibers in order to achieve a product 100% of natural fibers.

### 1c) Mechanical needling

One advantage as compared to mechanical needling is that higher production speeds of up to 250 m/min are feasible. Moreover, lighter weights per area unit starting from 20 g/m<sup>2</sup> can be produced and a smoother surface structure can be achieved.

### 1d) New products through hydroentanglement (fig. 2)

- bonding of pulp with staple fibers
- bonding of staple fibers with spunbonded nonwovens
- bonding of spunbonded (endless) fibers
- hydroentanglement of split fibers, e. g. Lyocell, Tencel, special split fibers at high water pressures
- bonding of heavy weights of up to 400 g/m<sup>2</sup>

### New products with Aquajet hydroentanglement

- Bonding of staple fiber – pulp
- Bonding of staple fiber – spunbonded nonwovens
- Bonding spunbonded fibers
- Aperturing by spunlacing
- Splitting of fibers by high pressure

Fig. 2

## 2. Principle

Through a jet strip, water jets continuously splash into the web. The unbonded web is transported through these water jets.

A uniformly bonded web is produced as a result of

- jet speed
- transport speed

### Principle of hydroentanglement

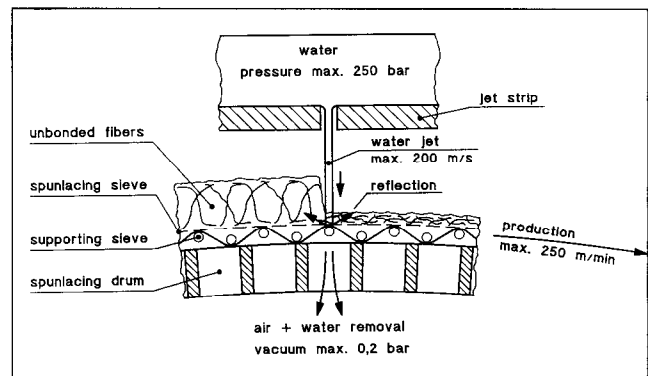


Fig. 3

## 3) Fleissner Aquajet Spunlace System

Fleissner has developed a new spunlacing system comprising:

- new hydroentanglement jet heads for little maintenance and quick exchange of jet strips
- new light and sturdy spunlacing drums
- drum shell and spunlacing belts for quick exchange

Fleissner has installed this **laboratory unit** in its R & D department to run tests and optimize production parameters (fig. 4/5).

- working width 1.2 m
- spunlace drum diameter 0.8 m
- moving spunlace screen belt
- compacting belt

**FLEISSNER AQUAJET spunlace system**

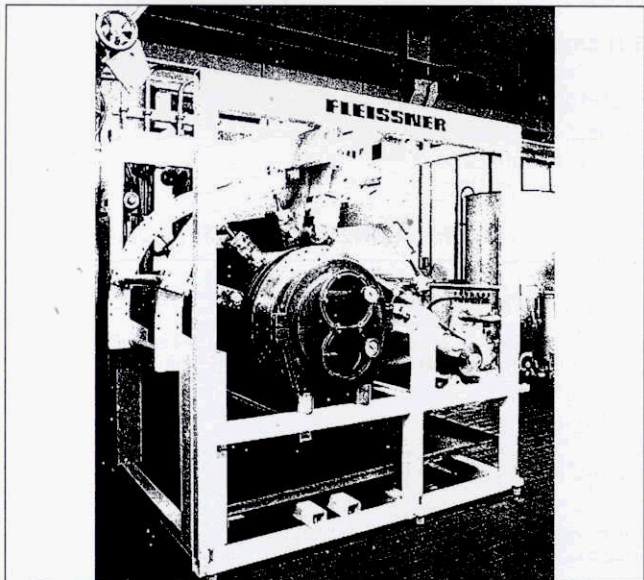


Fig. 4/5

**Compacting and prewetting**

The compacting belt is essential for the first spunlacing step: The unbonded fibers coming from the card or crosslapper are pressed together, air is removed, and the fibers are fixed by the compacting belt during prewetting or preneedling by the first jet head.

**Hydmentanglement of the first side of the web**

After preneedling, the compacting belt moves up and the pre-wetted web is transported below jet heads No. 2, 3, and 4.

**Hydmentanglement of the second side of the web (fig. 6)**

This photo shows a monitor plot of the Fleissner PCS (process control system) during entanglement of the second side of the web with up to 5 jet heads required for light web weights in the range of 20 to 80 g/m<sup>2</sup> and final dewatering on a dewatering drum.

For heavier weight webs, 3 jet heads for the first side and 3 for the second are sufficient.

**FLEISSNER PCS**

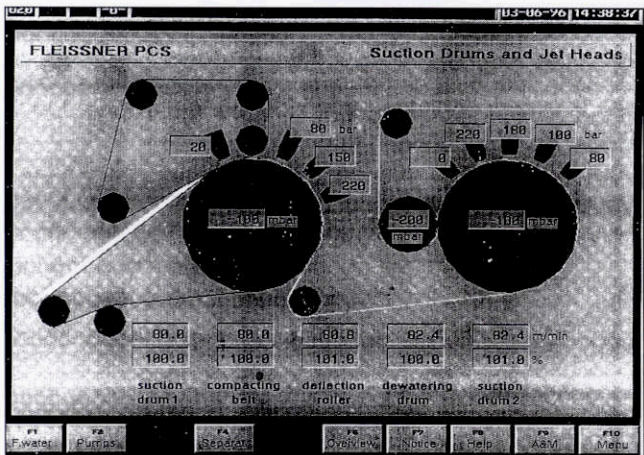


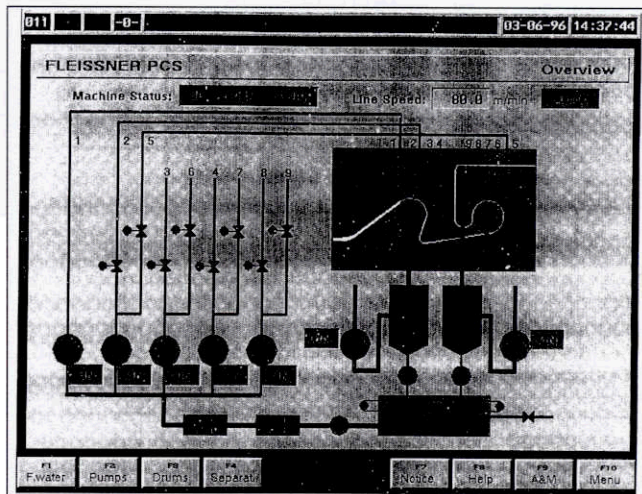
Fig. 6

For web weights exceeding 200 g/m<sup>2</sup>, Fleissner develops a 4 step spunlacing system with 3 spunlacing drums and 1 spunlacing belt.

**Water conditioning (fig.7)**

For hydroentanglement at high production speeds, the web has to be optimally dewatered by vacuum slots below the water jets. The spunlacing drum is supported by a suction cylinder with several suction slots.

**FLEISSNER PCS**



5 . 7

With respect to the high consumption of water, it has to be separated and filtered through **1st** filter, bag filters, and cartridge filters.

Pressure controlled high pressure pumps feed the filtered water back into the jet heads.

Fleissner supplies complete spunlace systems including filtration, water separation and drum dryer.

Spunlace drums and jet heads are applied for working widths up to 4.2 m.

**4. Energy Consumption**

The main parameter for hydroentangled nonwovens is the maximum tensile strength relative to the weight per area unit

$$\frac{F [N]}{m [g/m^2]}$$

at the lowest possible energy expenditure,

The specific spunlacing energy E is defined as follows (see fig. 8). E = water jet power in kW per dry web production in kg/h.

**Specific spunlacing energy E**

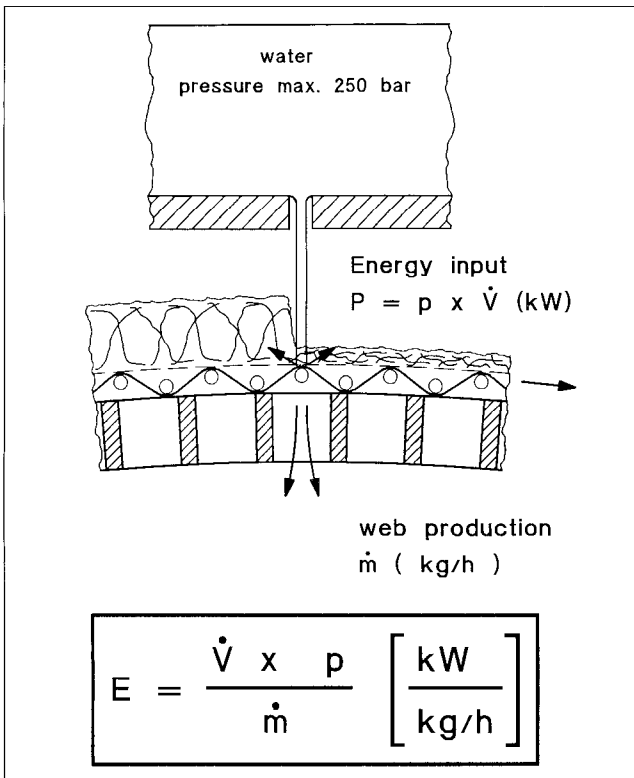


Fig. 8

**5. Fleissner Aquajet spunlace products**

see fig. 9

**Fleissner Aquajet Spunlace Products**

Staple Fibers		
- PES	1,3 ... 3,3 dtex	28 ... 400 g/m <sup>2</sup>
- Viscose	1,7 dtex 40 mm	50 ... 200 g/m <sup>2</sup>
- Lyocell	1,3 ... 1,7 dtex 40 mm	50 ... 200 g/m <sup>2</sup>
- PS	1,7 dtex	100 ... 350 g/m <sup>2</sup>
- PP, Vi-PP	1,7 dtex	50 ... 120 g/m <sup>2</sup>
Spunbond Fibers		
- PP-Spunbond	1,67 dtex	100 g/m <sup>2</sup>
- PES-Spunbond	1,7 ... 4 dtex	50 ... 250 g/m <sup>2</sup>
Composites		
- PES-Staple Fiber		40 g/m <sup>2</sup>
- combined with PP-Spunbond		17 g/m <sup>2</sup>
- Pulp/ PES	1,7 dtex	42 ... 100 g/m <sup>2</sup> 38 g/m <sup>2</sup>
Special Fibers		
- Pads 100% Cotton		200 g/m <sup>2</sup>
- Cotton		30 ... 150 g/m <sup>2</sup>
- Wool		60 g/m <sup>2</sup>
- Glass Microfiber		30 ... 400 g/m <sup>2</sup>
- Splitting fibers		50 ... 150 g/m <sup>2</sup>

Fig. 9

**6. Strength-elongation curves**

**6.1) crosslapped Lyocell 1.7 dtex - 40 mm**

crosslapped PES 1.7 dtex - 38 mm

each 100 g/m<sup>2</sup>

crosslapping angle 30°

tensile strength Lyocell

tensile strength PES

**FLEISSNER AQUAJET**

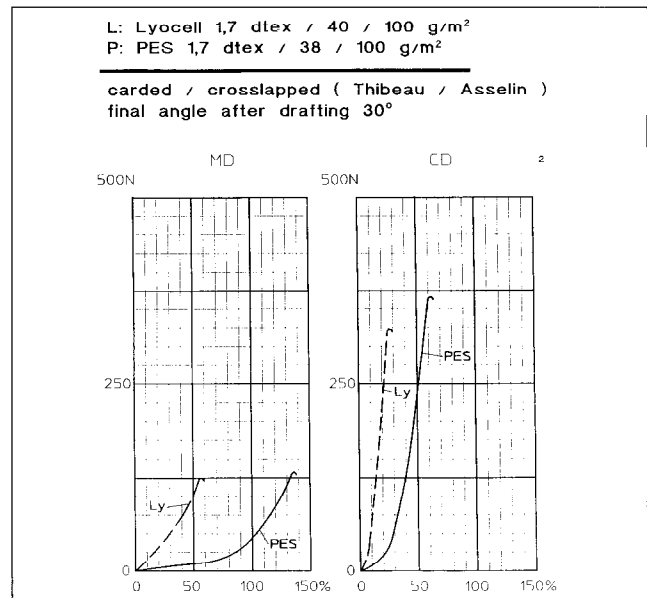


Fig. 10

The higher CD strength is typical for crosslapped nonwovens. The higher elongation of PES depends on the higher module of the PES fiber.

Depending on the higher filament strength of PES, the maximum strength for PES is slightly higher (PES = 46 cN/tex; Lyocell = 33 cN/tex).

The strength ratio of the crosslapped web is MD/CD = 1:3.5

**6.2) Carded web (Thibeau card)**

see fig. 11

**FLEISSNER AQUAJET**

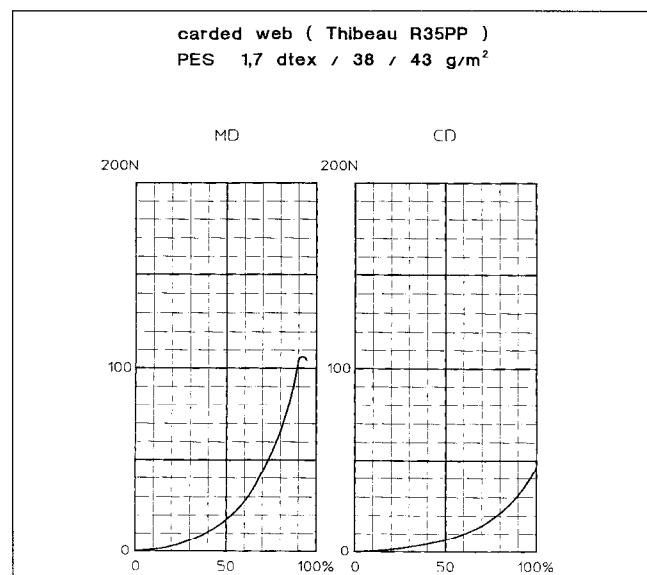


Fig. 11

The higher strength in MD and the higher elongation are typical for PES. The strength ratio of the web is MD/CD = 2:1

**6.3) Randomized web (Fehrer card)**

see fig. 12

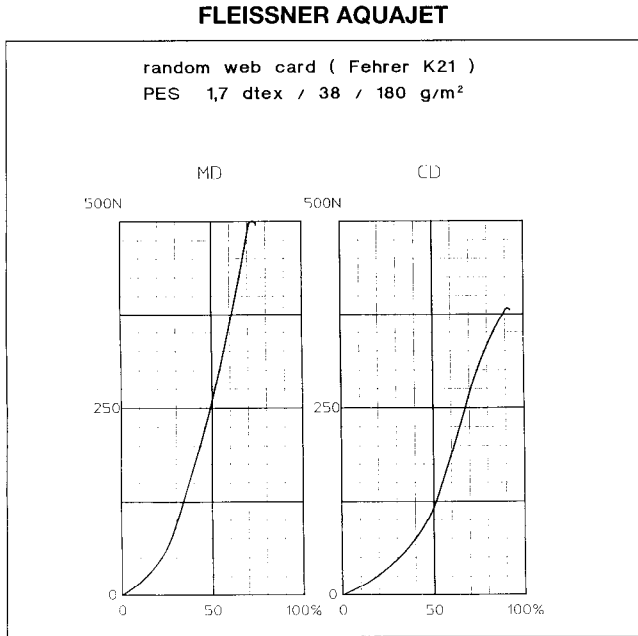


Fig. 12

The randomized web coming from the Fehrer card has a strength ratio of MD/CD = 1.3:1

**6.4) Spunbondet fibers**

see fig. 13

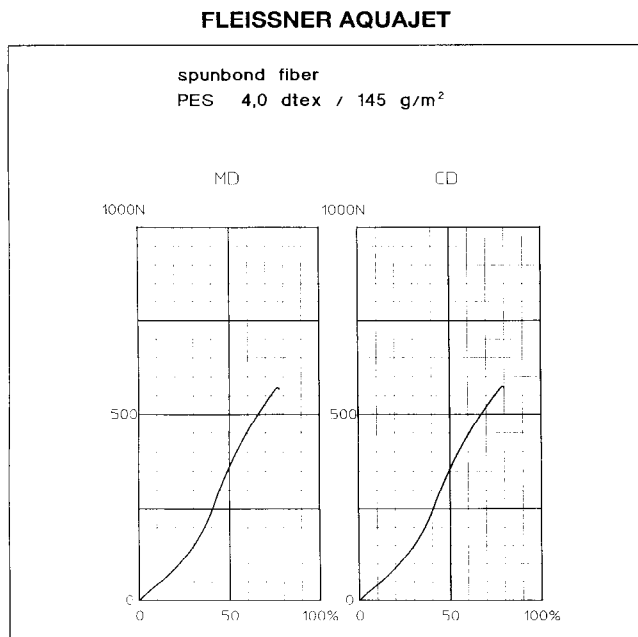


Fig. 13

The low elongation or high module at low forces and the high maximum strength at relatively low elongation and low spunlacing energy required of 0.3 to 0.6 kWh/kg is typical of hydroentanglement.

**7. Comparison of Lyocell and PES with respect to spunlacing energy**

Fig. 14 shows the function of maximum strength depending on spunlacing energy.

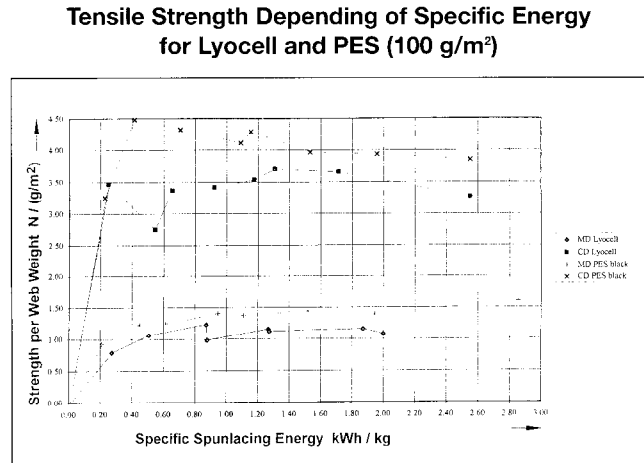


Fig. 14

The maximum strength is almost independent of spunlace energy input down to 0.4 kWh/kg. The production speed for 0.4 kWh/kg is 42 m/min and 14 m/min for 1.2 kWh/kg.

Fig. 15 shows the elongation of Lyocell for 5 N tensile strength. For energy inputs below 0.8 kWh/kg, the elongation increases.

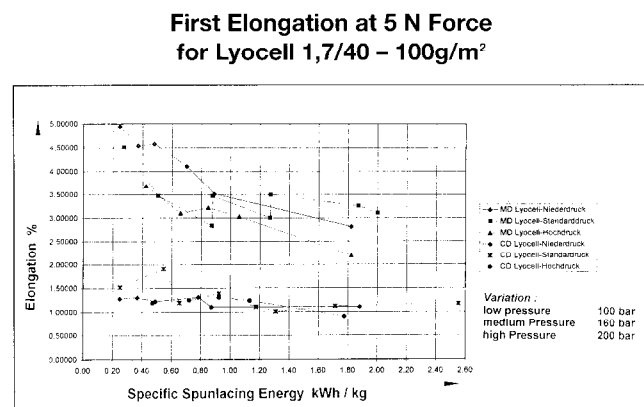


Fig. 15

Depending on the maximum expected elongation, however, hydroentanglement production at high production speeds is possible and limited only by the maximum speed of the web formation in front of the Aquajet unit.

**8. Splitting effect of Lyocell**

We ran Lyocell splitting tests together with Lenzing on the Aquajet unit:

The fig. 16 shows the result

The fibers were treated at 230 bar water jets; the result is splitted secondary fibers. With secondary fibers, a more textile character of the spunlaced nonwoven can be achieved.

### Splitted Lyocell Fibers



Fig. 16

# TECHNISCHE UND KOMMERZIELLE ERFAHRUNGEN MIT MODAL MICRO

Ing. Reinhard Kampl, Mag. Friedrich Rührnöbl, Lenzing AG, Austria

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet des Textilmaschinenbaues sowie der beginnende Trend aus Microfasern feine Stoffe aus feinen Garnen herzustellen, ließ uns bereits im Jahre 1986 mit der Entwicklung von Feinsttiterfasern beginnen.

Wie Sie wissen, wurden ursprünglich Microfasern für funktionelle Sportswear mit wasserabweisenden aber dampfdurchlässigen Eigenschaften eingesetzt. Die besondere Optik und der samtähnliche Griff dieser Stoffe wurden aber rasch ein modisches Thema. Heute löst die Anmutung des Begriffes Micro für den Endverbraucher einen zusätzlichen Kaufanreiz aus.

Da unsere Modalfaser in ihren damals verfügbaren Standardfeinheiten bereits sehr gute Faserfestigkeiten aufwies, war es naheliegend, aus dieser Fasergattung eine Microtype zu entwickeln. Dabei war jedoch darauf zu achten, daß die relative Faserfestigkeit und Faserdehnung - bezogen auf den Titer - nicht beeinträchtigt wird. Diese Modifikation ist uns sehr gut gelungen.

Generell ist zu sagen, daß Modal Micro über alle Vorteile einer industriell hergestellten Faser verfügt. Sie zeichnet sich durch hohe Gleichmäßigkeit in Faserfeinheit und -länge, Konstanz in der Qualität sowie absolute Reinheit aus. Die gute Übereinstimmung des Zugkraft-/Dehnungsverhalten von Modal Micro ( Grafik 1) mit anderen Fasern leistet einen wesentlichen Beitrag zur ausgezeichneten Mischbarkeit.

verstärkt deren Charakteristik und erhöht den Gebrauchswert.

Mit Synthetics gemischt bietet Modal Micro neben den funktionellen Eigenschaften eine brillante Optik, einen elegant fließenden Fall, vor allem aber mehr Komfort.

## 1. Technische Erfahrungen

Seitens des Textilmaschinenbaues wurden enorme technologische Fortschritte erzielt, sodaß heute in der Spinnerei Ringläufergeschwindigkeiten von mehr als 40 m/sec sowie Rotordrehzahlen von 140.000 U/min. beinahe als Standard angesehen werden können.

Besonders wichtig ist, daß mit den Microfasern diese Anforderungen erfüllt werden und darüberhinaus auch Qualitätsvorteile in der Verarbeitung sowie im Zwischen- und Fertigprodukt erzielt werden können.

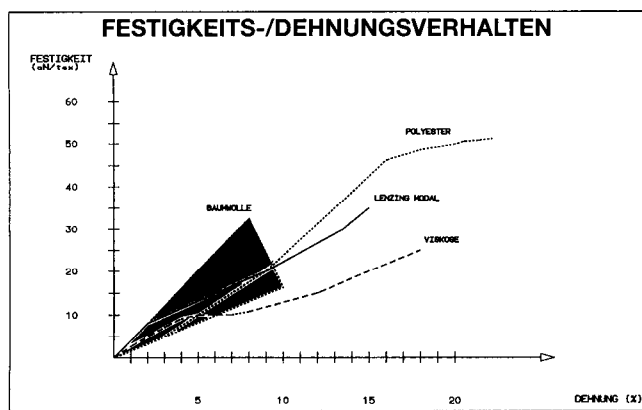
Das bedeutet, daß in der Spinnerei

gute Kardierfähigkeit,  
hohe Produktivität,  
gute Garnqualität und  
hohe Ausspinn Grenzen

gegeben sein müssen.

Neben den Standardgarnen im größeren Nummernbereich werden auch Qualitäten, in denen feinste Garne zum Einsatz kommen - wie z. B. für Wäsche - produziert. Hier kommen die Vorteile von Modal Micro besonders zum Tragen.

Als Beispiel möchten wir in der Gegenüberstellung einige Garnwerte präsentieren (Grafik 2 und 3), die kommerziell gefertigt wurden und für verschiedene Endprodukte ihre Anwendung finden.



Grafik 1

"Modal makes other fibres better fibres"

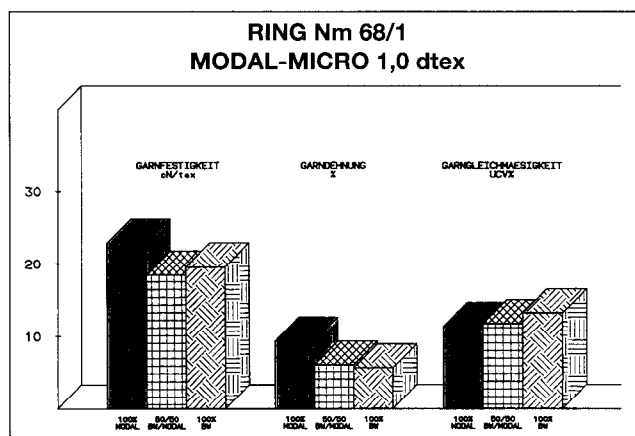
Ähnlich einer Legierung führen die Eigenschaften der Einzelkomponenten zu einem besseren Gesamtergebnis.

Garne aus hochwertiger Baumwolle ergeben durch die Beimischung von Lenzing Modal Micro

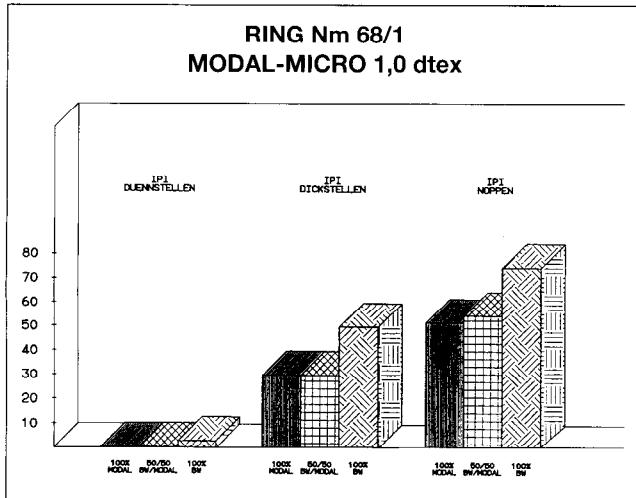
- bessere Garn Gütedaten,
- ein schöneres Warenbild, begünstigen
- die seidige Optik,
- den angenehm weichen Griff und
- die Wasch- und Pflegeeigenschaften

des Fertigartikels.

Mischungen mit Leinen, Seide und Wolle sind erprobt. Modal



Grafik 2



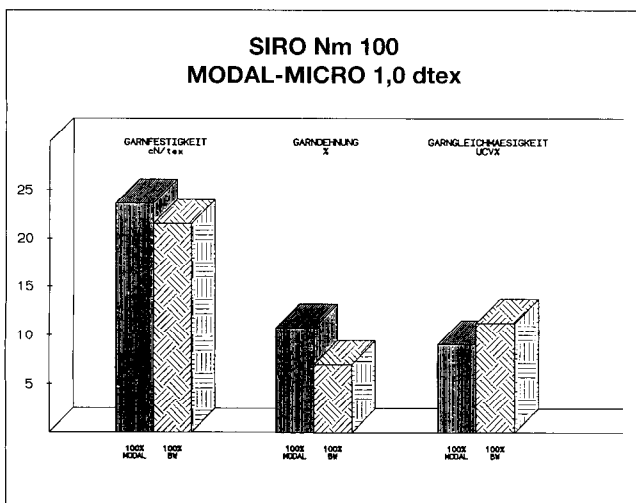
Grafik 3

Bei den Garnwerten läßt sich eindeutig feststellen, daß speziell die Garngleichmäßigkeit und auch die Imperfektionen zugunsten von Modal Micro stehen und für diesbezügliche Mischungen sprechen.

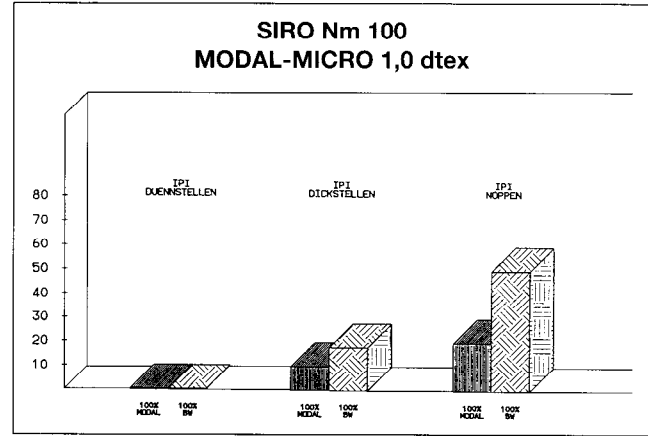
Besonders hervorzuheben ist, daß die Beimischung von Modal Micro zur Baumwolle, bezogen auf die Garnreinheit und Ästhetik, die wir in der Weichheit, Brillanz und im Fall sehen, fast immer ein Upgrading der Baumwolle bewirkt.

Wenn man zudem bedenkt, daß die Faserfeinheit von 1,0 dtex einer Baumwoll-Micronaire Feinheit unter 3,0 entspricht, ergeben sich im Feingarnbereich nahezu ungeahnte Möglichkeiten. Es ist hinreichend bekannt, daß Baumwollqualitäten von 3,0 bis 3,5 Micronaire so gut wie kaum verfügbar und außerdem sehr teuer sind.

Im Zuge unserer Produktentwicklungen hatten wir die Idee, neben den üblichen Ring- und Rotorgarnen auch die Möglichkeiten der Siro Technologie näher zu untersuchen. Die guten Ergebnisse von Siro-gesponnenen Garnen (Grafik 4 und 5) haben für Modal Micro ein zusätzliches Potential geschaffen und konnten sich am Markt erfolgreich entwickeln.



Grafik 4



Grafik 5

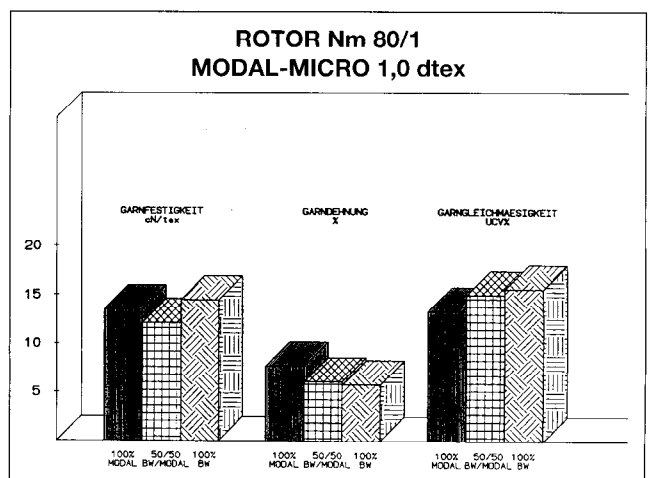
Der Vergleich Siro-gesponnener Garne aus 100 % Modal Micro bzw. 100 % langstapeliger Baumwolle zeigt uns, daß alle Garnparameter für Modal Micro sprechen. Leider stehen uns derzeit für einen direkten Vergleich keine Daten von Mischauspinnungen in der gleichen Garnnummer zur Verfügung. Es sei aber darauf hingewiesen, daß in der feineren Garnnummer Nm 120 bis auf die Garnfestigkeit alle Garngütedaten besser liegen als jene von reiner Baumwolle in der gröberen Garnfeinheit von Nm 100.

Speziell bei Rotorgarnen sind diese positiven Fasereigenschaften von Modal Micro besonders wichtig, und es eröffnen sich für die OE-Rotortechnologie neue Anwendungsmöglichkeiten.

Die technologiebezogenen Eigenheiten dieser Garne, wie geringere Festigkeit und härterer Griff im Textil, können durch den Einsatz von Modal Micro stark verbessert werden. OE-Rotorgarne aus Modal Micro werden, was den Griff betrifft, oft mit ringgesponnenen Baumwollgarnen gleichgestellt.

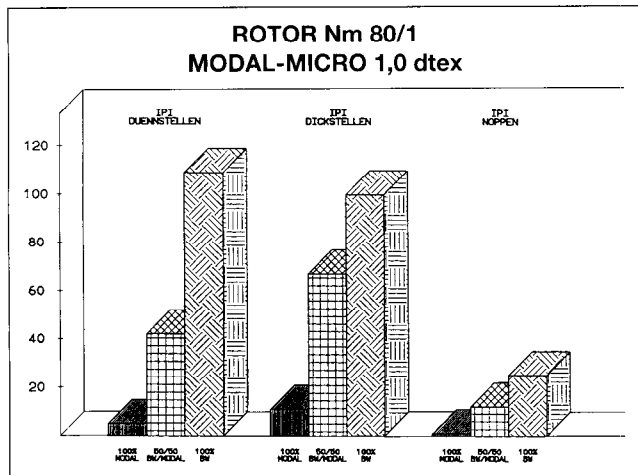
Auch hier gilt, daß aus Garnen mit hoher Reinheit und Gleichmäßigkeit hervorragende Textilien mit hoher Produktivität hergestellt werden können.

Als Beispiel, welchen positiven Einfluß die Modalfaser hat, möchten wir nun OE-Rotorwerte (Grafik 6 und 7) präsentieren, die dies sehr gut demonstrieren.



Grafik 6





Grafik 7

Grundsätzlich ist darauf hinzuweisen, daß glattere, gleichmäßigere und reinere Garne die Produktivität in der Weberei, Strickerei und Wirkerei positiv beeinflussen.

Bei der Veredelung von Artikeln aus Modal Micro sind im wesentlichen zwei Faktoren zu beachten, die für optimale Produkteigenschaften sorgen.

Ein Faktor betrifft den helleren Farbeindruck, der übrigens für alle Microfasern gilt. Der andere Faktor ist die stärkere Haarigkeit, welche aus der Oberflächenglätte der Modalfaser resultiert und sich speziell bei Produkten aus Ringgarnen hin und wieder bemerkbar macht.

Zur Vermeidung des helleren Farbeindruckes wird, wo immer es möglich ist, mit alkalischen Vorbehandlungen gearbeitet, um Farbstoff zu sparen. Wird diese Vorbehandlung nicht durchgeführt, so muß mit einem 10 bis 40 % höheren Farbstoffeinsatz gerechnet werden.

Was die Haarigkeit betrifft, sei darauf hingewiesen, daß diese speziell bei offenen Warenkonstruktionen - vorwiegend bei Maschenware - durch das Herausarbeiten der Fasern ausgelöst wird. Um diesem Nachteil entgegenzuwirken, ist es notwendig, entsprechende Maßnahmen durchzuführen. Gerade bei Strickware kann die Haarigkeit durch das Waschen, Bleichen und Färben forciert werden. Ein Sengprozeß oder eine Vorlaugierung kann diesen Effekt reduzieren bzw. gänzlich ausschließen.

Wie bekannt werden beim Sengen die abstehenden feinen Haare weggebrannt, sodaß ein weiteres Herausarbeiten der Fasern nicht mehr zustandekommt.

Durch die Vorlaugierung wird eine bessere Fixierung der Fasern im Garnverbund erzielt, was ebenso das Herausarbeiten der Fasern verhindert. Auch die Harzausrüstung hat sich als erfolgreich erwiesen. Als Voraussetzung gilt aber, daß offene Warenkonstruktionen auf Maschinen mit geringer Mechanik bzw. Flottenturbulenz verarbeitet werden.

Speziell in der Strickerei, wo sich Modal und Modal-Mischungen besonderer Wertschätzung erfreuen, werden auch in jüngster Zeit speziell für den Wäschebereich die verschiedensten Bindungen und Konstruktionen mit Elastomeren forciert. Sowohl plattierte Konstruktionen wie auch core-gesponnene Varianten werden eingesetzt.

Aufgrund der besseren Garnleichmäßigkeit und Reinheit von Modal Micro gibt es in der Anmutung eine höherwertige Maschenware, mit welcher ein eigenes Marktsegment geschaffen wurde, das zwischen gekämmter Baumwolle und luxuriöser Seide positioniert ist.

Dies bedeutet, daß diese Ware ästhetische Eigenschaften wie Seide aufweist, aber vom Preis und von der Pflege wie Baumwolle einzustufen ist.

Alle hier angeführten Argumente gelten nicht nur für die Wäsche, sondern lassen sich ohne Übertreibung auch auf Strickartikel im Casual Bereich und auf den sportiven Bereich ausdehnen.

Doch nun zu den Einsatzgebieten und Eigenschaften.

## 2. Einsatzgebiete und Eigenschaften

Modal Micro hat sich in folgenden Produktgruppen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften bewährt und bildet heute einen festen Bestandteil in der Kollektion namhafter Markenartikler:

- Tag- und Nachwäsche einschließlich Spitzen
- Hemden und Blusen,
- hautnah getragene Sportswear,
- Socken
- Peach skin für Oberbekleidung
- Bettwäsche
- Frottierware

Dieser Erfolg bestätigt sich insofern, als sich die Produktionsmengen von Modal Micro in den letzten Jahren äußerst positiv entwickelt haben. Sie liegen derzeit bei etwas über 10 % der gesamten Modalproduktion und zeigen eine steigende Tendenz.

Ausschlaggebend für diesen Erfolg sind mehrere Faktoren:

Im Rahmen unseres Marketingservices, das über eine anwendungstechnische Beratung und Produktentwicklung verfügt, wurden in den letzten Jahren und werden auch noch heute zahlreiche Initiativen gesetzt, den Stoffherstellern, Konfektionären aber auch dem Handel die Produktvorteile von Modal Micro näherzubringen und die entsprechende technische Assistenz zur Optimierung der Produkteigenschaften zu leisten. Dadurch ist es gelungen die Penetration des Marktes zu beschleunigen und in bestimmten Einsatzbereichen robuste Produkte zu etablieren. In unseren zweimal jährlich erstellten Trendvorschlägen sind regelmäßig Modal Micro Entwicklungen enthalten, die unsere Garnpartner in die nächste Stufe begleiten und den Stoffherstellern kreative Anregungen für die jeweils nächste Saison geben. Es handelt sich dabei um Web- und Maschenware, die von der feinsten Wäsche bis zur Herrenoberbekleidung reicht.

Artikelabhängig werden Modal Micro Garne nach verschiedenen Spinntechnologien und in verschiedenen Nummern eingesetzt: 100 % reinversponnen sowie Mischungen mit Baumwolle, Seide, Leinen, Polyester, Acryl und Polyamid. In diesen Entwicklungen sehen wir eines der wichtigsten "pre- and after sale" Marketinginstrumente, die durch entsprechende Promotion flankiert werden.

Der enge Kontakt zur Textil- und Bekleidungsindustrie einschließlich bekannter Marken, Franchiser und Versender erlaubt es - mit vereinten Kräften - den Bekanntheitsgrad und das Image von Modal Micro beim Endverbraucher zu etablieren. In diesem Zusammenhang sei unser Etikettenservice erwähnt. Jährlich erhöht sich die Anzahl der Produktanhänger, mit denen wir die natürliche Herkunft und die besonderen Eigenschaften von Modal Micro kommunizieren und die Qualität der Artikel aufwerten.

Die Performance von Modal Micro, wie Sie sich überzeugen können, ist wahrnehmbar. Wir stellen aber oft fest, daß die Produkteigenschaften, die rationalen Argumente von denen wir sprachen, z. T. wenig bekannt sind. Deshalb erscheint uns die Zusammenfassung aller Merkmale, warum Modal Micro so erfolgreich ist, zurecht angebracht:

### Weichheit

Modal ist von Natur aus angenehm weich, geschmeidig und behält diese Eigenschaft auch nach vielen Wäschen, denn die geschmeidige Oberfläche läßt keine Inkrustationen zu, d. s. Kalk- und Waschmittelrückstände, die zur Griffverhärtung führen. Die rasterelektronische Aufnahme beweist in eindrucksvoller Art, was mit Baumwolle bzw. Modal nach 100 Wäschen passiert. Dieser Vorteil kommt in allen Einsatzbereichen zum tragen und bildet die Unique Selling Proposition, die uns veranlaßt hat, den Slogan für Modal auf

„Modal makes the world a softer place“

zu fokussieren. Mit Modal Micro lassen sich noch feinere Garne und leichtere Stoffe herstellen, die z. B. unter der Bezeichnung soft skin die Sanftheit auf der Haut zum Ausdruck bringen. Viele unserer Kunden mischen Baumwolle oder Leinen mit Modal Micro, um noch mehr Weichheit ins Textil zu bringen.

### Hautfreundlichkeit und Tragekomfort

Modal Micro besteht aus 100 % reiner Cellulose, dem Baustein aller Pflanzen und ist somit in der Zusammensetzung mit dem Rohstoff Baumwolle identisch. Modal Micro entspricht allen humanökologischen Anforderungen nach Öko Tex Standard 100 und wird ausschließlich aus chlorfrei gebleichtem Zellstoff hergestellt. Modal Micro enthält keine Konzentrationen an schädlichen Substanzen, ist frei von Pestiziden und verursacht keine Hautirritationen. Dieser Vorteil ist bei Textilien, die im direkten Kontakt zur Haut stehen, besonders wichtig.

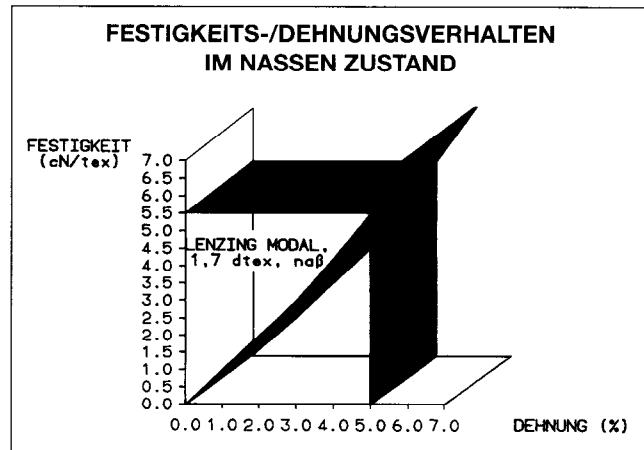
### Brillant in der Optik

Der Einsatz von Modal Micro verleiht den Textilien einen seidigen, eleganten Lüster, der in der Optik merzerisierte Baumwolle übertrifft. Die hervorragende Farbaffinität, die im Einklang mit den färberischen Eigenschaften der Baumwolle steht, sorgt für gleichmäßige Anfärbung und brillanten Druck. Die Leuchtkraft der Farben bleibt auch nach vielen Wäschen erhalten.

### Waschbarkeit und Formstabilität

Modal Micro läßt sich problemlos waschen. Wie bereits erwähnt, verhindert die glatte Oberfläche der Faser „Inkrustationen“, die neben der Verhärtung auch dem Grauschleier entgegenwirkt. Modalartikel benötigen keinen Weichspüler, um weich zu bleiben, und behalten die Farbbrillanz.

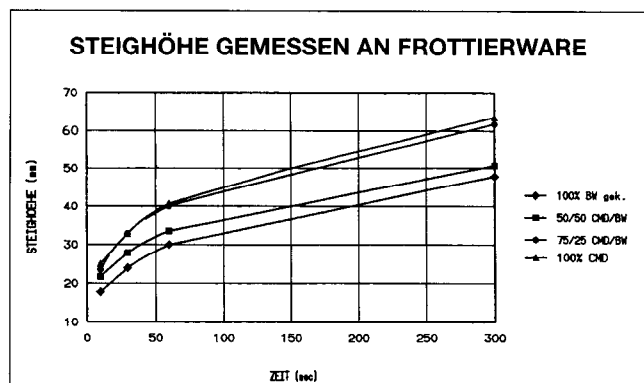
Die hohe Naßfestigkeit der Faser (Grafik 8) gewährleistet gute Wasch- und Pflegeeigenschaften. Diese Produkte haben den besonderen Vorteil, daß sie keine aufwendige Pflege verursachen, wie sie z. B. für Seide notwendig ist. Wäschen mit 40 - 60° C garantieren eine optimale Pflege.



Grafik 8

### Saugfähigkeit

Modal Micro hat ein sehr gutes Feuchtigkeitsaufnahme- und -abgabevermögen (Grafik 9). Diese Eigenschaft ist für den optimalen Klimaaustausch und Hautkomfort wichtig. In Mischung mit Synthetics bringt Modal Micro Natur ins Textil, elektrostatisch bedingtes Kleben auf der Haut bzw. Knistern ist somit nicht gegeben.



Grafik 9

## 3. Zusammenfassung

Der Erfolg von Micro, der wie erwähnt durch die hohe Akzeptanz der Verbraucher auch in Zukunft anhalten wird, hat die Textil- und Bekleidungsindustrie zu zahlreichen Innovationen inspiriert: Innovationen an Garnen, Stoffen und Fertigartikeln oder ausgelöst durch ein geändertes Konsumverhalten. So hat sich speziell im Wäschebereich der Trend etabliert, Dessous sichtbar zu tragen, wodurch bedeutend höhere Anforderungen an die ästhetische Komponente der Stoffe gestellt wurden.

Unsere Primär- und Sekundärkunden bestätigen generell, daß Modal Micro im Trend liegt, sowohl in Reinverspinnung als auch in Mischung mit Baumwolle werden die Garne sehr gut beurteilt. Die Performance der Faser unterscheidet sich wesentlich von der Baumwolle. Sie besticht durch den angenehm weichen Griff und die seidige, glänzende Optik. In der Mischung verliert die Baumwolle die Steifheit. Beide Fasern ergänzen sich optimal und werten sich auf.

Derzeit sind Baumwollgarne sehr unter Druck, weshalb die Garnhersteller nach Alternativen suchen, mit denen sie sich differenzieren können. Die Angebot-/Nachfragemenge nach Modal Micro Garnen ist ausgewogen und erlaubt somit eine Differenzierung mit vernünftiger Kalkulation.

Modal Micro wird hauptsächlich für Artikel im oberen Preissegment eingesetzt. Die Eigenschaften der Faser bieten außergewöhnliche Produktvorteile und Differenzierungsmöglichkeiten, die einen „added value“ allen textilen Verarbeitungsstufen ermöglichen und den Wert beim Endverbraucher rechtfertigen.

#### Quellennachweis:

1. Der Erfolg der Viscose- und Modalfasern aus anwendungstechnischer Sicht.  
Dr. Mach, Ing. Kampl - Chemiefasertagung Dornbirn 1986

2. Einsatz von Viscose- und Modalfasern bei nicht konventionellen Spinnverfahren.

Ing. Kampl, Ing. Leitner - 7. OE-Kolloquium Denkendorf 1988

3. Modal-Feintiter, eine maßgeschneiderte Faser für hohe Rotordrehzahlen.

Ing. Kampl - Schlafhorst / Lenzing - Kundentag Seewalchen 1987

4. Modalfasern als Trend in Mode und Funktion

Ing. Kossina - DCC Tagung, Baden-Baden 1983

5. Rotorgarndaten

Fa. Fils Textil

Ringgarn- und Siro-Garndaten

Fa. Spinnerei Feldkirch

# N-METHYLMORPHOLINOXID (NMMO) - DIE ENTWICKLUNG EINES LÖSEMITTELS ZUR INDUSTRIELLEN PRODUKTION VON ZELLULOSEFASERN

## M. Walker

Huntsman Corporation  
St. Martin's House  
St. Martin's Walk, Dorking  
Surrey RH4 1UW  
United Kingdom

## R. L. Zimmerman

Huntsman Corporation  
7114 North Lamar Blvd.  
Austin, Texas 78752  
USA

## G. P. Whitcombe

Huntsman Corporation  
Bynea, Llanelli  
Dyfed SA14 9TE  
United Kingdom

## H. H. Humbert

Huntsman Corporation  
Baumwall 5  
D- 20459 Hamburg  
Germany

## Historische Entwicklung der NMMO - Technologie

Das erste Patent, das einen Prozeß zur Zubereitung von Zelluloselösungen mit Hilfe von Aminoxiden als Lösemittel beansprucht, wurde im Jahre 1939 erteilt [ 1 ]. In diesem Patent werden von C. Graenacher und R. Sallmann die Aminoxide der folgenden tertiären Amine beschrieben :

**Tabelle 1:** Tertiäre Amine zur Herstellung von Aminoxiden als Lösemittel für Zellulose, gemäß C. Graenacher und R. Sallmann [ 1 ]

Trimethylamin  
Triethylamin  
Tripropylamin  
Methyldiethylamin  
Dimethylethylamin  
N,N - Dimethylcyclohexylamin  
N,N - Diethylcyclohexylamin  
N,N - Dipropylcyclohexylamin

Lösungen von Zellulose wurden unter Verwendung wasserfreier Gemische von Aminoxiden in einem Temperaturbereich von 50 bis 90° C hergestellt. Ferner wurde von C. Graenacher und R. Sallmann [1] gezeigt, daß die Zellulose bei Eintragen dieser organischen Lösung in Wasser wieder ausgefällt werden konnte.

Diese Erfindung wurde nicht kommerzialisiert; auch finden sich in der Literatur für den nachfolgenden Zeitraum von ca. dreißig Jahren keine Hinweise für eine Weiterentwicklung dieser Technologie.

Johnson et al. [2] von den Laboratorien der Eastman Kodak in Rochester (New York) reichten 1969 ein Patent ein, in dem eine Reihe von Aminoxiden, ausgehend von cyclischen, tertiären Aminen, als Lösemittel für eine Vielzahl von Lösungen synthetischer und natürlicher Polymere, darunter auch Zellulose, beansprucht werden. Unter den Aminoxiden, die als Lösemittel für Zellulose erkannt wurden, befinden sich auch jene, die sich von den folgenden cyclischen, tertiären Aminen ableiten.

**Tabelle 2:** Cyclische, tertiäre Amine zur Herstellung von Aminoxiden als Lösemittel für Zellulose, gemäß Johnson et al. [ 2 ].

N - Methylmorpholin  
N - Methylpiperidin  
N - Methylazacycloheptan  
N - Methylpyrrolidin

Somit dauerte es dreißig Jahre, bis die Aminoxid Technologie erneut auf Möglichkeiten einer Kommerzialisierung untersucht wurde. Mitte der 70er Jahre waren es dann zwei unterschiedliche Forschungsgruppen, die in ihren Arbeiten ihr Interesse auf

Aminoxide als mögliche Lösemittel für Zellulose richteten. Dies waren einmal die American ENKA Division of Akzona Incorporated (USA) und zum anderen die Universität zu Grenoble (Frankreich).

In der Literatur werden für die Arbeitsgruppe der ENKA besonders die Namen C.C. McCorsley, J.K. Varga, N.E. Franks und R.N. Armstrong genannt, deren Ziele auf die Entwicklung eines kommerziellen Verfahrens zur Herstellung von Zellulosefasern ausgerichtet waren.

Verschiedene Abteilungen der Universität zu Grenoble partizipierten an den Arbeiten, die sich ab Mitte der 70er Jahre bis Mitte der 80er Jahre erstreckten. Andere Arbeitsgruppen, die ebenfalls an diesen Arbeiten partizipierten, sind:

- Centre Technique des Papiers, Cartons et Celluloses
- Centre de Recherches sur les Macromolécules Vegetales unter weiterer Zusammenarbeit mit dem Institut Textile de France (Lyon)
- University of Montreal (Canada)

In den Beiträgen dieser Arbeitsgruppen zur Literatur sind besonders die Namen H. Chanzy, S. Chaunis, A. Peguy, P. Monzie, D. Loubinoux, M. Dubé und R.H. Marchessault zu nennen.

## ENKA Research

In frühen Arbeiten der ENKA wurden die Eigenschaften von über dreißig Aminoxiden untersucht und schließlich eine Liste von acht Stoffen aufgestellt, die sich durch die Fähigkeit Zellulose auflösen zu können auszeichnen.

**Tabelle 3:** Aminoxide mit Lösevermögen für die Zellulose, gemäß Franks et al. [ 3 ]

N, N, N - Trimethylamin - N - oxid  
N, N - Dimethylcyclohexylamin - N - oxid  
N - Methylmorpholin - N - oxid  
N - Methylpiperidin - N - oxid  
N - Methylazacycloheptan - N - oxid  
N - Methylpyrrolidin - N - oxid  
N,N - Dimethylbenzylamin - N - oxid  
N,N - Dimethylethanolamin - N - oxid

Interessanterweise konnte von einer Arbeitsgruppe der ENKA, C.C. McCorsley [ 4 ] aufgezeigt werden, daß einige Aminoxide, die in der Patentschrift US 2,179,181 [ 1 ] als Lösemittel für Zellulose beansprucht wurden, wenig oder überhaupt kein Lösevermögen für Zellulose besaßen. Gleichzeitig wurde eine andere, wesentlich bedeutsamere Entdeckung gemacht. Von der Arbeitsgruppe der ENKA wurde nämlich erstmalig die Bedeutung wässriger Lösungen von Aminoxiden für optimale Löseeigenschaften für Zellulose aufgefunden. Aus ihren

Ergebnissen leitete die Forschungsgruppe der ENKA für die Wirksamkeit optimaler Lösemittel für Zellulose folgende Kriterien ab:

**Tabelle 4 :** Kriterien für Wirksamkeit von Lösemitteln für Zellulose, gemäß Franks et al. [ 3 ].

Funktionelle Gruppe	Aminoxid
Strukturtyp	Cyclisches Amin (vorzugsweise)
Molekülgröße	Ringweite < 5,15 Å
Moleküleigenschaft	Starker N - O Dipol
Wasser - als zusätzliches Lösemittel	Herabsetzung der Lösetemperatur der Zellulose

Eine Auswahl von acht Aminoxiden, bereits in der Tabelle 3 vorgestellt, wurden aufgrund vielversprechender Voruntersuchungen im Detail studiert, was unter anderem auch zur Aufstellung ternärer Diagramme für das Grundsystem Zellulose/ Aminoxid / Wasser führte. Eines der so gewonnenen Diagramme zeigt die nächste Abbildung.

**Figur. 1 :** Ternäres Diagramm für das System Zellulose / N-Methylmorpholinoxid / Wasser [ 5 ]

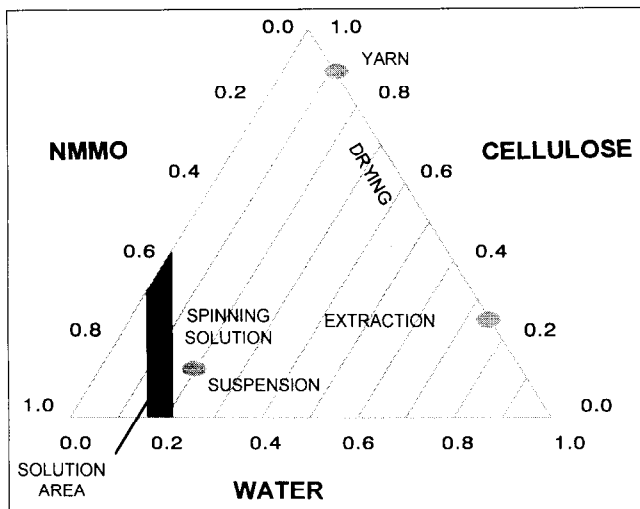


Fig. 1

Es wurde nun gefunden, daß das N - Methylmorpholinoxid System die besten Ergebnisse lieferte - mit Zellulosekonzentrationen in den Lösungen im Bereich 15 bis 20 Gewichtsprozent. Gleichzeitig zu diesen Arbeiten konnte eine andere Forschungsgruppe an der Universität zu Grenoble mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie zeigen, daß das System Zellulose / N-Methylmorpholinoxid / Wasser eine echte Lösung bildet. Die Rückgewinnung der Zellulose aus diesen Lösungen durch Verdünnung mit Wasser stellt einen großen Fortschritt dar, weshalb sich das ENKA Team dazu entschied, N-Methylmorpholinoxid als Lösemittel ihrer Wahl zu betrachten.

Eine andere Arbeitsgruppe der ENKA um Brandner et al. beschrieb eine weitere wichtige Notwendigkeit für spätere Prozeßentwicklungen. Es wurde nämlich entdeckt, daß in NMMO gelöste Zellulose bei erhöhten Temperaturen einen rapiden Abbau des Polymerisationsgrades erfährt. Diese Beobachtung, für sich allein genommen, begrenzt natürlich den Nutzen von NMMO als technisches Lösemittel für die Faserproduktion. Das Forscherteam fand jedoch heraus, daß Zusätze von Antioxidantien (wie z.B. Gallussäurepropylester ) in

vernünftiger Menge zugesetzt, dazu führen, die Depolymerisationsneigung der Zellulose in Lösung beträchtlich zu vermindern und damit die Verarbeitungszeit für einen technischen Prozeß auf ein anwendbares Maß auszudehnen.

**Universität zu Grenoble**

Die Arbeiten an der Universität zu Grenoble wurden gleichzeitig zu den Arbeiten des ENKA Teams ausgeführt und waren dem Studium der Lösungen gewidmet. Ebenso wie das ENKA Team entschied sich auch das Team der Universität Grenoble dafür, NMMO als Aminoxid der Wahl aufzugreifen. Eine Fülle von wichtigen Daten zur Charakterisierung des Löseverhaltens von NMMO für Zellulose sind diesen Arbeiten zu verdanken, die sicherlich zur Gestaltung der gegenwärtigen NMMO Faserprozesse sehr wertvoll beigetragen haben.

Wie auch immer, erste Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Zellulosefasern, die so hergestellt worden waren, führten zu deutlichen Hinweisen darauf, daß das NMMO System prinzipiell für eine industrielle Produktion von Zellulosefasern genutzt werden könnte.

**Entwicklung industrieller Verfahren.**

Anfang der 80er Jahre hatte das ENKA Team in den USA demonstriert, daß das NMMO System für eine Produktion von Zellulosefasern verwendet werden kann und führte für die so hergestellten Fasern den Handelsnamen "Newcell" ein. Das neue Verfahren wies viele Vorzüge gegenüber dem alten, auf Schwefelkohlenstoff beruhenden Viskoseprozeß auf:

**Tabelle 5 :** Vorzüge des NMMO Verfahrens zur Herstellung von Zellulose im Vergleich zu dem konventionellen Schwefelkohlenstoff Prozeß

- Verminderung der Zahl der nötigen Prozeßstufen
- Verwendung eines "sichereren" Lösemittel, aus unterschiedlichen Gründen
- Eliminierung von Schwermetallsalzen
- Massive Verminderung umweltbelastender Abfallstoffe
- Anwendung eines "closed loop system"

Der Anreiz, die Entwicklungsarbeiten fortzusetzen, war groß. Deshalb war es um so überraschender, als ENKA im Jahre 1982 die Entscheidung traf, ihre diesbezüglichen Aktivitäten zu beschneiden, zumal die Entwicklungsarbeiten für den Prozeß bereits ein sehr fortgeschrittenes Stadium erreicht hatten. Fallende Preise der Baumwolle ( zu damaliger Zeit als "Wettbewerbsfaser" angenommen ), verbunden mit zu hohen zu erwartenden Investitionskosten für die Errichtung einer "Newcell" Anlage wurden als Entscheidungsgründe für den Abbruch des Projektes angegeben.

Die Forschungsaktivitäten der Universität Grenoble wurden fortgesetzt, aber auch anderenorts wurde zu diesem Thema weitergearbeitet.

Bereits im Jahre 1980 fanden in einigen akademischen Einrichtungen der ehemaligen UdSSR Arbeiten zu physikalischen Eigenschaften von Lösungen der Zellulose in NMMO statt. Diese Arbeiten dauerten über die 80er Jahre hin an.

Zwischen 1985 und 1988 publizierte ein Forschungsteam in Schwarza (Michels et al.) Veröffentlichungen und Patente, die die Faserproduktion betreffen, der Stabilisierung der Lösungen dienen, die Synthese von NMMO untersuchen und schließlich auch dessen Rückgewinnung aus Prozeßströmen beschreiben (6).

Man kann schließlich feststellen, daß sich um die Mitte der 80er Jahre das Interesse am NMMO "Prozess" international etabliert hatte.

## Der Auftritt einer neuen Fasergeneration

### Courtaulds

Nachdem die amerikanische ENKA ihr Projekt gestoppt hatte, nahm Courtaulds (UK) als nächstes Unternehmen die Herausforderung dieser neuen Technologie an. Zunächst wurde noch im Jahre 1986 ein Patent veröffentlicht (P.R. Laity, [7]), in dem unterschiedliche Phosphorverbindungen als Stabilisatoren für Lösungen von Zellulose in Aminoxiden beansprucht werden. Später, aber noch im selben Jahr kündigte Courtaulds die Errichtung einer Versuchsanlage auf deren Werksgelände in Coventry (UK) an, nachdem Entwicklungsarbeiten zu einem Aminoxid Prozeß erfolgreich verlaufen waren. Dieses neue Vorhaben erhielt den Codenamen "Genesis".

Für eine wirtschaftliche Gestaltung der Prozeßkosten war es notwendig, die Lösemittelverluste zu vermindern wegen der hohen Einstandskosten des NMMO's. Mit Rückgewinnungsraten von weniger als 99 % pro Umlauf erschien es unwahrscheinlich, daß ein NMMO Prozeß wirtschaftlich sein könnte.

Offensichtlich waren die Arbeiten von Courtaulds in der Pilotanlage erfolgreich. Das gesteckte Ziel der Rückgewinnungsrate des Lösemittels muß, bei gleichzeitiger Produktion von Zellulosefasern höchster Qualität, zufriedenstellend gewesen sein. Im Mai des Jahres 1990 kündigte Courtaulds jedenfalls den Bau einer Großanlage in Mobile (Alabama, USA) zur Produktion von Fasern auf Basis von NMMO an. Man entschied sich dafür, daß die Faser, die während des "Genesis" Projektes entwickelt worden war, nun den Namen "Tencel" tragen werde. Diese Faseranlage würde eine Anfangskapazität von 18.000 Jahrestonnen haben. In der zweiten Hälfte des Jahres 1992 ging die Alabama - Anlage schließlich in Bau.

Im Januar 1994 kündigte Courtaulds an, daß man die Kapazität der "Tencel" Produktion in Alabama auf 43.000 Jahrestonnen ausdehnen wolle, und im selben Jahr noch wurde die Welt darüber informiert, daß man Courtaulds erste europäische "Tencel" Anlage in Grimsby (UK) bauen werde. Noch während des Baues der Anlage von Grimsby entschied Courtaulds im Jahre 1995, daß man die Kapazität von 20.000 auf 40.000 Jahrestonnen Zellulosefasern, durch Hinzufügung einer zweiten Bauphase, erweitern werde. Der Produktionsbeginn werde derzeit, wie im Projekt geplant, zur Jahresmitte 1997 erwartet.

### Lenzing AG

Im Jahre 1992 publizierte die Lenzing AG (Lenzing, Österreich) ein Patent zur Herstellung von Zelluloselösungen mittels wasserhaltiger Lösungen von Aminoxiden [8]. In einer Pressemitteilung des folgenden Jahres wurde bestätigt, daß die

Lenzing AG in den Jahren zuvor in ihren Versuchsanlagen an der Entwicklung der "Lyocell" Faser gearbeitet hatte und eine Kommerzialisierung für das Jahr 1995 in Erwägung zog.

Im vorausgegangenen Symposium hier in Rudolstadt hatten wir die Gelegenheit, von der Lenzing AG einen besonders eindrucksvollen Vortrag zu hören. Daraus ließ sich erkennen, daß das NMMO Verfahren nicht nur technische Fortschritte enthält, sondern auch in ökologischer Hinsicht eine begrüßenswerte Neuerung darstellt. Nicht zuletzt deshalb macht die Veröffentlichung [9] verständlich, warum das Haus Lenzing AG der "Lyocell" Faser beste Aussichten für die Zukunft vorhersagt. In dieser Publikation sehen wir eine Bestätigung unserer Vermutungen über die niedrige Toxizität und die Umweltfreundlichkeit von NMMO als ein Lösemittel für einen Faserprozeß. Wir denken, daß die umfangreichen Arbeiten der Lenzing AG auf den Gebieten der toxikologischen Einschätzung von NMMO, seiner biologischen Abbaubarkeit und ökologischen Akzeptanz in der Tat eine besondere Beachtung verdienen.

In Bestätigung ihrer Zuversicht wurde einige Monate später von der Lenzing AG der Bau einer "Lyocell" Anlage mit einer Anfangskapazität von ca. 12.000 Jahrestonnen in Heiligenkreuz, nahe der Grenze zu Ungarn, angekündigt. Der geplante Produktionsbeginn dieser Anlage soll etwa zur Mitte des Jahres 1997 stattfinden.

Gegenwärtig kann somit festgestellt werden, daß sich für die Herstellung von Zellulosefasern der alternative NMMO Prozeß in Europa als auch in den USA fest etabliert hat.

### Das Engagement der Huntsman Corporation für NMMO

Zum 21. April 1994 schloß die Huntsman Corporation die weltweite Akquisition der Texaco Chemical Company ab. Diese Akquisition beinhaltete sowohl den Erwerb von vier Produktionsstätten in den USA als auch von Werken in Canada und UK. Die Technologie und das Verfahrens-know-how der Herstellung von NMMO waren natürlich ebenfalls Teil dieser Akquisition. Die Geschichte des NMMO's innerhalb der Huntsman Corporation (früher Texaco Chemical Company) läßt sich bis in das Jahr 1977 zurückverfolgen. Damals wurde Texaco auf die Aktivitäten der Universität zu Grenoble auf dem Gebiet der Zellulosefasern aufmerksam. Das erste Labormuster N - Methylmorpholinoxid wurde 1978 als 60%ige wässrige Lösung von unserem Laboratorium in Austin (Texas, USA) nach Frankreich verschickt.

Die kommerziellen Entwicklungschancen dieser Prozeßtechnik wurden einstmals von Texaco Chemical Company (jetzt Huntsman Corporation) erkannt und über achtzehn Jahre begleitet. Wir empfinden Freude darüber, daß nun die NMMO Technologie am Anfang eines weltweiten Erfolges steht.

Vieles hat sich zwischen 1978 und 1996 in den Organisationen von Texaco und Huntsman Corporation ereignet.

### Verfahrenstechnische Entwicklungen der Huntsman Corporation

Mit dem wachsenden Interesse an dieser Technologie, ausgehend von der ENKA (USA), beschloß Texaco, ein Verfahren für die Herstellung von NMMO im Technikumsmaßstab auszuarbeiten. Im Jahre 1981 stand dieser Prozeß zur Verfügung und

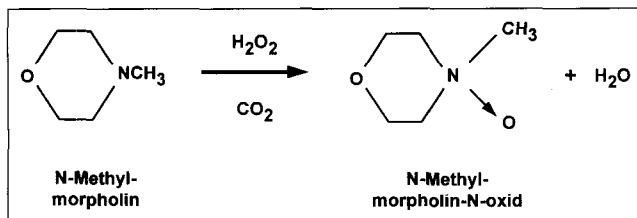
erlaubte pro Ansatz eine Produktionsmenge von 10 mt N-Methylmorpholinoxid, bezogen auf eine 60%ige wässrige Lösung.

NMMO fügt sich gut in die Produktionspalette der Huntsman Corporation ein. Es ist ein Abkömmling des Morpholins, das wiederum ein Produkt darstellt, wo Huntsman weltweit eine führende Stellung einnimmt. In weltweitem Vergleich zählt die Huntsman Corporation zu den großen Herstellern von Ethylen, Ethylenoxid und damit auch von Diethylenglykol. Der letztgenannte Stoff dient als Ausgangsmaterial zur Morpholinproduktion. Somit erklärt sich, daß auch NMMO von uns als strategisch wichtiges Produkt verstanden wird.

Anfänglich entstammten für Europa bestimmte NMMO Muster der US Produktion. In den frühen 80er Jahren, als das kommerzielle Interesse an NMMO basierenden Faserprozessen auf Europa übergriff, entschied die damalige Texaco, eine kleine Einzelanlage im Werk von Llanelli (Wales, UK) zu errichten. Im Jahre 1984 war diese Einrichtung fertiggestellt.

In der folgenden Zeit setzten die großen Faserproduzenten ihre Entwicklungsarbeiten weiter fort. In dem Maße, in dem dies geschah, stiegen einmal der Mengenbedarf an NMMO, aber auch die Qualitätsansprüche. Der Gehalt an Nitrosaminen wurde ein besonders wichtiges Kriterium, zumal man sich im Verlauf der 80er Jahre über die Gefährlichkeit von Nitrosaminen, auch kleinsten Mengen, immer bewußter wurde. N-Methylmorpholinoxid wird durch Oxidation eines tertiären Amins hergestellt.

**Figur. 2 :** Herstellungweg von N-Methylmorpholinoxid ausgehend von N-Methylmorpholin und Wasserstoffperoxid, gemäß Huntsman; R.L. Zimmerman [ 10 ].



Der Theorie nach sollten nur sehr geringe Möglichkeiten, wenn überhaupt, für die Bildung von Nitrosaminen bestehen. Wie auch immer, Nebenreaktionen und die Anwesenheit von kleinsten Mengen sekundärer Amine können Anlaß zur Bildung von Nitrosaminen sein, auch wenn nur eine Größenordnung im ppm Bereich zu betrachten ist.

Begreift man diese Möglichkeiten als eine Herausforderung, so wurde sie von Huntsman angenommen und auf zwei Wegen beantwortet. Zum Ersten wurde die Qualität von N-Methylmorpholin, das für die Herstellung von NMMO benötigt wird, erhöht. Dies wurde durch Verbesserungen im Herstellungsprozeß und in der Produktdestillation erreicht. Zum Zweiten wurde das Oxidationsverfahren zur Umwandlung von N-Methylmorpholin in NMMO modifiziert. Für den zweiten Teil dieser Entwicklungsarbeiten wurde Patentschutz beantragt und zwischenzeitlich erteilt.

In Umrissen läßt sich hierzu sagen, daß die Umsetzung in einer Kohlendioxidatmosphäre unter sorgfältig kontrollierten Verfahrensbedingungen ausgeführt wird. Mit Hilfe des modifizierten Verfahrens, kombiniert mit der Erfahrung der NMMO

Produktion im technischen Maßstab über viele Jahre ist es möglich, NMMO von sehr einheitlicher Qualität mit Nitrosamingehalten unterhalb von 30 ppb herzustellen. Wir betrachten diesen Prozeß als einen signifikanten Fortschritt, zumal im Hause Huntsman damit ein weiteres technisches Produkt mit derartig niedrigem Gehalt an Nitrosaminen entstanden ist. Ein ähnlicher Standard ist bisher nur bei Triethanolamin als Hilfsmittel für kosmetische Anwendungen erforderlich, bedingt durch die EU Richtlinie Directive 92/86, 15 Adaptation to Technical Progress of EU Cosmetics Directive 76/768/EEC, was die Tabelle 6 verdeutlichen soll.

**Tabelle 6 :** Qualitätskriterien technischer Produkte - Nitrosamingehalte

Triethanolamin 99	NMMO
"TEA Cosmetics Grade"	50 %ige wässrige Lösung
Directive 92/86, 15 Adaptation to Technical Progress of EU Cosmetics Directive 76/768/EEC	Durchschnittliche Analysenergebnisse der Produktion von Huntsman in 1995 / 1996
max. 50 ppb Nitrosamine	< 30 ppb Nitrosamine

Die Bestimmung von Verunreinigungen in solch niedrigen Größenordnungen war eine Herausforderung an unser Forschungsteam. Von unseren Forschungslaboratorien in Austin, Texas (USA), wurde eine neue Analysentechnik entwickelt, die sowohl hochempfindlich als auch zuverlässig und genau ist. Diese Technik ist einfach in der Handhabung und kann von den Produktionsstätten, die sich in Llanelli (UK) und Austin (Texas, USA) befinden, angewendet werden.

**Unterstützung der Kommerzialisierung der neuen Faser**

Im Mai des Jahres 1990 hatte Courtaulds angekündigt (vgl. Text weiter oben), daß man in Mobile (Alabama, USA) die erste kommerzielle Anlage zur Herstellung der neuen Faser errichten wolle. Zur Unterstützung dieser Unternehmung erweiterte die Texaco Chemical Company (heute Huntsman Corporation) ihre Produktionseinrichtungen in Austin (Texas, USA). Die Kapazität der erweiterten Anlage ist ausreichend bemessen, daß der projektierte Bedarf für die US Produktion der "Tencel" Faser bis in das 21. Jahrhundert hinein gut abgedeckt werden kann. Zusätzliche Kapazitäten könnten zu relativ niedrigen Investitionskosten geschaffen werden.

In Europa zogen die im Bau befindlichen Anlagen von Courtaulds (UK) und Lenzing AG (Österreich) eine ähnliche Reaktion von Huntsman nach sich. Die Produktionskapazität der NMMO Anlage in Llanelli (Wales, UK) befindet sich gegenwärtig in der Bauphase der Erweiterung. Die Anlagenerweiterung ist so konzipiert worden, daß der projektierte Bedarf beider Faserproduzenten gedeckt werden kann. Nach der Erweiterung dieser Anlage wird deren Kapazität ausreichend sein, die europäische Anstrengungen zur Kommerzialisierung der neuen Faser in absehbarer Zukunft zu unterstützen. Ebenso wie in den USA wurde auch das Design für diese Anlage so flexibel gestaltet, daß eine zusätzliche Kapazitätserweiterung zu niedrigen Investitionskosten durchführbar bleibt. Die Anlage in Llanelli ist

so gestaltet worden, daß sie mit der Haltung des Hauses Huntsman zum Umweltschutz in Einklang steht. Das Verfahren wird keinerlei flüssige Abfallstoffe produzieren.

Was kann man zur Zukunft sagen?

Durch die sehr erfreulichen Aktionen von Courtaulds und Lenzing AG, und auch durch die Rückkehr der AKZO in dieses Szenarium ( mit der jüngst angekündigten Unternehmung zusammen mit Asahi ), erhebt sich nicht mehr die Frage :

*Wird die neue Faser erfolgreich sein ?*

Die geeignete Frage ist vielmehr:

*Mit welcher Rate wird der Bedarf für die neue Faser wachsen ?*

Wir können zuversichtlich sein, daß sich ein rasches Wachstum in den USA und in Europa einstellen wird. Wahrscheinlich wird das nächste geographische Gebiet für Produktion und Kommerzialisierung der Ferne Osten sein. Eine interessante Frage mag sein, ob die neue Faser von den großen Marktführern selbst im Fernen Osten produziert werden wird oder ob sie es vorziehen werden, ihre Technologie an lokale, bereits produzierende Firmen zu lizenzieren. Die Zeit wird es uns leh-

ren. Wie auch immer diese Entscheidung ausfiele, es bleibt die feste Absicht der Huntsman Corporation, den NMMO Bedarf der Industrie weltweit zu bedienen.

#### Literaturhinweise

1. C. Graenacher und R. Sallmann: US Patent 2,179,181 (1939);
2. D.L. Johnson: British Patent 1,144,048 (1969); Eastman Kodak Company
3. N.E. Franks und J.K. Varga: US Patent 4,145,532 (1979); Akzona Incorporated
4. C.C. McCorsley, US Patent 4,246,221 (1981); Akzona Incorporated
5. R. Krüger, Akzo Faser AG, Wuppertal (Germany), Int. Chemiefasertagung Dornbirn, 1993
6. Michels et al.: DD Patent 254 199 (1988); VEB Chemiefaserkombinat Schwarza
7. P.R. Laity: US Patent 4,581,072 (1986); Courtaulds Ltd.
8. S. Zikeli et al: US Patent 5,094,690 (1992); Lenzing AG
9. H. Firgo et al.: Lenzinger Berichte (Lenzing AG), 1994
10. R.L. Zimmerman: US Patent 5,216,154 (1993); Texaco Chemical Company



# DIRECT SOLUBLE CELLULOSE OF CELSOL - PROPERTIES AND BEHAVIOUR

Prof. Dr. Henryk Struszczyk, Prof. Dr. Harry Schleicher\*  
and Dr. Danuta Ciechańska

Institute of Chemical Fibres, M. Skłodowskiej-Curie 19/27, PL-90 570 Lodz, Poland

\*) Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Kantsrasse 55,  
D-14513 Teltow, Germany

## 1. INTRODUCTION

Viscose industry has continuously been causing several environmental hazards resulting from a use of carbon disulfide as the main reactant converting cellulose pulp into cellulose xanthate. Demand for more environmentally friendly process has been caused at the same time because of tightening environmental regulations (1-2).

A development of new technologies to reduce and/or eliminate the drawback of the viscose industry and to provide a third generation of man-made cellulose fibres on a market has generated a group of alternative techniques for the production of cellulose fibres with low or minimal ecological risk (Table 1).

### Generation of man-made cellulose fibres (3)

1 <sup>st</sup> generation	2 <sup>nd</sup> generation	3 <sup>rd</sup> generation
viscose fibres (staple & filament)	HWM fibres polynosic fibres	organic solvent (NMMO);
cupro	HT fibres	- Tencel, Lenzing Lyocel, New Cell inorganic solvent (NaOH); - cellulose carbamate - direct soluble cellulose CELSOL

Table 1

New alternative technologies are emerging for the production of cellulose fibres. In spite of the organic solvent NMMO the development of alternative wet-spun technologies are continuously attractive for viscose industry caused by utilization of existing equipment and machinery (3).

New idea to solve the problem of wet spun cellulose fibres based on the direct soluble cellulose CELSOL has been studied in last few years (4-6). Discovering of the new types of cellulolytic enzymes with high effectivity for biotransformation of cellulose pulp into a form being soluble in the aqueous alkali with its use for manufacture of fibres has caused a great interest for the alternative techniques of fibre and foil making as well as production of cellulose derivatives (6-8). This method should solve most of the problems caused by other alternative technologies in the production of cellulose fibres. A spinning solution of CELSOL pulp has been tested at the Institute of Chemical Fibres, Lodz, Poland and Tampere University of Technology, Fiber, Textile and Clothing Science, Finland (3,6,9).

The aim of this paper is to present the development of the biotransformation of cellulose pulp including its chemical and molecular changes after treatment using selected cellulolytic enzymes.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Materials

The materials used in the experimental part were cellulase extracted by submerged fermentation from *Aspergillus niger* IBT-

90 prepared at the Institute of Technical Biochemistry of the Technical University, Łódź and several commercial cellulose pulps (tab.2). These cellulolytic enzymes were characterized by the following activities: CMCA = 9.0 U/ml, FPA=0.8 U/ml, CBA = 60 U/ml.

### 2.2. Biotransformation of cellulose pulp

The cellulose samples, after mechanical pretreatment carried out using a tearing machine type Werner-Pfeiderer, were treated with an enzyme solution in 0.05 M. acetate buffer at pH=4.8. The enzymatic reaction was carried out in water bath at 50° C, according to the original method (10).

### 2.3. Analytic methods

Average degree of polymerization (DP) was determined by the viscometric method in a solution of EWNN (11). Distribution of average molecular weight and polydispersity of cellulose was determined by the gel permeation chromatography using the GPC system of HP 1050 (Hewlett-Packard) equipped with a refractive index detector HP 1047 A (Hewlett-Packard) and column PL. Gel Mixed B (Polymer Lab.) (12). Degree of crystallinity (CrI) was estimated by X-ray diffractometry (13). Water retention value (WRV) was determined by the gravimetric method (14). The porosity of cellulose was investigated by the mercury method. Energy of hydrogen bonds (EH) was determined by the IR spectrophotometric method (15). The content of carbonyl and carboxylic groups was studied by the standard methods (16-17). Activity of the cellulose complex (CMCA, FPA, CBA) was measured by the colorimetric method (18). Determination of solubility degree was carried out according to the procedure described previously (19).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Biotransformation of cellulose pulps were carried out according to the original method elaborated previously by Institute of Chemical Fibres, Lodz, Poland in cooperation with Tampere University of Technology, Finland and Technical University of Lodz, Institute of Technical Biochemistry, Poland (3, 10).

### 3.1. Properties and Behaviour of Direct Soluble Cellulose Celsol

Several commercial cellulose pulps were subjected to biotransformation process using cellulase complex of *Aspergillus niger*. Some properties of above pulps subjected to mechanical or mechanical and enzymatic treatments are presented in Tables 2 and 3.

### Some properties of different cellulose pulps after mechanical and enzymatic treatments.

Type of cellulose pulp	Properties of pulp								
	Initial			After mechanical treatment			After mechanical and enzymatic treatment		
	CrI %	WRV %	DP <sub>w</sub> <sup>a</sup>	CrI %	WRV %	DP <sub>w</sub> <sup>a</sup>	CrI %	WRV %	DP <sub>w</sub> <sup>a</sup>
Fibrenier	74	62	756	72	90	688	74	77	485
Excell	62	58	686	64	83	651	65	66	502
Sappi Saiccor	67	63	726	64	78	673	65	77	474
Swiecie	68	62	657	70	80	632	74	75	436

Table 2

<sup>a</sup> - determined by viscometric method

### Solubility a of different types of biotransformed cellulose pulps.

Type of cellulose pulp	Solubility degree, %	
	After mechanical and enzymatic treatment	After enzymatic treatment
Fibrenier	92	74
Excell	79	64
Sappi Saiccor	80	65
Swiecie	82	64

Table 3

<sup>a</sup> - 1% of cellulose in 9 wt % aqueous NaOH at 5C

A suitable pretreatment seems to be the most important stage for biotransformation of cellulose pulps (Tab.2-3). This pretreatment affects also on the molecular structure of pulps. The results of above mentioned investigations are presented in Table 4 .

### Effect of pretreatment stage on the molecular properties of cellulose pulps.

Type of cellulose pulp	Type of pretreatment	Pulp properties						Solubility degree %
		M <sub>v</sub> <sup>a</sup>	M <sub>w</sub> <sup>a</sup>	Pd <sup>a</sup>	Percentage of DP <sub>w</sub> fractions <sup>a</sup>			
		x 10 <sup>-3</sup>	x 10 <sup>-3</sup>		<200	200-55	>550	
Fibrenier	M.	3.12	10.96	3.5	23	42	35	17
	M.+E	2.70	6.30	2.4	36	40	24	90
Excell	M.	2.43	10.68	4.4	30	34	36	15
	M.+E	1.68	6.48	3.8	48	31	21	79
Sappi Saiccor	M.	2.18	10.20	4.7	35	30	35	16
	M.+E	1.72	7.23	4.2	40	32	28	82
Swiecie	M.	2.33	9.58	3.8	35	32	34	16
	M.+E	1.72	5.62	3.3	54	27	19	80

Table 4

a - by GPC  
M. - mechanical pretreatment  
M + E - mechanical pretreatment + enzymatic treatment

The result presented in Table 4 confirms the effectiveness of enzymatic activation combined with mechanical pre-treatment. Biotransformation process has also affected on the super-molecular, morphological and chemical structure of cellulose pulps. Some results of above investigation are presented in Tabs. 5-7.

### Content of carbonyl and carboxylic groups in cellulose pulp of Fibrenier.

Type of cellulose treatment	Carbonyl groups content ,mmol/kg	Carboxylic groups content ,mmol/kg
Initial	6	19
M.	6	18
E	9	18
M. + E	13	18

Table 5

E - enzymatic treatment

### Energy of hydrogen bonds of Fibrenier cellulose

Type of cellulose	E <sub>h</sub> ,kJ/mol	Solubility degree ,%
Initial	20.0 - 22.0	17
Biotransformed	12.9 - 15.1	95

Table 6

E - enzymatic treatment

### Estimation of porosity of Fibrenier cellulose

Type of cellulose treatment	Total volume of pores ,mm <sup>3</sup> /g	Intrinsic surface ,m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>
Initial	254	4.9
Biotransformed	12.9 - 15.1	95
M.	458	8.3
E	360	5.5
M + E	316	9.6

Table 7

Biotransformation of Fibrenier pulp has caused, in comparison to the initial pulp, several changes as follows:

- increase of carbonyl groups content,
- reduction of energy of hydrogen bond,
- increase of solubility in 9wt% aqueous sodium hydroxide,
- increase of pore intrinsic surface,
- increase of total pore volume.

The modification of molecular, super-molecular, morphological and chemical structure during biotransformation has definitely improved the main properties of cellulose pulp as follows:

- solubility in the aqueous sodium hydroxide,
- solubility in the organic solvent such as NMMO,
- chemical reactivity

The results presented show great possibilities to produce the most reactive cellulose for special applications. The scheme for preparing the biotransformed cellulose useful for fibre and foil manufacture is presented in Fig1.

### Block scheme of cellulose biotransformation process.

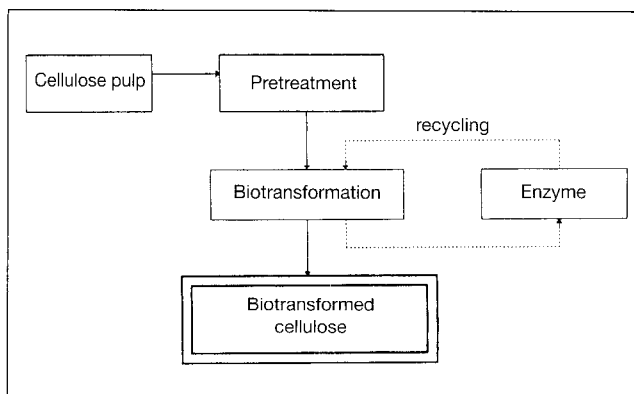


Fig. 1

### 3.2. Practical Application of Biotransformed Cellulose

The biotransformed cellulose soluble in aqueous sodium hydroxide seems to be useful and excellent raw material in the chemical fibres industry for potential elimination of the toxic viscose method and to increase solubility of cellulose into organic solvents (NMMO) as well as to increase the reactivity of cellulose during manufacture of cellulose derivatives.

#### 3.2.1. Solubility of biotransformed cellulose in alkaline solution

The solubility in alkali of biotransformed cellulose pulp CELS-OL seems to be the most useful for exchange presently existing viscose technology to more environmental friendly method without use of toxic carbon disulfide as well as to produce the cellulose fibres and foil using the wet spinning technique.

#### 3.2.2. Solubility of biotransformed cellulose in organic solvents

Enzymatically treated cellulose pulp seems to be also suitable method to increase its solubility in the organic solvents, especially NMMO as well as to adjust a polymerisation degree to the technological requirements. This modern technique seems to be also the most promising modification method for preparation of cellulose pulp to dissolving in the organic solvents (8).

#### 3.2.3. Chemical reactivity of biotransformed cellulose

Biotransformed cellulose pulp is characterised by much higher chemical reactivity than the initial pulp for many but not for all derivatization process still. Up to 50% of higher reactivity of biotransformed pulp is observed specially during its acetylation process (8).

Discussed benefits of biotransformed cellulose pulp in connection to its technological simplicity and economical effectivity promote this biotechnological method as the most useful in processing of pulp into fibres, foil and derivatives.

## 4. CONCLUSIONS

1. The cellulolytic enzymes originated from *Aspergillus niger* IBT-90 appeared as the most effective in the biotransformation of cellulose for its dissolution in the aqueous sodium hydroxide and some other processes, but the optimal enzyme complex composition and the optimal treatment conditions may be different for different derivatization and dissolving process.
2. Enzymatic transformation of cellulose pulps requires a suitable pretreatment for increasing the ability of enzyme penetration into cellulose structure.

The modification of molecular, super-molecular, morphological and chemical structure during biotransformation of cellulose improve the main properties of cellulose pulp i.e. solubility in the aqueous sodium hydroxide, solubility in the organic solvent such as NMMO and chemical reactivity.

4. The biotransformed cellulose soluble in aqueous sodium hydroxide seems to be useful and excellent raw material for producing cellulosic products i.e. fibres, foil, beads and for preparing more reactive cellulose.

## ACKNOWLEDGE

A part of the investigations was carried out within the CO-PERNICUS project CIPA-CT94-0141 sponsored by the European Community.

## 5. REFERENCES

- H. Struszczyk, *Włókna Chemiczne* (Poland) 14 (4), 356 (1988); 15, 7 (1989).
- „Challenges in Cellulosic. Man-made Fibres”, Akzo Nobel Conference Monograph, Stockholm, Sweden, 1994.
- H. Struszczyk, *Chemical Fibres International*, 4 (1996), in press.
- Polish pat. 159085 (1992).
- Polish pat. 167519 (1992).
- H. Struszczyk et al, in „Cellulose and Cellulose Derivatives: Physical - Chemical Aspects and Industrial Applications” J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.O. Williams, eds., Woodhead Publ., Ltd, Cambridge, U.K., p.29, 1995.
- H. Struszczyk, D. Ciechańska, D. Wawro, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 3 (8), 47 (1995).
- H.Struszczyk, H.Schleicher, H.Wetzel, *Durch Enzymbehandlung verursachte Veränderungen von Struktur und Eigenschaften der Cellulose*, *Das Papier*, 1996, in press.
- P. Nousiainen, M. Matero, H. Struszczyk, in „Challenges in Cellulose Man-made Fibres”, Akzo Nobel Conference Monograph, Stockholm, Sweden, 1994.
- Pat. pol PL. 167519 (1995).
- K. Edelman, E. Hom, *Faserforschung Textil-techn.*, 7, 153, (1953).
- J. L. Ekmanis, *Am. Lab. News*, Jan/ Feb. 10, (1987).
- G. Vonk, *J. Appl. Crystalogr.* 6, 148, (1973).
- R. Ferrus, P. Fayes, *Cell. Chem. Techn.*, 11, 633 (1977).
- N. D. Sokosow, *Usp. Fiz. Nauk*, 57, 205, (1955).
- W. Rehder, B. Philipp, H. Lang, *Papier* 19, 502, (1965).
- B. Philipp, W. Rehder, H. Lang, *Papier* 19, 1, (1965).
- Methods for Measuring Enzymes Activities Finnish Sugar Co, Ltd, Biochem. Division, Finland.
- H.Struszczyk, D.Ciechańska, D.Wawro, *Technologia otrzymywania włókien celulozowych z alkalicznych roztworów celulozy (Celsol) Report P- 4, IWCh, Łódź, Poland p.14. 1994.*

# SPECIFIC NATURE OF INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN CELLULOSE AND ORGANIC SOLVENTS

Novosyolov N.P., Taeger E.\*, Tretyak V.M., Bandura A.V., Sashina E.S., Sinelnikov E.V., Khanin V.A.  
 Saint-Petersburg State University of Technology and Design  
 \*Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.

**Background and mechanism of the cellulose dissolving process was not unequivocally established despite numerous studies of this subject. On the one hand, it is supposed that chemical conversion of hydroxyl groups of a cellulose macromolecule in groups having smaller ability**

**to formation of hydrogen bonds occurs, on the other hand, conversion to bulkier groups is postulated. In both cases this prevents formation of new intermolecular contacts, and the surplus of solvent molecules results in the formation of the solution.**

The quite different approach is connected to representations of solvation [1] of cellulose hydroxyl groups by the molecules of solvent. In both cases the destruction of old hydrogen bonds and formation of new ones [2] is supposed.

The determination of the mechanism of interaction between solvent molecules and cellulose macromolecule facilitate the effective search of cellulose solvents. Thus one should take into account, that there are amorphous and crystal areas in natural cellulose. The amorphous sites amount to 10-15 % [3]. The crystal part has stronger and more ordered grid of inter- and intramolecular hydrogen bonds. The crystal lattice of cellulose (Fig.1) (Gardner-Blackwell model) is fixed by the two inter- and the one intramolecular hydrogen bond [4]. For overcoming of the cellulose H-bonds energy which allows the transition of macromolecules thus separated in solution, it is necessary that the energy of interaction of solvent functional groups with cellulose link hydroxyl groups should exceed the energy of interaction of cellulose OH-groups among themselves. In this process the rupture of the energetically strongest intermolecular H-bond is the most important factor.

From technological point of view the organic solvents are of utmost interest. The most effective „direct“ solvents of cellulose are tertiary amine oxides, which molecules have high polarity and basicity. The analysis of dissolving abilities of tertiary amine oxides has permitted to establish [5] that (a) the molecule of aminoxide should have a dipole moment of NO bond not less than 4.5 D, (b) the cyclic fragment of molecule must have length not more than 5.15 Å, (c) the basicity of a molecule should be

high enough (pKa not less than 4,7). One condition is the absence of the space blocking of the semi-polar N→O bond. The size of a solvent [V.A.1]molecule should not prevent its introduction between chains of cellulose macromolecules (not more than 6 Å). The ability of the solvent molecules to self-association should be less, than their ability to form complexes with cellulose macromolecules.

A number of properties of N-methylmorpholin-N-oxide monohydrate (NMMO) make it a suitable cellulose solvent. It should be noted that the NMMO molecule possesses high electron-donor ability. The concept of EDA-interaction [6] is used, the mechanism of interaction of cellulose with various solvent molecules being considered.

Our research of the specific nature of cellulose interaction with organic solvents are based on the use of macro- and micro-characteristics which enable us to estimate the various factors of this phenomenon objectively. First of all, for the purpose of the objective characterisation of EDA-interaction the enthalpies of dissolving ( $\Delta H_{dis}$ ) can be used. On dissolving NMMO containing 2 mass. % of water, in series of liquids (ratio on mass 1:20): ethyl alcohol, ethylene glycol (EG), pyridine, dimethylacetamide, tributyl stannous chloride, phenol (323 K), chloroform (298 K)  $\Delta H_{dis}$  has found to be 12.5; 6.3; 18.8; 16.7; -48.9; -19.7; -7.5 kJ/mol, respectively. The growth of exothermic nature is observed at the transition from electron-donor solvents (ethanol, EG, pyridine) to electron-acceptor solvents (tributyl stannous chloride, phenol, chloroform). The high electron-donor ability manifests itself in enthalpies of formation of complexes N-methylmorpholin-N-oxide with iodine, phenol, trimethyl stannous chloride, bromine trifluoride, antimony pentachloride. These values were found to be -30.1; -35.1; -33.9; -19; -148 kJ/mol [7]. The effect of the presence of water in crystal hydrates on EDA-ability of NMMO, can be traced by examining of  $\Delta H_{dis}$ . Dissolving enthalpies of NMMO containing 2.0; 2.5; 13.3 mass. % of water, in excess of water was found to be -23.8; -15.5; 105 kJ/mol; for anhydrous NMMO  $\Delta H_{dis}$  is equal to -32.6 kJ/mol. Formation enthalpies of half-, mono- and dihydrate of NMMO calculated from these data was found to be -17.1; -22.2 and -26.3 kJ/mol. The addition of water to NMMO reduces its electron-donor ability (tab.1).

Increase of the contents of water in NMMO results in reduction of exothermic nature of the process of the cellulose and glycerine interaction with NMMO (the interaction enthalpy of cellulose with anhydrous NMMO makes -38,9 kJ/mol on a link of cellulose). It testifies that NMMO electron-donor properties decrease with the increase of water fraction, directly connected to the NMMO molecule, and it is in accordance with the high dissolving ability of NMMO half- and monohydrates in relation to cellulose. The significance of hydroxyl groups is investigated on

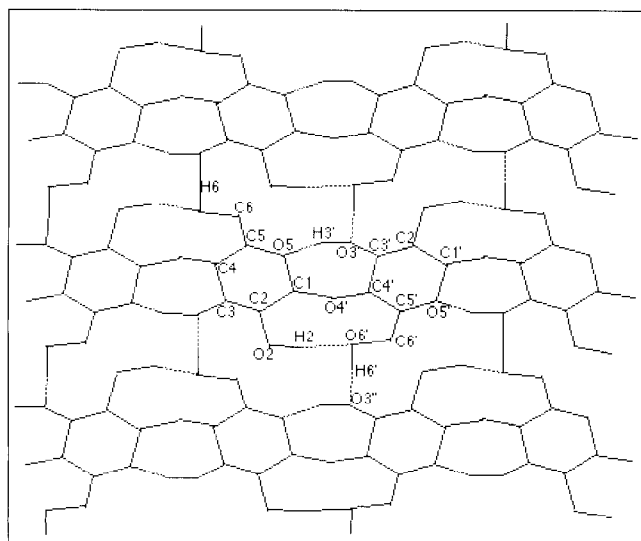


Fig.1. Scheme of cellulose crystal structure (I modification), Gardner-Blackwell model [4].

example of enthalpies of interaction of the cellulose with hydroxyl-containing compounds in series: methyl alcohol, EG, glycerine. Exothermic nature of interaction is increased proportionally to number of hydroxyl groups (tab. 2). On the basis of these data it is possible to assume, that the interaction in electron-donor solvents occurs basically through hydrogen atom of the hydroxyl groups of cellulose.

Table 1  
Interaction enthalpies ( $\Delta H_{in}$ ) of cellulose, glycerine and water with NMMO hydrates at 298 K, kJ/mol

Compound	Solvent	$\Delta H_{in}$ (1:20 mass.)
Cellulose	NMMO H <sub>2</sub> O	23.9
Cellulose	NMMO 2 H <sub>2</sub> O	10.6
Cellulose	NMMO 2.5 H <sub>2</sub> O	9.8
Cellulose	NMMO 3 H <sub>2</sub> O	8.3
Glycerine	NMMO H <sub>2</sub> O	21.4
Glycerine	NMMO 2H <sub>2</sub> O	10.8
Glycerine	NMMO H <sub>2</sub> O	4.0
Water	NMMO H <sub>2</sub> O	9.6

Table 2  
Enthalpies of interaction of cellulose and some hydroxyl-containing compounds with NMMO monohydrate; 20 mass. % sodium hydroxide; ethylenediamine (EDA); 100 % trifluoroacetic, orthophosphoric, pyrophosphoric acids at 298 K (ratio on mass 1: 40)

Compound	$\Delta H$ kJ/mol					
	NMMO•H <sub>2</sub> O 355 K	NaOH 20%	ETDA	CF <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
cellulose (Wood)	23.9	25.5	41.8	36.8	40.5	79.2
levoglucosan	-3.5	8.4	17.6	6.09	8.6	16.8
methanol	4.9	6.3	9.8	14.6	12.3	26.2
ethyleneglycol	12.4	11.7	19.3	22.2	25.5	-
glycerine	21.4	15.9	28.2	27.2	27.6	62.3
diethyleneglycol	14.8	18.4	20.1	36.8	43.8	77.0
triethyleneglycol	12.2	24.2	21.7	51.4	56.3	113

From the energetic point of view the cellulose dissolving can be divided in three stages:

- transition of a solid polymer (cellulose) in hypothetical amorphous liquid state;
- solvation process;
- mixture of solvated molecules with solvent up to infinite dilution.

The analysis of thermochemical data on DH of interaction of cellulose with the different solvents enables to define threshold value of EDA-interaction between components which are necessary for destruction crystal cellulose domains and its dissolving. Besides, it is possible to establish the dependence of a specific solvation of cellulose functional groups on a chemical nature of the solvent being used. However these data do not discover the true mechanism of the cellulose macromolecule interaction (cellulose functional groups) with molecules, in particular, of organic compounds, which are probable solvents of cellulose. Possibly, it is the main reason for the fact that so difficult to explain why the cellulose is dissolved in one solvent, appropriate to the main physicochemical characteristics, but it is not dissolved in other ones [8].

By our opinion, the essential progress in understanding of the mechanism of the cellulose macromolecule interaction with molecules of various compounds at the molecular level could be achieved if methods of computer simulation, namely quantum and molecular mechanics, be used. The most perspective is the computer modelling of dissolving processes implying the use of potentials, obtained by approximation of the quantum-chemical calculation results [9]. The modern representations of the supermolecular structure and the cellulose dissolving are based on the concept of intermolecular hydrogen bonds. According to this concept, the interaction of cellulose molecules among themselves and with solvent molecules is accompanied by formation of stable molecular complexes with characteristic three-nuclear groups X-HY, in which the proton oscillates between two centres of the increased electron density. Presence of free electrons on atoms X, Y and ability of a proton to attach two electrons permits to classify such compounds as EDA-complexes or complexes with charge transfer. Study of a nature of hydrogen bonds in complexes polymer-solvent is of great interest for determination of model potentials, approximating energy of the molecule interaction and accounting for possible charge redistribution.

In ordered areas of crystal cellulose each glucose link of macromolecule is connected with nearest environment by two intermolecular hydrogen bonds on the average, therefore for dissolving of cellulose with preservation of polymer structure it is necessary, that the solvent molecules should form two H-bonds with each glucoside link as a minimum. With cellulose macromolecule being interacted, one NMMO molecule can form two hydrogen bonds with neighbouring glucose links of cellulose molecule [10,11]:



Thus the first variant of complex formation is more probable, so that intramolecular hydrogen bond O3'H... H5 (Fig.2) is not destroyed in this case.

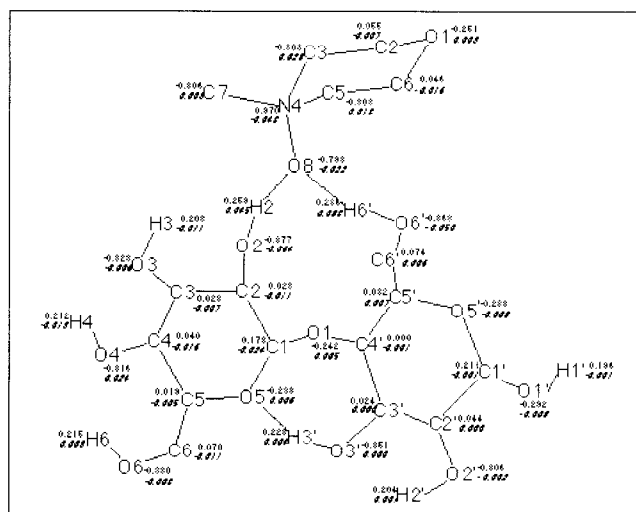
On the basis of quantum-chemical calculations by the PM3 method [12, 13] we have carried out the analysis of equilibrium geometry changes and electronic density redistribution characteristics in NMMO and cellobiose molecules (CB) at formation of NMMO-CB complex on the scheme (1). The results of calculations are presented in tables 3, and 4 and experimental data are given there for comparison. It should be noted, that the experimental values of the structural characteristics of NMMO and  $\beta$ -D-glucose (BDG) molecules correspond to a crystal state of substances, therefore overall agreement of calculated and experimental data, basically, cannot take place. The maximum differences should be found for the atom groups which give the main contributions to the interaction of molecules. For NMMO molecule such groups are methyl group and N $\rightarrow$ O bond, and for molecule BDG - hydroxymethyl and hydroxyl groups.

Analysis of data obtained (tab. 3,4) shows, that the mutual orientation of NMMO and CB molecules, appropriate to the scheme (I), results in insignificant decrease of the N4-C3, N4-C5, N4-C7 bonds by 0.006-0.01 Å and in increase of the N4-O8 bond by 0.032 Å in NMMO molecule. Bond and torsion angles formed by these bonds change by 2-4 degrees. Among changes of the pyranose cycle geometry of the CB molecule it is possible to distinguish deformations connected to the direct electrostatic

interaction of molecules, and deformations caused by formation of intramolecular hydrogen bonds.

The changes of equilibrium geometry of a CB molecule connected with electrostatic interactions are displayed, first of all, in the area of the atom group OH4...O6. At the same time, the intramolecular hydrogen bond OH3'...O5 and bond angle C1O1C4' do not practically change under influence of interaction with NMMO molecule. Equilibrium distances O...H for intramolecular hydrogen bonds N4-O8...H2-O2 and N4-O8...H6'-O6' are equal to 1.78 and 1.81 Å, respectively in our results. The total energy of intramolecular hydrogen bonds calculated as a difference between the complete energies of a NMMO-CB complex and NMMO, CB molecules is 11 KJAL/mol.

Fig.2. The numbering and the atom effective charge by Mulliken in the NMMO-CB complex (*italic font* shows the charge change in comparison with separated NMMO and CB molecules).



**Table.1.** Equilibrium geometry of NMMO molecule and its change in NMMO-CB complex forming.\*

Bonds (A)	r		$\Delta r \cdot 10^3$	Angles valent (degree)	$\gamma$		$\Delta \gamma \cdot 10$	Angles torsion (degree)	$\theta$		$\Delta \theta \cdot 10$
	Calc.	Exp.			Calc.	Exp.			Calc.	Exp.	
O1C2	1.415	1.414	-1	C2O1C6	112.7	109.8	-4	O1C2C3N4	-57.6	-59.3	1
O1C6	1.415	1.414	0	O1C2C3	111.8	112.1	-6	O1C5C6N4	57.6	59.3	-28
C2C3	1.530	1.492	1	O1C5C6	111.8	112.1	0	C2C3C5N4	54.4	56.9	-31
C5C6	1.530	1.492	3	C2C3N4	111.1	109.4	4	C3C5C6N4	-54.4	-56.9	44
N4C3	1.555	1.498	-10	C6C5N4	111.1	109.4	11	C2O1C6C5	-58.5	-59.3	-11
N4C5	1.555	1.498	-10	C3N4C5	105.7	107.9	20	C6O1C2C3	58.5	59.3	24
N4C7	1.539	1.482	-6	C3N4C7	106.3	109.7	5	C2C3N4C7	167.2	176.3	-13
N4O8	1.295	1.391	32	C5N4C7	106.3	109.7	7	C5C6N4C7	-167.2	-176.3	26
				C3N4O8	112.9	110.0	-18	C2C3N4O8	-69.5	-63.0	-34
				C5N4O8	112.9	110.0	-4	C5C6N4O8	69.5	63.0	42
				C7N4O8	112.1	109.5	-15				

\*) Exp. - data of [7].

**Table 2.** Equilibrium geometry of b-D-glucose molecule and its change in CB molecule(D C) and NMMO-CB complex(D N)\*

Bonds (A)	r		$\Delta r_N \cdot 10^3$				Angles valent (degree)	$\gamma$		$\Delta \gamma_N \cdot 10$				Angles torsion (degree)	$\theta$		$\Delta \theta_N \cdot 10$					
	Calc.	Exp.	$\beta$	$\beta'$	$\beta$	$\beta'$		Calc.	Exp.	$\beta$	$\beta'$	$\beta$	$\beta'$		Calc.	Exp.	$\beta$	$\beta'$	$\beta$			
C1C2	1.559	1.526	0	-2	0	-2	C1C2C3	110.0	112.0	-6	-8	-9	-8	C1C2C3C4	-50.3	-50.8	-16	-6	-24	-8		
C2C3	1.555	1.519	0	-1	-1	-2	C2C3C4	110.1	110.5	-1	3	-6	2	C2C3C4C5	54.2	53.4	2	2	13	2		
C3C4	1.551	1.512	1	5	0	5	C3C4C5	109.4	109.8	1	3	0	6	C3C4C5O5	-58.1	-59.8	6	7	-3	11		
C4C5	1.554	1.529	0	-1	1	-1	C4C5O5	110.8	107.6	-4	-12	-7	-12	C4C5O5C1	60.1	66.3	5	13	8	0		
C5O5	1.420	1.437	4	2	4	3	C5O5C1	114.1	112.7	-1	4	-3	10	C5O5C1C2	-56.9	-62.8	-21	-30	-25	-19		
O5C1	1.417	1.433	2	-2	2	-3	O5C1C2	113.4	108.5	-10	-9	-11	-6	O5C1C2C3	51.1	53.7	23	18	30	13		
O1C1	1.392	1.384	10	0	10	1	O1C1C2	109.3	108.2	-1	-1	-3	-3	O1C1C2C3	157.5	169.5	14	21	25	19		
O2C2	1.413	1.428	-1	-1	-5	-1	O2C2C3	110.8	109.8	4	-1	-36	0	O2C2C3C4	-166.4	-171.4	-15	-7	-48	-10		
O3C3	1.414	1.433	-1	-2	1	-2	O3C3C4	111.7	109.1	0	0	-49	-1	O3C3C4C5	171.4	172.8	2	6	43	10		
O4C4	1.413	1.419	-1	20	4	19	O4C4C5	111.7	108.2	-1	-49	-58	-49	O4C4C5O5	-176.6	-178.8	7	18	-24	21		
O6C6	1.415	1.419	-1	-16	-15	-16	O6C6C5	106.6	111.9	-1	56	54	51	O6C6C5O5	176.1	-60.4	13	-295	-38	-625		
O1H1	0.947	0.953			1	1	C1O1H1	108.1	101.9				1	C2C1O1H1	150.3	147.3			92	105		
O2H2	0.948	1.005			0	15	C2O2H2	106.4	114.1			3	-1	C3C2O2H2	-65.1	-136.5			36	-17	-845	14
O3H3	0.948	0.970			0	10	C3O3H3	106.7	129.4			0	0	C4C3O3H3	58.2	129.2			-3	-41	-2339	-37
O4H4	0.958	0.981			0	-10	C4O4H4	106.3	109.6			1		C5C4O4H4	-38.6	-143.4			-13		-1396	
O6H6	0.948	0.978			0	2	C6O6H6	106.7	128.4			1	8	C5C6O6H6	169.3	124.2			14	-1017	-1257	-785
C1H1'	1.118	1.075			3	1	C2C1H1'	111.6	115.3			6	0	C3C2C1H1'	-74.9	-67.8			19	19	24	13
C2H2'	1.119	1.078			0	-1	C3C2H2'	110.3	109.2			1	1	C4C3C2H2'	71.7	71.2			-15	-7	-29	-10
C3H3'	1.119	1.076			0	0	C4C3H3'	110.1	109.7			1	-4	C5C4C3H3'	-67.4	-63.2			4	1	11	7
C4H4'	1.118	1.082			1	2	C5C4H4'	110.3	114.0			0	1	O5C5C4H4'	63.0	57.7			5	13	0	18
C5H5'	1.119	1.090			0	0	O5C5H5'	109.2	111.8			0	-1	C1O5C5H5'	-61.2	-53.9			7	24	12	13
C6H6'	1.107	1.108			1	-2	C5C6H6'	111.0	110.3			2	1	O5C5C6H6'	56.7	67.9			12	-248	-8	-587
C6H6''	1.108	1.090			0	0	C5C6H6''	111.2	108.7			-3	4	O5C5C6H6''	-63.3	-66.3			14	-250	-11	-585

\*) Exp. - data of [8].

Formation of a NMMO-CB complex results in redistribution of the electron density of NMMO molecule in direction of the nitrogen atom. Thus absolute value of negative effective charges of oxygen atom (O1) and methyl groups decreases and as well as the polarity of the N4-O8 bond. The change of a total effective charge of the NMMO molecule does not exceed 0.06 units (un.) of the electron charge. The negative charge transferred on CB molecule is distributed between pyranose cycles irregularly: about 0.05 un. accepted by b ring and only 0.01 un. by b' ring. The large part of the transferred charge proves to be concentrated on hydroxyl groups OH2, OH3 and OH6'. The redistribution of the electron density in CB molecule is poorly expressed. It is possible to note that increase of polarity of O2-H2 and O6'-H6' bonds, as distinct from O3-H3, as well as insignificant changes of total effective charges of methanol groups on -0.004 un in b ring and on 0.005 un. in b' ring. The character of distribution of electrons of bridging glucoside bonds C1O1C4' and intramolecular hydrogen bonds OH3'...O5, OH4...O6 does not practically change under influence of interaction of CB and NMMO molecules.

As a result of calculations by PM3 method the formation of two hydrogen bonds of NMMO molecule with hydroxyl groups OH2 and OH6' CB molecules proves to be true.

The most stable conformations of series of solvents molecules and CB were calculated by the molecular mechanics (MM) method. For detailed analysis of cellulose interaction with organic solvents and for the search of the probable scheme of the dissolving mechanism, as well as for finding out of NMMO individual peculiarities a number of complexes of CB molecule with various standard organic solvents (DMSO, acetone, DMFA, acetonitrile(ACN)) and with water was calculated. The elementary representative of tertiary aminoxides trimethylamin-N-oxide (TNMO) was included in this series. The cellulose swells, but is not dissolved in all these solvents. The active centres of DMSO, acetone, DMFA, executing interaction (hydrogen bonds formation) are the S=O, C=O, N-C=O groups distinguished from N→O group of tertiary aminoxides by one heteroatom and absence of significant located charges on appropriate atoms. Considering active groups of a CB molecule, it is necessary to take into account at least four hydroxyl groups: OH2, OH6, OH3', OH6'. These groups participate in formation of inter- and intramolecular hydrogen bonds in crystalline cellulose. The additional hydrogen bonds can be formed by OH3, OH2', OH4' groups. Energies of interaction of DMSO, acetone, DMFA and the water molecules with cellulose are shown in tab. 5.

Table 5  
The energies of intermolecular hydrogen bonds of cellobiose hydroxyl groups in complexes with solvents, KKAL/mol

OH-groups	TNMO	acetone	DMSO	DMFÇ	ACN	H <sub>2</sub> O
OH6'	15.66	7.29	7.23	5.46	6.49	4.59
OH2	-	7.93	8.09	6.58	7.91	3.12
OH2, OH6'	16.13	-	-	-	3.32	5.82
OH6	16.32	8.77	9.04	8.22	8.39	7.45
OH6, OH3'	16.76	-	-	-	-	4.49

As it can be seen from tab. 5, the order of the interaction energy change is following: TNMO > DMSO > acetone > ACN > DMFA > H<sub>2</sub>O. This order correlates with the dipole moment of X-Y bond. Where Y is an electronegative atom forming intramolecular

hydrogen bonds with CB (Y=O for TNMO, acetone, DMSO, DMFA and water and Y=N for ACN). A dipole moment calculated by us for TNMMO, ACN, DMSO, DMFA, acetone molecules and water is equal to 6.45, 4.84, 3.78, 3.64, 2.80, 1.90 D, respectively. It is possible to assume that the large values of interaction energy of TNMMO with CB are caused not only by the large dipole moment of the N→O bond, but also by long-distance electrostatic interaction of a negative, located on oxygen charge with other cellobiose atoms.

The results of calculations for NMMO-CB complex are shown in tab. 6.

Table 6  
The energies of intermolecular hydrogen bonds of cellobiose hydroxyl groups in complexes with NMMO, KKAL/mol

CB hydroxyl groups	Bond energy with NMMO
OH6'	15,40
OH2	15,98
OH2, OH6'	16,03
OH6	15,66
OH6, OH3'	18,25

The complex with the bond energy value of 18,15 KKAL/mol is of the greatest interest (Fig. 3). This complex being formed, the break of intramolecular hydrogen bond OH3'...O5

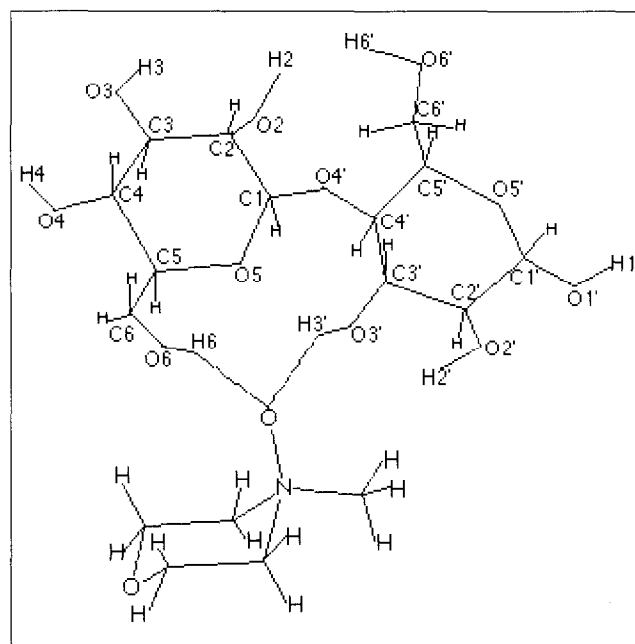


Fig. 3. The cellobiose -NMMO complex structure having the maximum formation energy value.

and intermolecular hydrogen bond OH6...O3' occurs, the gain of energy thus exceeds similar value for CB-TNMO complex by 1,5 KKAL/mol. The energy of this complex formation exceeds by absolute value the energy calculated by us for the intermolecular hydrogen bond in cellulose by 7 KKAL/mol. The same situation is also observed for other CB-NMMO complexes. Besides, the geometry of the most stable conformations of other tertiary aminoxides (which are known as good cellulose solvents) and the characteristic of their interaction with CB molecule with formation of intermolecular hydrogen bonds NO...HO6 and NO...HO3' have been calculated by us. It has appeared that in the case of

NMMO such a structure of a complex has the maximum energy of interaction. The carried out calculations testify that at the CB interaction with all tertiary aminoxides a gain of energy makes 18 KKAL/mol. Values of each hydrogen bond NO...HO3' and NO...HO6 for considered compounds exceed the energy of the intramolecular hydrogen bond OH6'...O3' in cellulose in average by 1.5 time. Specifically, this can explain the dissolving ability of tertiary aminoxides in relation to cellulose.

On the basis of the carried out MM calculation, and according to representations being available [16, 17], we propose the following mechanism of cellulose dissolving in tertiary aminoxides:

- tertiary aminoxide N group attacks OH-group of cellulose and breaks intramolecular hydrogen bonds in cellulose;
- N→O group blocks appropriate hydroxyl groups of cellulose with probable change of its conformation;
- cellulose-NMMO complex is solvated and macromolecule is transferred into dissolved state.

The research of influence of water on interaction of cellulose with NMMO, and of the extent of the cellulose conformation change as a result of solvation is now in progress.

## References

1. Krestov G.A., Novoselov N.P. et.al. Ionic solvation. New York, Ellis Horwood. 1994. - 347.
2. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Zellstoff und Papier. 1973. Bd 22. 11.- S.324-330.
3. Kotelnikova N.E. Research of supermolecular structures and reactionary ability of microcrystal cellulose. Author ref. candidate. thesis, - Leningrad, IVS. 1976. - 11 p.
4. Gardner K.H., Blackwell Y. Biopolymers. 1974. 13 - 1975.
5. Golova L.K., Kulichikhin V.G., Papkov S.P. Vysokomolekularnye soedinenia. 1986. v. 28Ç. 9.- p 1795-1800.
6. Philipp B., Schleicher H., Wagenknecht W. Chem. Technol. 1977. 7. 11. - S.702-709.
7. Tsvetkov V.G. Enthalpies of interaction and chemical nature of solutions of compounds of non-transition elements. Thesys. doct. chem. sci. Ivanovo. 1986.- 460 p.
8. Grinshpan D.D. Non-aqueous cellulose solvents. - Minsk, „Universitetskoye“ pub. 1991. - 275 p.
9. Pullman B. Intermolecular interactions: From Diatomics to Biopolymers. John Wiley Sons Ltd., New York. 1978.
10. Chanzy H., Maia E., Perez S. Acta Crystallogr. 1982. B38. - P. 852
11. Petropavlovsky G.A., Bochek A.N., Shek V.M. Wood chemistry. 1987. 2. - p.3.
12. Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. 1989. 10.- P.209.
13. Stewart J.J.P. J. Comput. Chem. 1989. 10.- P.221.
14. Maia E., Peguy A., Perez S. Acta Crystallogr. 1981. B37. - P. 1858.
15. Sivchik V.V., Zhbakov R.G. Zhurnal prikladnoy spektroskopii. 1977. 27. - p. 853.
16. adson S.M., Cuculo J.A. J. Makromol Sci. - Rev. Makromol. Chem. (c). 1980. Vol. 18. 1. - P. 1-82.
17. Burcert U., Allinger N. Molecular mechanics. M. Mir. 1986. -362 p. [V.A.1]



# LYOCELL-THE CELLULOSIC FIBRE CHAMELEON

Markus Eibl, Dieter Eichinger, Christoph Lotz, Lenzing AG, Austria

**Die LYOCELL-Faser ist der Rohstoff für eine Vielzahl von Anwendungen in der Textilindustrie. Neben dem Einsatz für technische Zwecke bietet die LYOCELL-Faser für die Bekleidungsindustrie völlig neue Perspektiven. Anhand von KAWABATA-Messungen soll die enorme Spannweite an möglichen Griffvarianten gezeigt**

**werden. Alle diese Produkte haben aber zwei Dinge gemeinsam: die hervorragenden Trageigenschaften und die Verwendung einer Faser, deren Herstellung die Ökologie kaum belastet. Die Vielzahl der möglichen Produkte läßt sich nur aufgrund der einzigartigen Fasereigenschaften erzielen.**

## 1. Einleitung

Lyocellfasern werden im Rahmen eines Direktlöseverfahrens hergestellt. Als Lösungsmittel dient das nicht toxische Lösungsmittelgemisch N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) / Wasser. Da das Lösungsmittel fast vollständig recycelt wird, entstehen nur geringste Abwasseremissionen, welche in einer Kläranlage vollständig abgebaut werden können. Emissionen in die Luft sind zu vernachlässigen. [1, 2] Insgesamt handelt es sich daher um einen äußerst umweltschonenden Produktionsprozeß.

## 2. DIE LYOCELL-FASER

Lyocellfasern bestehen vollständig aus Cellulose. Im Gegensatz zu herkömmlichen Regeneratcellulosefasern hat die Lyocellfaser keine Kern-Mantel-Struktur, sondern besteht aus, über den gesamten Querschnitt gleich dicken, Fibrillen. Diese fibrilläre Struktur entsteht bei der Fällung der Cellulose aus der Spinnlösung aufgrund von Entmischungsvorgängen und ist für die herausragenden Eigenschaften der Lyocellfasern verantwortlich. Lyocellfasern können für den jeweiligen Einsatzzweck, im Titer, in der Schnittlänge und den mechanischen Eigenschaften in einem weiten Rahmen optimiert werden.

Für die Textilindustrie kombiniert die Lyocellfaser daher einen natürlichen Rohstoff mit den Vorteilen von Synthefasern und bietet daher eine fast unerschöpfliche Rohstoffbasis für verschiedenste Anwendungen, sowohl im Bekleidungsbereich als auch für technische Anwendungen.

Auch bei der Verwendung der Lyocellfasern in Mischung mit anderen Fasern bleibt der Charakter von Lyocell erhalten. Anhand folgendem Beispiel einer Mischung aus Lyocell mit Viskose bzw. Modal in Gestrieken und dem Anstieg des Berstdrucks dieser im Verhältnis zu der mittleren Schlingenfestigkeit soll dies gezeigt werden.

### Mittlere Schlingenfestigkeit und Berstdruck von Lyocell / Viskose und Lyocell / Modal - Mischungen:

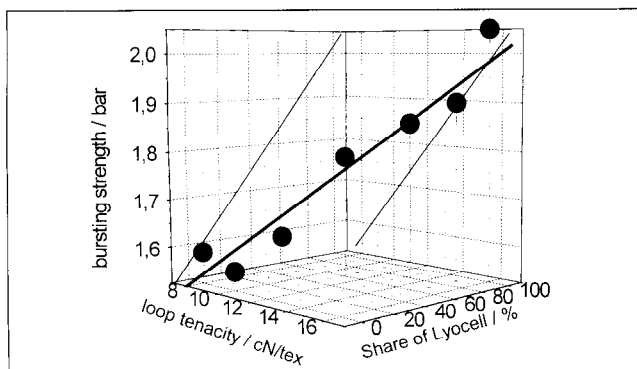


Diagramm 1

Aus dem Diagramm erkennt man eine lineare Zunahme des Berstdrucks mit der mittleren Schlingenfestigkeit der Fasermischungen.

Die anderen mechanischen Gebrauchswerte und Eigenschaften wie Griff und Fall zeigen einen entsprechenden Verlauf.

## 3. LYOCELLGEWEBE

Aus der außerordentlich hohen Substanzausnutzung der Lyocellfasern von 75 - 78 % in Einfachringgarnen, resultiert eine hohe Garnfestigkeit. Feine Garne und Garne mit hohen Drehungen haben daher ungewöhnlich hohe Absolutfestigkeiten. Eine weitere Besonderheit der Lyocellfasern stellt die Fibrillierbarkeit dar. Bei der mechanischen Belastung im naßen Zustand quer zur Faserachse spalten sich feinste Härchen ab, welche die Faser wie ein Pelz umgeben. Aus Lyocellfasern können daher Gewebe mit verschiedensten Griff und Optikvarianten hergestellt werden.

Um eine Objektivierung der Griffbeurteilung zu erlangen, wurden von einigen Produktentwicklungen der Lenzing und deren Kunden KES-F Messungen durchgeführt. Kawabata führte im Jahre 1968 mit der KES-F Methode ( Kawabata's Evaluation System-Fabrics ) eine objektive Griffbeurteilung ein, die auf der Basis des japanischen Griffempfindens entwickelt wurde. Das System ermittelt mit Hilfe spezieller Meßgeräte 15 verschiedene wichtige Eigenschaften des Gewebes (Beispiele: Zugarbeit, Erholungsvermögen, Höchstzugkraftdehnung, Schersteifigkeit, Biegesteifigkeit, Biegehysteresehöhe, Kompressibilität, Dicke, Reibungskoeffizient,...) und schließt als 16. Parameter das Flächengewicht ein. Diese Messergebnisse werden dann in primäre Griffnoten umgerechnet, welche mit dem taktilen Empfinden eines Kulturkreises korrelieren. Für die in dieser Veröffentlichung angegebenen Griffnoten wurden die Korrelationsparameter für den japanischen Kulturkreis verwendet, da diese am weitesten verbreitet sind. Das Resultat ist aber eine Objektivierung der Griffindrücke und läßt einen Vergleich von Geweben zu.

Um eine Vergleichsmöglichkeit der Meßergebnisse zu haben wurden für alle Gewebe, ungeachtet derer eigentlichen Verwendung, die primären Griffbeurteilungen für mittelschwere DOB, Koshi, Sufutosa, Numeri und Fukurami berechnet. Diese Griffnoten sollen folgende Griffindrücke wiedergeben.

**Primäre Griffnoten und deren Bedeutung [3]**

Griffnote	Eigenschaft
<b>Koshi</b>	Steifheit und Elastizität: Dominanz der Biegesteifigkeit, eine Springigkeit des Gewebes fördert dieses Griffgefühl
<b>Fukurami</b>	Fülle und Weichheit: Bauschigkeit und Fülle, sprungelastische Eigenschaften bei der Kompression und Dicke, Wärme
<b>Numeri</b>	nachgiebige Glätte: Glätte, Nachgiebigkeit, Geschmeidigkeit und Weichheit bestimmen diesen Griffparameter.
<b>Sufutosa</b>	weiches Griffgefühl: Eine Kombination der oberen 3 Parameter, ein Maß für die Weichheit.

Tabelle 1

Die Werte werden auf Noten zwischen 0 und 10 normiert. Je höher die Note desto stärker sind die entsprechenden Eigenschaften ausgeprägt.

Für die, in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Gewebe wurden 1,3 dtex Lyocellfasern verwendet. Eine griffgebende Hochveredlung wurde natürlich für diese Gewebe nicht verwendet.

**Konstruktion der vermessenen Gewebe**

Gewebe	Gewicht g/m²	Bindung	Kette Nm	Schuß Nm	Fadenzahl K/S cm-1	Peach
1	276		40/2	34/2	21/23	nein
2	171	Köper 2/1	50/1	50/1	50/29	ja
3	245		34/1	40/2	28/26	ja
4	110	Köper 2/1	100/1	100/1	69/41	
5	175		40/1	40/1	46/26	
6	163	Köper 3/2	70/1	40/1	44/34	
7	175		40/1	40/1	43/30	
8	89	LWD	160/1	133/1	60/57	
9		Mouline	Ne 50/1Cly 40den PA	s.Kette	40/29	leicht
10			Ne 12/1 85% Cly 15% Mohair	Ne 50/2 Cly	21/30	nein

Tabelle 2

**Subjektive Griffbeurteilung und Meßergebnisse aus den KEF-S-Messungen**

Subjektiv	Koshi	Numeri	Fukurami	Sofutosa
1 krepplig, trocken, körnig, eher wollig	1,1	2,48	5,28	5
2 weich, peachig, sprungelastisch	2,18	8,05	6,73	8,43
3 Velour, weich, trocken, flauschig, eher wollig	2,12	9	11,07	10,26
4 sehr weich, sehr sprungelastisch, dicht, chintzartig	1,24	4,56	3,63	5,55
5 trocken, sprungelastisch, offener	1,92	8,23	7,19	8,89
6 angepeached, sprungelastisch, leicht, guter Fall	1,24	7,38	6,13	8,45
7 sprungelastisch, leicht	2,05	7,32	6,64	7,96
8 dicht, chintzartig, viel Sprung, raschelnd	1,95	8,23	7,59	8,99
9 wollartig	-0,79	3,34	6,08	7,67
10 wollartig	2,79	3,82	4,28	4,25

Tabelle 3

Aus den Werten kann man die Spannweite der möglichen Griffeneindrücke erkennen.

**Spannweite der Griffeneindrücke**

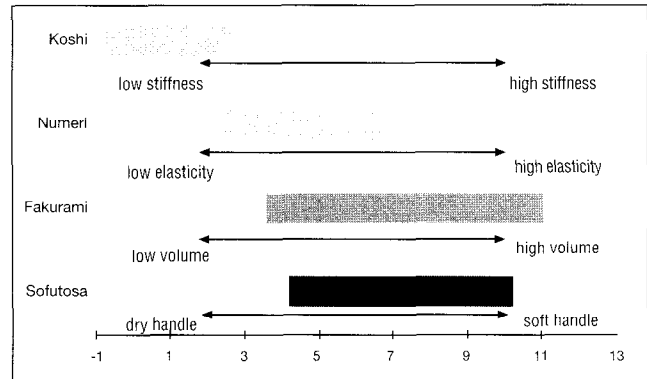


Abb. 1

Der Griffparameter Sofutosa, welcher als Summenparameter die Weichheit wiedergibt bewegt sich zwischen 4,25 und 10,26. Es lassen sich sowohl extrem weiche als auch trockene, wollartige Stoffe herstellen. Die Möglichkeiten, die die Fibrillierung zur Erzeugung des Peach-skin Effekts bieten scheinen sich in der Spannweite für den Griffparameter Fukurami zu zeigen. Die feinen Fibrillen an der Gewebeoberfläche vermitteln ein voluminöses, warmes Griffgefühl.

**Typische Griffprofile für Lyocellgewebe**

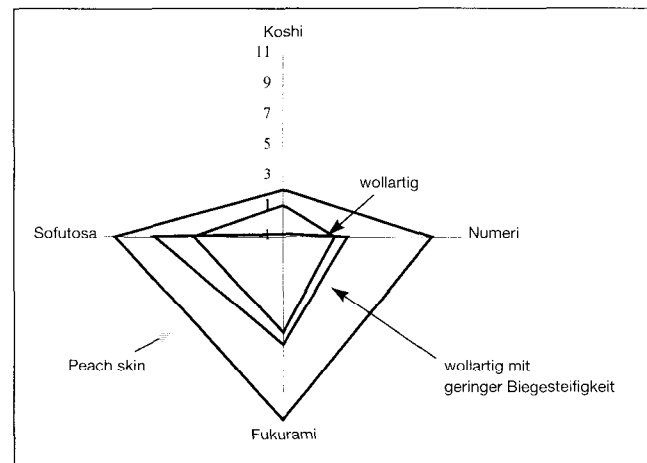


Abb. 2

Ein Charakteristikum der Lyocellgewebe scheint der relativ geringe Wert für den Griffparameter Koshi zu sein. Obwohl einige Gewebe subjektiv mit einer hohen Sprungelastizität bewertet wurden, scheint jedoch die geringe Biegesteifigkeit der Gewebe zu dominieren. Diese geringe Biegesteifigkeit steht in Einklang mit dem einzigartigen Fall, der Lyocellgeweben zueigen ist. Da die Biegesteifigkeit aber zu einem hohen Anteil aus der Gewebekonstruktion bestimmt wird, kann diese sicher durch geeignete Modifizierungen erhöht werden.

Diese Meßreihe läßt noch keine statistisch abgesicherte Interpretation der Ergebnisse der KEF-S-Messungen zu, zeigt aber die enorme Spannweite der Griffvarianten, die durch die Verwendung der Lyocellfasern möglich ist. Die hohe Faserfestigkeit und Substanzausnutzung, welche auch die Herstellung von sehr feinen Garnen und somit leichten, dünnen Geweben ermöglicht, und die Möglichkeiten der Oberflächenmodifizierung aufgrund der Fibrillation der Fasern bieten den Stoffherstellern und Designern unzählige Chancen neue Stoffe zu

kreieren. Eines haben diese Stoffe jedoch gemeinsam, die guten tragephysiologischen Eigenschaften die die Verwendung einer Cellulosefaser mit sich bringt.

#### 4. TECHNISCHE TEXTILIEN

Auch im Bereich der Technischen Textilien bieten sich Lyocellfasern für eine Vielzahl von Anwendungen an [4]. Am Beispiel für hydroentangled nonwovens zeigt sich, daß die Festigkeit der Lyocell-Vliese eher mit Polyester-Vliesen als mit Viskose-Vliesen oder Baumwolle-Vliesen zu vergleichen ist. Dies umso mehr als die Vliese aus Lyocell eine relative Naßfestigkeit von über 90% aufweisen. Als cellulosische Faser jedoch zeichnet sich die Lyocellfaser durch eine hohe Wasseraufnahme aus. Die Fibrillierbarkeit der Lyocellfasern läßt sich bei der Wasserstrahlverfestigung von Vliesen nutzen. Je nach Energieeinsatz kann der Grad der Fibrillation eingestellt werden. Die Luftdurchlässigkeit sowie die Filtrationsleistung lassen sich dadurch beeinflussen.

Weitere Anwendungen findet die Lyocellfaser in wet laid nonwovens. Für diese wird die Faser als 6 mm Kurzschnitt angeboten und bei Mischungen mit hierfür üblichem Zellstoff führt eine Zumischung einiger Prozent zu einer deutlichen Verbesserung des Festigkeitsprofils.

Zusammen mit der vollständigen biologischen Abbaubarkeit stellt die Lyocellfaser den idealen Rohstoff für Spezialpapiere, Filtermedien, medizinische Textilien, Hygiene Textilien, Schleifmittelgründe und Beschichtungsträger dar.

Die KEF-S-Messungen wurden von Frau D.Ganssaug am Deutschen Wollforschungsinstitut Aachen durchgeführt.

#### Literatur

- [1] I. Marini, H. Firgo, M. Eibl, „Lenzing Lyocell“, Lenzinger Berichte, 74, (1994), 53
- [2] H. Firgo, M. Eibl, D. Eichinger, „Eine ökologische Alternative“, Lenzinger Berichte, 75, (1996), 47
- [3] E. Finnimore, „Objektive Griffbeurteilung nach dem KES-F System“, Chemiefasern/Textilindustrie, November, (1982), 826
- [4] D. Eichinger, C. Lotz, „Lenzing Lyocell - Potential for Technical Textiles“, Lenzinger Berichte, 75, (1996)

# LENZINGER LYOCELL-TECHNOLOGIE

Wilhelm Feilmair, Lenzing AG, Austria

## Einleitung:

Die intensive Suche nach neuen Technologien, zur Umwandlung zellulosischer Rohstoffe in zellulosische Produkte, vor allem zellulosische Fasern geht bis in die Anfänge der 60er Jahre zurück. Die Anforderungen, bestehende und erneuerbare Rohstoffquellen zu nützen, die Umweltbelastung so gering als möglich zu halten und die Eigenschaften der bestehenden zellulosischen Produkte zu erreichen oder gegebenenfalls zu verbessern, waren die übergeordneten Zielsetzungen.

Im Rahmen der Evaluierung diverser Verfahren im Labormaßstab gingen verschiedene Ansatzmöglichkeiten zum Erreichen obiger Zielsetzungen hervor. Besonders dem Konzept einer Lösungsmittelgesponnenen Faser wurde seitens der Lenzing AG große Aufmerksamkeit geschenkt.

Mit dem Erkennen der Potentiale und der guten Aussicht, daß diese Chancen auch kommerziell nutzbar sein könnten, wurde aber gleichzeitig deutlich, daß einer großtechnischen Umsetzung noch viele Hürden entgegenstanden, und daher noch entscheidende Forschungs- und Entwicklungsarbeit mit zum Teil geringer Aussicht auf rasche Lösbarkeit notwendig sein würde.

Aber gerade die universelle Einfachheit dieses Verfahrens und die möglichen neuen Produkteigenschaften dieser neuen zellulosischen Faser und das damit verbundene Potential doch Erfolg zu haben, überzeugten und bewogen die Lenzing AG die Lyocell-Technologie weiterzuentwickeln und weiterzuentwickeln.

Die prinzipiellen Grundlagen bezüglich Lösbarkeit von Zellstoff im Lösungsmittel mittels tertiärer Aminoxide und der Bildung von zellulosischen Formkörpern aus dieser Lösung wurden von AKZO zum Patent angemeldet.

1987 nahm die Lenzing AG daher eine Lizenz auf diese grundlegenden Patente. Ausgehend von diesen interessanten, aber wesentliche Aspekte einer großtechnischen Produktion offen lassenden Grundlagen, wurde eine eigene Lyocell-Gesamttechnologie entwickelt, welche alle notwendigen Prozeßschritte umfaßt und aus heutiger Sicht richtungsweisende Problemlösungen anbietet, welche durchaus als Basistechnologie betrachtet werden können.

## Unser Lyocell-Technologiepaket:

Im folgenden werden aus meiner Sicht die wesentlichsten Prozeßabschnitte des Paketes überblicksmäßig behandelt. Als erstes ist die Vorbereitung des Rohstoffes zur Abmischung mit dem Lösungsmittel von Interesse. Zur Einhaltung wirtschaftlicher Rahmenbedingungen wird eine ein- oder mehrstufige Zerkleinerung vorgeschlagen, wobei Teilchen verschiedener Größenfraktionen gebildet, aber ohne Vorrichtung zum Abtrennen einer Größenfraktion weiterverarbeitet werden.

Für einen zweckmäßigerweise kontinuierlichen Betrieb ist es sinnvoll, die so erhaltene zerkleinerte Zellulose in einem Vorratsbehälter abzulegen und kontinuierlich zu entnehmen. Als technische Ausführung ist ein sich nach unten konisch öffnender Behälter, dessen Austragsschacht einen an einem drehbar gelagerten kegelförmigen Träger befindlichen Räumarm beinhaltet, vorgesehen. Durch die Bewegung des Räumarms wird das zellulosische Material hin zur Austragsöffnung befördert und beispielsweise über eine Schnecke ausgetragen.

Durch Abmischen des zellulosischen Materials mit dem Lösungsmittel (tertiäre Aminoxide; ein alternatives Aminoxid zum N-Methyl-Morpholin-N-Oxid wäre auch das 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)-ethanol-N-oxid), wird die Suspension, das Vorprodukt für die Lösungsherstellung, erhalten. In diesem Prozeßabschnitt soll eine hinreichende Dispergierung der Zellstoffasern und eine hinreichende Durchtränkung mit dem Lösungsmittel erfolgen, wobei der Einhaltung vernünftiger wirtschaftlicher Rahmenbedingungen in Hinblick auf den großtechnischen Einsatz Aufmerksamkeit zu schenken ist.

So kann Zellstoff mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, indem beide Stoffe einem Behälter zugeführt werden, in welchem die beiden Stoffe mechanisch, schichtartig ausgebreitet und unter intensivem Mischen über diese Fläche transportiert werden. Besonders anzumerken ist, daß dieser Vorgang kontinuierlich durchgeführt wird, womit die Apparategröße und -anzahl klein gehalten werden kann. Weiters ist auch das Befüllen und Entleeren von derartigen Behältern bei kontinuierlicher Fahrweise einfach.

Die so erhaltene Suspension kann in der Folge einer Hochkonsistenzmahlung unterzogen werden. Diese verbessert den Aufschluß des zellulosischen Materials. Bevor die Lösungsherstellung erfolgt, ist noch eine geeignete Pufferung empfehlenswert, damit kurzzeitige Produktionsunterbrechungen, welche der Lösungsherstellung vorgelagert sind, wenn nötig, überbrückt werden können bzw. bei verringerter Suspensionsabnahme ein gewisser Leerraum zum Überbrücken vorhanden ist. Dazu kann eine Vorrichtung zum Halten und Abgeben der homogenen Suspension mittels eines zylindrischen, im wesentlichen horizontal gelagerten Mischgefäßes vorgeschlagen werden, in dem eine axial gelagerte Rührwelle mit Rührelementen durch Rotation die Suspension in homogenem Zustand erhält und ständig bewegt. Weiters ist die Austragsrichtung als Förderschnecke ausgebildet, welche an der Unterseite des Mischgefäßes angebracht ist, um sinnvollerweise Toträume zu vermeiden.

Der nächste Schritt ist die Dosierung der homogenen Suspension zum Lösungsaggregat. So kann die Suspension durch ein Gefäß befördert werden, wobei das Gewicht des Gefäßes samt Inhalt, Austragsöffnung und -einrichtung gemessen wird. Durch Vergleich des Ist-Wertes gegenüber einem Soll-Wert kann der Eintrag und Austrag gesteuert werden.

Die der Suspensionsherstellung folgende Lösungsherstellung wird mittels Hochviskos-Dünnschichttechnik durchgeführt. Mit dieser Technik kann eine qualitativ hochwertige Spinnlösung in kürzester Zeit erhalten werden.

Wie hinreichend bekannt, muß auch eine ausreichende chemische Stabilisierung der Zellulose, des Lösungsmittels und der Spinnlösung gegeben sein. Aus der Literatur sind verschiedene Stabilisatoren bekannt. Das gezielte Einwirken und eine Kombination von Maßnahmen ermöglicht die hinreichende Lösung dieses Problems. So ergibt die Kombination eines antioxidativ und basisch wirkenden Stabilisatorsystems hervorragende Ergebnisse. Beispielsweise wäre dies Gallussäurepropylester und Natronlauge. Betrachtet man ökonomische aber auch prozeßtechnisch optimierte Verfahren, so sind als antioxidativ wirkende Substanzen mit besonderen Eigenschaften aber auch sowohl Rutin als auch Gerbsäuren bzw. Tannine zu nennen.

Einen sehr interessanten Weg zur Stabilisierung der Spinnmasse und deren Bestandteile zeigt der Einsatz von Peroxid und Oxalsäure auf.

Neben der chemischen Stabilisierung der Spinnmasse in diesem Prozeßabschnitt sollte auch der Aufrechterhaltung eines bestimmten Druckes vom Lösungsaggregat bis zur Spinnmaschine Augenmerk gegeben werden. So sind Vorrichtungen zu empfehlen, welche kurzfristige Kapazitätsänderungen und damit Druckänderungen ausgleichen, wobei diese Vorrichtungen so beschaffen sein sollten, daß die Lösung beim Durchströmen der Vorrichtung sozusagen als Propfen gleichmäßig weitertransportiert wird.

Weiters ist es angebracht, in diesem Prozeßabschnitt einen geeigneten, wie in der Polymerindustrie üblichen Filtrations-schritt vorzusehen. Auch sicherheitstechnischen Einrichtungen sollte Rechnung getragen werden. Diese Einrichtungen können bei Erreichen eines bestimmten Überdruckes als Sollbruchstelle fungieren, wodurch der Überdruck entlastet wird.

Neben dem Herstellen einer hochqualitativen Spinnlösung kommt ihrer Verarbeitung eine mindestens gleichbedeutende Wichtigkeit zu. Hier wird auch über die Qualität der Faser und die ökonomische Fahrweise des Lyocell-Verfahrens mitentschieden. Sowohl die technischen Einrichtungen, als auch ungeeignet eingestellte chemisch-physikalische Einflußgrößen können hier zu schlechten Ergebnissen beitragen.

So erweist sich die richtige Wahl der Düsenkanallänge als wichtige Größe, vor allem zur Erzielung hoher Faserfestigkeiten. Als Spinnöse kann zum Beispiel eine ringförmig ausgebildete Düse eingesetzt werden.

Eines der Grundprinzipien der Lyocell-Technologie ist, daß die Spinnlösung nach dem Formen im Spinnwerkzeug in einem Luftspalt auf die im wesentlichen endgültige Form gebracht wird, bevor die so geformte Spinnlösung ins Fällbad eintaucht. Für Spinnvorrichtungen im großtechnischen Maßstab zeigt sich, daß für einen störungsfreien Spinnvorgang es vorteilhaft ist, daß die im Luftspalt sich befindliche geformte Lösung unmittelbar nach dem Formen mit dem Spinnwerkzeug einem Gas- oder Luftstrom ausgesetzt wird.

Neben dieser Grundvoraussetzung kann durch die Kombination bestimmter Einstellungen der Parameter Düsenlochdurchmesser, der Spinnlösungsmenge pro Loch und Zeiteinheit, der

Faserfeinheit, der Luftspaltlänge und der Feuchte der Beblungs-luft eine Beeinflussung der Fibrillierungsneigung der Lyocell-Faser erhalten werden. Eine Verbesserung der Fibrillierungsneigung erzielt man auch durch Beimengung von Methanol zum Gasstrom.

Weiters hat sich auch die Fällbadtemperatur als wesentlich für die textilmekanischen Eigenschaften der Lyocell-Faser erwiesen, wobei auch eine ökonomisch effiziente Kreislauf-führung des Lösungsmittels einhergehen kann.

Zum Erreichen kommerzieller Maßstäbe des Verfahrens empfiehlt sich auch, daß ein gewisser Parametersatz bestehend aus dem Abstand zwischen einem Spinnloch und seinem jeweils benachbarten Spinnloch, dem Abstand des Bündelungselementes zur Spinnöse und der Länge des Luftspaltes eingehalten wird.

Eines der wesentlichen Merkmale der Lyocell-Technologie ist die Möglichkeit, das Lösungsmittel aus dem geformten Produkt abzutrennen und wiederzuverwenden. Um dies zu bewerkstelligen, empfiehlt es sich, das Lösungsmittel nach dem Auswaschen aus den geformten Körpern hinreichend zu reinigen um wieder bestimmten chemischen Anforderungen zum optimalen Wiedereinsatz zu entsprechen.

Anforderungen an ein derartiges Rückgewinnungs- und Reinigungssystem sind die Entfernung von Trübstoffen und kolloidalen Verunreinigungen, weiters die Elimination von farbgebenden Substanzen, die Abtrennung von Übergangsmetallen und die Abtrennung von sonstigen Abbauprodukten anionischer und kationischer Natur. Zusätzlich soll das für den Wiedereinsatz bestimmte Lösungsmittel einen optimalen pH-Wert aufweisen.

Um dies zu erreichen können mehrere Lösungswege eingeschlagen werden. So kann Filtration, Entfärbung und Abtrennung von Übergangsmetallen in einem Schritt durch Anwendung eines Adsorptionsmittels, beispielsweise Aktivkohle erfolgen. Die Regeneration kann auf einfachstem Wege beispielsweise mit Natronlauge, Ethanol etc. durchgeführt werden, wobei der Lösungsmittel-Verlust durch vorangegangenes Freiwaschen äußerst klein gehalten werden kann.

Auch die Eigenschaften von Ionentauschern und adsorptiven Harzen in geeigneter Kombination können zum Erreichen obiger Anforderungen genutzt werden.

Dazu kann beispielsweise als Träger für die funktionellen Gruppen ein cellulosisches Material verwendet werden, wobei mit dieser Ausführungsform gute Abtrennleistungen erzielt werden und als Nebenprodukt auf Grund der organischen Natur des Trägermaterials keine Entsorgungsprobleme entstehen.

Als weitere technische Ausführung kann für die Abtrennung von Ionen auch eine anionenaktive Membrane verwendet werden, womit der bei herkömmlichen Ionentauschern anfallende Eluatstrom mengenmäßig stark reduziert werden kann und der Lösungsmittelverlust absolut gering ausfällt.

Neben dem bereits erwähnten geschlossenen Lösungsmittel-Kreislauf dieser Technologie ist auch ein geschlossener Wasserkreislauf prinzipiell möglich und erwünscht. Die bei der Aufkonzentration der Spinnbadlösung entstehenden Brüdenkondensate können nur unter gewissen Bedingungen wiederum dem Kreisprozeß zugeführt werden. Beispielsweise gelangen

bei der Eindampfung der Spinnbadlösung flüchtige Substanzen (Amine) und zu einem geringen Teil auch das Lösungsmittel selbst, in das Brüdenkondensat. Damit kann dieses Wasser in diesem Zustand weder sinnvoll entsorgt werden, noch der Wäsche der ersponnenen Fasern zugeführt werden.

Hier kann das Prinzip der Umkehrosmose sehr effizient eingesetzt werden. Restamine, Aminoxide und/oder sonstige Substanzen werden abgetrennt, womit das gereinigte Wasser z.B. der Wäsche der geformten zellulosischen Produkte zugeführt werden kann und die abgetrennten Substanzen weiterver- oder -bearbeitet werden, womit in Summe eine wirtschaftlich und ökologisch effiziente Behandlung dieses Stromes möglich ist.

Eine ebenfalls vergleichbare Wirkung kann man durch Einsatz ausgewählter Kationentauscher erzielen, welche ebenfalls Restamine und/oder Aminoxide aus diesen Wässern zurückhalten und die eliminierten Substanzen ebenfalls einer Wieder- oder Weiterverarbeitung zugänglich machen.

### Zusammenfassung:

Die im vorangegangenen Teil in Überblicksform beschriebene Lenzinger Lyocell-Technologie stellt ein eigenständiges Technologiepaket dar, das in vielen Aspekten aus unserer Sicht auch wegweisende Basistechnologie ist, vor allem in Blickrichtung auf eine großtechnische Anwendung des Verfahrens.

Seit August 1990 produziert in Lenzing eine im kontinuierlichen Betrieb laufende Pilotanlage. Obiges Technologiekonzept wurde in dieser Zeit kritischen Überprüfungen, welche deutlich über einen Labor- oder Technikumsmaßstab hinausgehen, unterzogen. Dadurch ist dieses Technologiekonzept mit ein Grundpfeiler der Mitte 1997 in Betrieb gehenden Lyocell-Anlage in Heiligenkreuz (Österreich, Bundesland Burgenland).

Weiters ist festzuhalten, daß das dargestellte Technologiepaket z.T. unterschiedliche Lösungswege vorschlägt, womit den unterschiedlichen Rahmen-Anforderungen an das Technologiekonzept Rechnung getragen werden kann.

Daß die Technologie der lösungsmittelgesponnenen Fasern eine breite Zukunft haben wird, davon sind wir überzeugt. Daher ist es auch erklärte Absicht, daß unser Technologiepaket laufend verbreitert und weiterentwickelt wird, und daß dieses deutlich über den Labormaßstab hinausgehende Know How einen sinnvollen Schutz erhält, welcher uns oder geeigneten Anwendern eine gezielte und effiziente Nutzung derselben erlaubt.

### Patentliteratur:

- EP 0 356 419 „Verf. zur Herst. von Lösungen von Zellulose sowie Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens“
- EP 0 427 701 „Verfahren zur Reinigung wässriger Lösungen von NMMO“
- EP 0 430 926 „Spinndüse“
- EP 0 448 924 „Verf. zum Abtrennen von Wasser aus einer verd. wässrigen Lösung von NMMO, NMM und M“
- EP 0 467 008 „Lösung von Cellulose in Wasser und NMMO“
- EP 0 488 988 „Verfahren zur Reinigung von wässrigen NMMO-Lösungen“
- EP 0 490 870 „Verfahren zur Herstellung von Zelluloseformkörpern“
- EP 0 494 852 „Verfahren zur Herstellung eines zellulosischen Formkörpers“
- EP 0 553 070 „Aminoxid“
- EP 0 584 318 „Verf. zur Herst. cellulosischer Formkörper sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens“
- EP 0 649 436 „Stabile Form- und Spinnmasse enthaltend Cellulose“
- EP 0 658 221 „Verf. zur Herst. zell. Fasern sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verf. und deren Verwendung“
- EP 0 659 219 „Cellulosefaser“
- EP 0 662 166 „Spinndüse“
- EP 0 665 766 „Verfahren zur Reinigung wässriger Lösungen von Aminoxiden“
- EP 0 670 917 „Form- bzw. Spinnmasse enthaltend Cellulose“
- EP 0 674 662 „Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Cellulose“
- EP 0 695 324 „Verfahren zur Herstellung zellulosischer Formkörper“
- EP 0 696 330 „Verfahren zur Reinigung wässriger Lösungen tertiärer Aminoxide“
- EP 0 714 459 „Vorrichtung und Anlage zur Verwendung bei der Verarbeitung von Celluloselösungen“
- EP 0 726 973 „Verfahren zur Herstellung eines zellulosischen Formkörpers“
- WO 96/07777 „Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern“
- WO 96/19598 „Vorrichtung zur Durchführung eines Trocken-/Naßspinnverfahrens“
- WO 96/20300 „Spinnvorrichtung“
- DE 4106 029 „Stabile Form und Spinnmasse“
- A 673/95 „Verfahren zur Herstellung einer Cellulosesuspension“
- A 712/95 „Verfahren zum Halten und Abgeben einer homogenen Cellulosesuspension“
- A 739/95 „Vorrichtung zum Fördern von schwerfließenden Materialien“
- A 763/95 „Verfahren zum Kontrollieren einer fließenden Cellulosesuspension“
- A 910/95 „Verfahren und Anlage zum Zerkleinern eines cellulosischen Materials“
- A1462/95 „Verfahren zum Transportieren einer thermisch instabilen, viskosen Masse“

# ÖKOBILANZ VON LENZING LYOCELL

## EINE STOFF- UND ENERGIEBILANZ

Markus Eibl -Lenzing Lyocell GmbH & Co KG  
 Bruno Mangeng -Lenzing AG  
 Sebastian Alber - IATC Wien

*Von Anbeginn der Entwicklung des LYOCELL-Verfahrens war und ist noch immer die Umweltverträglichkeit ein wichtiger Aspekt. Unter Umweltverträglichkeit ist einerseits zu verstehen, daß keine toxischen Verbindungen verwendet oder freigesetzt werden, andererseits die Ressourcen der Natur durch einen effektiven Rohstoff- und Energieeinsatz geschont werden. Ein effektiver Rohstoffeinsatz führt zu geringen Emissionen in Gewässer und Luft bzw. zu geringen Mengen an zu deponierenden Materialien. Der Hauptrohstoff Cellulose ist erneuerbar und wird in vielfältiger Art auf der Erde erzeugt. Im Rahmen der Energiebilanz soll die Verwendung von fossilen Quellen dargestellt und in weiterer Folge nach Möglichkeit zurückgedrängt werden. So sollen die Ziele der Weltklimakommission erreicht und der Beitrag zur Klimaerwärmung möglichst gering gehalten werden.*

*Ein Instrument zur Beurteilung der Umwelteinflüsse eines Produktes durch dessen Erzeugung, Verwendung und Beseitigung ist die Erstellung einer Öko-Bilanz. Aufbauend auf eine Stoff- und Energiebilanz werden unterschiedliche Bewertungsschemata angewandt, um verschiedene Produkte miteinander zu vergleichen. Die Bewertungsmaßstäbe sind momentan noch nicht vereinheitlicht und daher existiert eine Vielzahl von Modellen. Teilweise wird von den gesetzlichen maximalen Immissionswerten als Basis ausgegangen und Über- bzw. Unterschreitungen entsprechend bewertet. Andere Verfahren bewerten die Kosten, um angerichtete Umwelt- bzw. volkswirtschaftliche Schäden wieder zu reparieren. Daher ist der unmittelbare Vergleich von Produkten nur dann zulässig, wenn diese nach den exakt gleichen Modellen bewertet werden.*

### Lenzing Lyocell

Im Vorfeld zur Errichtung einer Lyocell-Großanlage durch die Lenzing AG wurde auf Basis der sich in Betrieb befindlichen Pilotanlage eine Stoff- und Energiebilanz erstellt. Diese Bilanzen dienen nicht nur der ökologischen Bewertung des Verfahrens, sondern können auch ein wichtiges Instrumentarium bei der Steuerung der Produktion darstellen. Nicht zu vernachlässigen ist der wirtschaftliche Aspekt durch eine effektive Nutzung der Rohstoffe und der Energie. Somit sind diese Bilanzen ein wichtiger Teil einer umfassenden Qualitätssicherung, wie sie zur Zeit im Rahmen der Erstellung der ISO 14000 diskutiert wird.

Eine vollständige Ökobilanz der Lyocell-Fasern beginnt mit der Photosynthese, führt über die Forstwirtschaft, der Zellstoff- und Lyocellproduktion zu der Verarbeitung der Fasern in der textilen Pipeline, der Nutzung der Textilien und endet bei der Entsorgung.

Für Lenzing Lyocell wurden die Systemgrenzen der Stoff- und Energiebilanz von der Photosynthese bis zur fertig verpackten Stapelfaser festgelegt. Eine weitere Berechnung über die textile Pipeline und den Konsumenten wäre zwar äußerst interessant, aber nur für ein bestimmtes Produkt und Land durchführbar. Somit wäre diese Betrachtung sehr spezifisch, mit großen Fehlern behaftet und kann daher sinnvoll nur qualitativ erfolgen.

Für die Berechnung der Bilanzen wurden folgende Module erstellt:

- ◆ Photosynthese
- ◆ Holzernte
- ◆ Holzlagerung
- ◆ Zellstoffherzeugung
- ◆ Lyocellproduktion = „Modul Lyocell-Faser“
- ◆ Luftreinhaltung
- ◆ Wasserklämung
- ◆ Energieproduktion
- ◆ Chemikalienproduktion

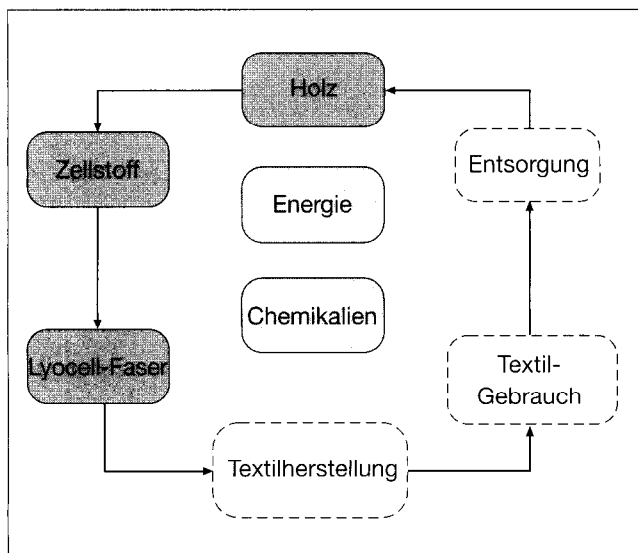


Abb. 1

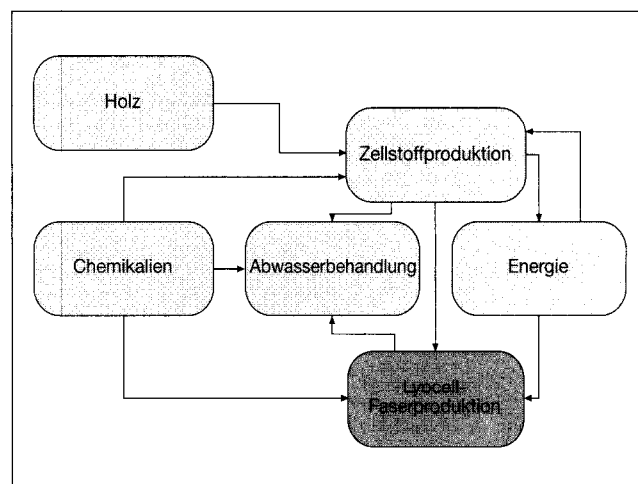


Abb. 2

Diese Module wurden über Module für den Transport miteinander verbunden. Weiters wurde der Energieaustausch zwischen den einzelnen Modulen berücksichtigt. Für die Energie und Zellstoffherstellung werden verschiedene Systeme angenommen.

## Ergebnisse der Stoffbilanz:

### a) Rohstoffeinsatz - Input:

Für die Herstellung von Lyocell-Fasern werden folgende Rohstoffe benötigt:

- ◆ Rohstoff (Holz)
- ◆ Luft (hauptsächlich Transportluft)
- ◆ CO<sub>2</sub> zur Photosynthese
- ◆ H<sub>2</sub>O zur Photosynthese
- ◆ Prozeßwasser
- ◆ Kühlwasser
- ◆ Chemikalien

In den Bewertungsmodellen wird das Kühlwasser und die Prozeßluft nicht bewertet, da diese das System unbelastet durchströmen.

Rohstoffeinsatz	Lyocell kg/kg Faser	Modul: Lyocell-Faser kg/kg Faser	Co (Kalifornien) kg/kg Faser
Rohstoffe (Holz, Zellstoff)	5,2	1,0	?
CO <sub>2</sub> -Photosynthese	3,8		n.v.
H <sub>2</sub> O-Photosynthese	5,7		n.v.
Prozeßwasser	85,8	4,8	8000
Chemikalien	0,361	0,112	0,351

Tabelle 1

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß im Vergleich zur Baumwolle ein deutlich geringerer Wasserbedarf zur Herstellung der Lyocell-Fasern notwendig ist.

Den Hauptanteil (ca. 95%) des Wassers und der Chemikalien (ca. 70%) benötigt die Zellstoffproduktion. Der hohe Anteil der Biomasse (5,2 kg/kg Faser) erklärt sich aus dem 50 % Wasseranteil des Holzes und nicht verwertbaren Ästen und Rinde. Letztere werden zur Energieversorgung herangezogen. Das eingesetzte Wasser wird über die Abwasserreinigung entsorgt.

### b) Erzeugte Produkte - nutzbarer Output:

Bei der Produktion der Fasern entstehen auch eine Reihe von Nebenprodukten, welche verwertet werden können. Bei der Lyocell-Produktion werden 0,336 kg Kuppelprodukte pro kg Faser erzeugt. Diese Kuppelprodukte stammen zu 30 % aus der Zellstoffproduktion und zu 70 % aus der Holzwirtschaft und Abwasserbehandlung. Essigsäure, Furfural und Xylit sind Produkte aus der Zellstoffherzeugung. Weiters wird der Klärschlamm, die Rinde und Ablaugen der Zellstoffproduktion zur Energieherzeugung eingesetzt.

### c) Emissionen, Abfälle - nicht nutzbarer Output:

Hier ist zwischen Luftemissionen, Abwasser nach der Kläranlage und zu deponierenden Abfällen zu unterscheiden.

Die Luftemissionen hängen eng mit dem Energie und Materialverbrauch zusammen. Daher sind diese Daten stark vom Standort der entsprechenden Anlagen abhängig. Folgende Emissionen werden an die Umgebung abgegeben:

	Lyocell kg/kg Faser	Modul: Lyocell-Faser kg/kg Faser
NO <sub>x</sub>	0,01664	0,00691
SO <sub>2</sub>	0,01396	0,00507
CH <sub>4</sub>	0,01033	0,00524
Metalle	0,000076	0,00000050
VOC	0,00235	0,00076
CO	0,00804	0,00155
Rest	0,008123	0,000999
<b>Summe</b>	<b>0,05952</b>	<b>0,02053</b>

Tabelle 2

Insgesamt sind die Emissionen an Luftschadstoffen als gering einzuschätzen. Auch hier wird nur ein Drittel der Emissionen direkt durch den Lyocell-Prozeß verursacht.

Die Wasseremissionen setzen sich zum größten Teil aus Sulfaten zusammen. Momentan ist uns eine Aufschlüsselung der Daten in Lyocell-Produktion und Modul Lyocell-Faser nicht möglich. Daher können wir hier nur Summenparameter angeben:

	Lyocell kg/kg Faser
Sulfate	0,064
Chloride	0,00753
COD	0,0238
Feststoffe	0,0049
AOX	0,0000033
BOD	0,00842
TOC	0,00924
Rest	0,00415
<b>Summe</b>	<b>0,12205</b>

Tabelle 3

An zu deponierendem Abfall fallen bei der Lyocellproduktion folgende Mengen an:

	Lyocell kg/kg Faser	Modul: Lyocell-Faser kg/kg Faser
Organischer Abfall	0,475	0,177
Industrieabfall	0,364	0,029
Abfall nach ÖNORM 2101	0,030	0,020
<b>Summe</b>	<b>0,869</b>	<b>0,226</b>

Tabelle 4

Abfälle nach ÖNORM 2101 enthalten Schlämme, Filterstäube etc.

## Ergebnisse der Energiebilanz:

Da Holz der Hauptrohstoff ist, kann die darin durch die Photosynthese gespeicherte Energie bei der Verarbeitung vielfach genutzt werden. Der Energiegehalt der Kuppelprodukte (Rinde, Klärschlamm, Holzabfälle etc.) wird entsprechend umgesetzt.

Am meisten Energie wird für die Dampf- und Wärmebereitstellung benötigt (ca. 66 %). 25 % der Energie werden als elektrischer Strom verwendet. Relativ gering ist der Anteil der Energie, welcher für den Transport und die Holzlagerung benötigt wird.



In der folgenden Tabelle ist der Einsatz an Primärenergie für ein System aufgeschlüsselt. Naturgemäß können je nach Standort Abweichungen auftreten.

	Lyocell MJ/kg Faser	Modul: Lyocell-Faser MJ/kg Faser
Biomasse	37,818	0,546
Wasserkraft	12,239	7,048
Erdgas	10,374	4,648
Braunkohle	3,801	2,178
Steinkohle	8,181	4,358
Erdöl	4,507	1,337
<b>Summe</b>	<b>76,92</b>	<b>20,115</b>

Tabelle 5

Der Gesamtenergieaufwand für die Erzeugung von 1 kg Lyocell-Faser beträgt 76,92 MJ. Davon werden in diesem System jedoch nur ein Drittel (26,8 MJ) aus nicht erneuerbaren Energiequellen erzeugt. Der Energieanteil der Biomasse beträgt 50 % und ist der Sonnenenergie gleichzusetzen.

**Zusammenfassung:**

Diese Stoff- und Energiebilanz stellt eine erste Rohfassung dar, welche mit den Erfahrungen der nächsten Jahre weiter verfeinert wird. Auf eine Bewertung der Daten wurde bewußt, aufgrund der in der Einleitung dargestellten Gründe, verzichtet. Erst wenn entsprechende Datensätze anderer Faserproduktionen vorliegen und eine Bewertung nach einem System durchgeführt wird, ist ein Vergleich zulässig.

Qualitativ wurde die Lyocellproduktion schon mit Baumwolle und Polyester verglichen [1]. Dabei kann man erkennen, daß Lyocell in vielen Belangen eine ökologische Alternative zu Baumwolle darstellt, bzw. in vielen Belangen auch eine deutlich geringere Belastung der Umwelt bewirkt. Für die Energiesituation ergibt sich folgendes Bild:

Für die Erzeugung von 1 kg Baumwolle in den USA bzw. GUS werden 42,9 MJ, für 1 kg Polyester (incl. nicht erneuerbarer

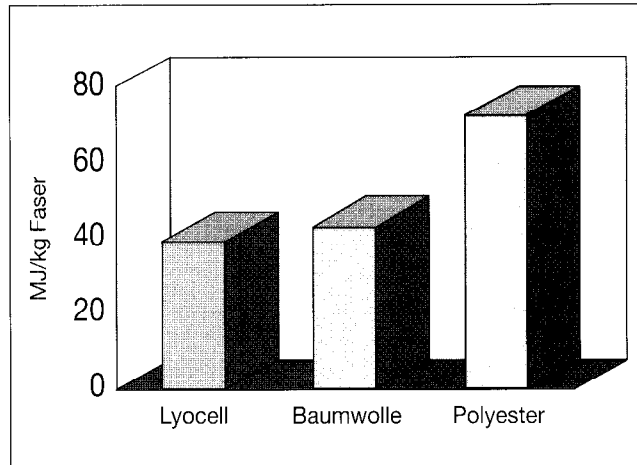


Abb. 3

Rohstoff) 72,8 MJ und für 1 kg Lyocell 39,1 MJ an Energie aus nicht erneuerbaren Quellen bzw. Wasserkraft benötigt.

Lyocell stellt daher eine ökologische Alternative zu Polyester dar. Da die bei der Baumwollproduktion verwendeten Chemikalien deutlich problematischer als die Chemikalien, welche im Lyocell-Verfahren eingesetzt werden, sind und bei der Baumwollproduktion ein erheblich größerer Wasserbedarf notwendig ist, kann Lyocell auch als ökologische Alternative zur Baumwolle bezeichnet werden.

Verglichen mit dem Viskoseverfahren fallen besonders der geringere Chemikalieneinsatz und die geringeren Emissionen auf.

Einen Großteil der umweltrelevanten Belastungen der Lyocellproduktion treten noch bei der Zellstoffproduktion auf. Da aber auch auf diesem Gebiet Weiterentwicklungen im Gang sind, wird sich die Gesamtumweltverträglichkeit der Lyocell-Fasern weiter verbessern.

[1] H.Firgo, M.Eibl und D.Eichinger; Lenzinger Berichte 75, (1996), 47

# ERGEBNISSE DER VERARBEITUNG VON TCF-ZELLSTOFF IM VISKOSE- UND IM ALCERU-PROZESS

Reinhard Maron, Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V.,  
Heinz Hampe, Holger Gunkel, Schwarza Faser GmbH, Germany

## 1. Einleitung

Die von TREIBER wiederholt formulierten Forderungen an einen Viskosezellstoff,

- hohe Reinheit (a-Gehalt, Harz, Asche, Schwermetallgehalt etc.)
  - gute Reaktivität (Filterbarkeit, gute Verarbeitbarkeit)
  - gute Prozeßökonomie [1, 2]
- sind auch heute noch aktuell.

Besonders gilt dies unter dem Gesichtspunkt, daß sich in den letzten 10-15 Jahren einige Veränderungen in der Zellstoff-Herstellungstechnologie durchgesetzt haben, deren Auswirkungen auf die Reaktivität beispielsweise unterschiedlich diskutiert werden. Gemeint sind die vor allem aus ökologischen Gründen erfolgten Umstellungen der Zellstoffbleiche, die im 1. Schritt mit dem Verzicht auf Elementarchlor zu ECF-Zellstoffen und mit der völlig chlorfreien Bleiche zu TCF-Zellstoffen führten.

Die Verarbeitbarkeit von TCF-Zellstoffen wird nun von verschiedenen Autoren unterschiedlich bewertet. MIHALIC, PETER und FUHRMANN [3] fanden, daß  $H_2O_2$ -gebleichter Zellstoff eine etwas bessere Viskosequalität und gleichwertige Faserwerte ergibt als ein mit Chlor gebleichter. SCHMIDTBAUER [4] erweiterte diese Aussage auf total chlorfrei gebleichten Zellstoff und stellte fest, daß es in Kombination mit einer chlorfreien Bleiche im Viskosefaserprozeß möglich ist, nun völlig chlorfreie Viskosefasern herzustellen.

Demgegenüber stehen Untersuchungsergebnisse von FISCHER und Mitarbeitern [5, 6], die besagen, daß ein Fichtensulfizellstoff, der nur mit sauerstoffhaltigen Bleichmitteln, also Sauerstoff, Peroxid bzw. Ozon behandelt worden war, zwar noch einen guten, aber im Vergleich zu chlor- oder hypochloritgebleichten Stoffen den schlechtesten Lösungszustand der Viskose zeigte.

Da bei der Bewertung der Zellstoffreaktivität die jeweiligen spezifischen Bedingungen eines Viskosefaserbetriebes eine Rolle spielen, schien es uns gerechtfertigt, die Verarbeitbarkeit eines TCF-Zellstoffes im Vergleich mit einem ECF-Zellstoff sowohl in der Viskosefaseranlage der Schwarza Faser GmbH als auch in der ALCERU-Versuchsanlage des TTK e. V. zu testen.

## 2. Verarbeitungsergebnisse im Viskoseprozeß

Für die Arbeiten standen Nadelholzsulfizellstoffe zur Verfügung, deren wesentliche Parameter in Bild 1 zusammengefaßt sind. Daraus ist zu erkennen, daß sich die Werte für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cellulose sowie der Aschegehalt nur geringfügig unterscheiden. Deutlich besser sind beim eingesetzten TCF-Zellstoff der Weißgrad sowie die Werte für Holzgummi und Organochlorverbindungen.

Die Verarbeitung der Zellstoffe wurde ohne Veränderung der Viskosetechnologie vorgenommen. Bild 2 zeigt die Filtrations-

### Eigenschaften der getesteten TCF/ECF Zellstoffe

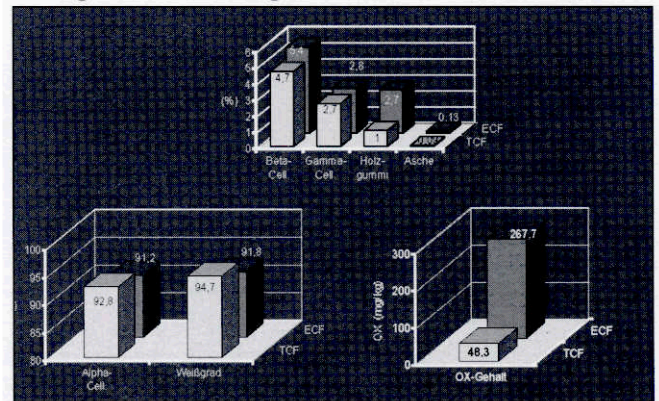


Bild 1

### Filtrationseigenschaften von Viskosen bei Einsatz von TCF/ECF Zellstoffen

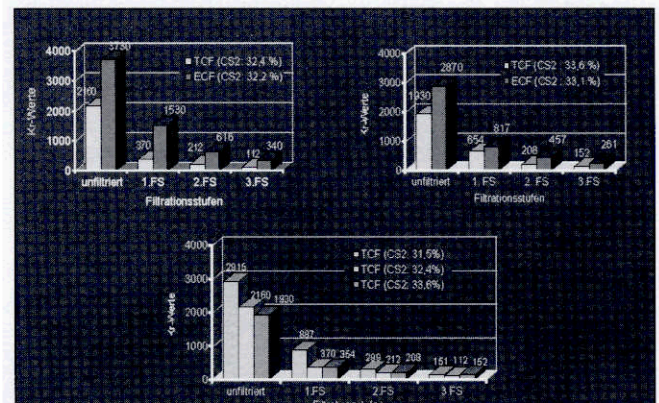


Bild 2

eigenschaften der daraus hergestellten Viskosen, dargestellt an den viskositätskorrigierten Filterwerten (KR-Werten)

Die Verarbeitung der beiden Zellstoffe mit gleichem  $CS_2$ -Einsatz ergibt für den TCF-Zellstoff eine bessere Viskosequalität schon bei der Rohviskose. Bemerkenswert ist die Verbesserung der Spinnviskosequalität auf KR-Werte, die gesichert unter 200 liegen, ein Niveau das mit dem bisherweise eingesetzten ECF-Zellstoffen nicht annähernd erreicht wurde. Ein höherer  $CS_2$ -Einsatz (33,6/33,1%) führt zwar zu einer deutlichen KR-Wertreduzierung bei ECF-Zellstoffviskosen, trotzdem ist die Qualität der Viskosen aus TCF-Zellstoff auch hier durchgängig besser. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Qualität der TCF-Zellstoffviskosen in Abhängigkeit vom  $CS_2$ -Einsatz untersucht. Es zeigte sich, daß trotz erkennbarer KR-Wertunterschiede bei den Rohviskosen das Niveau über alle einzelnen Filtrationsstufen hinweg egalisiert wird und die KR-Werte der Spinnviskosen praktisch unabhängig vom  $CS_2$ -Einsatz deutlich unter 200 liegen. Diese Ergebnisse besagen, daß für die Schwarzaer Viskosetechnologie der TCF-Zellstoff eine bessere



Reaktivität als der ECF-Zellstoff besitzt. Das kommt auch darin zum Ausdruck, daß die Rohviskosequalität, die bei TCF-Zellstoff mit 31,5 % CS<sub>2</sub> erreicht wird, bei ECF-Stoff 33,1 % CS<sub>2</sub>-Einsatz erfordert. Erklären läßt sich die bessere Reaktivität damit, daß die Herstellung von TCF-gebleichten Zellstoffen mit Weißgraden im Bereich von konventionellen bzw. ECF-Zellstoffen eine weitaus stärkere Delignifizierung des Holzes während der Kochung, d. h. eine niedrigere Kappa-Zahl des Kocherstoffes, erfordert [7]. Daß der Aufschlußgrad des Kocherstoffes, bei Einsatz konventioneller Bleichmittel, über die Bleiche hinaus einen Einfluß auf den Filterwert der Visköse besitzt, fanden wir bereits Mitte der 80er Jahre bei den Arbeiten zum Modalfaserprozeß und auch FISCHER und Mitarbeiter berichten über einen solchen Zusammenhang [5].

Da von den untersuchten Zellstoffen der TCF-gebleichte den besseren Weißgrad hatte, war die Frage interessant, wie sich unterschiedliche Ausgangsweißgrade auf den Weißgrad der Fasern auswirken. In Bild 3 sind die Ergebnisse dieser Untersu-

**Weißgradänderungen durch Bleiche**

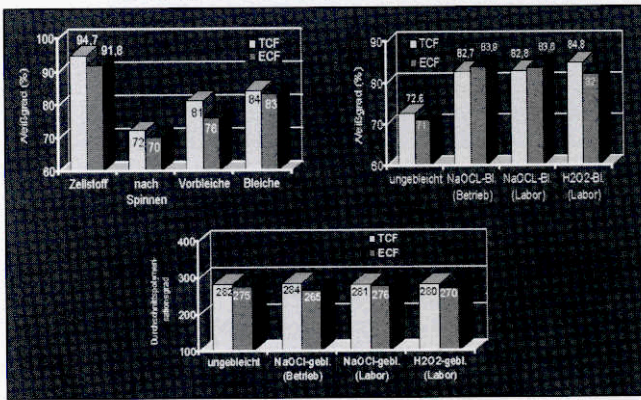


Bild 3

chungen dargestellt. Für die in der Schwarzaer Viskosefaseranlage noch praktizierte Hypochloritbleiche ist festzustellen, daß die bis zum Bleichfeld der Nachbehandlungsmaschine erkennbaren Unterschiede durch die Bleiche egalisiert werden. Aus den Werten vor dem Bleichfeld läßt sich die Erwartung ableiten, daß man bei Verarbeitung von TCF-Zellstoff mit einem geringeren Bleichmittelverbrauch auskommt, um den gewünschten Faserweißgrad zu erreichen. Dees aber eigentlich widersinnig ist, eine aus TCF-Zellstoff hergestellte Faser einer Hypochloritbleiche zu unterwerfen, wurden Laborversuche zu einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche durchgeführt. Zuerst erkennt man bei einer Hypochloritbleiche keine Weißgradunterschiede zwischen den im Betrieb und im Labor gebleichten Fasern. Weiterhin zeigt sich, daß bei einer aus ECF-Zellstoff hergestellten Faser die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche einen schlechteren Weißgrad ergibt. Dies ist oftmals der Grund für die nach wie vor im Betrieb praktizierte Hypochloritbleiche. Dieser Nachteil wird bei Fasern aus TCF-Zellstoff aufgehoben und damit das Umsteigen auf eine chlorfreie Bleiche im Betrieb begünstigt. Das bei den Laborbleichversuchen unter vergleichbaren Bedingungen gearbeitet wurde, läßt sich daran erkennen, daß kein zusätzlicher Abbau des Faser-DP eingetreten ist.

Das Problem der noch praktizierten Hypochloritbleiche der Fasern wird auch sichtbar, wenn man den Gehalt der Fasern an organischen Halogenverbindungen bestimmt (Bild 4). Man kann deutlich die unterschiedlichen OX-Werte der beiden Zellstoffarten erkennen, die auch bei den ungebleichten Fasern noch vorhanden sind. Die Hypochloritbleiche führt dann, insbesondere bei den Fasern aus TCF-Zellstoff zu einem Anstieg der OX-Werte.

**OX-Gehalt von Zellstoff und Viskosefasern**

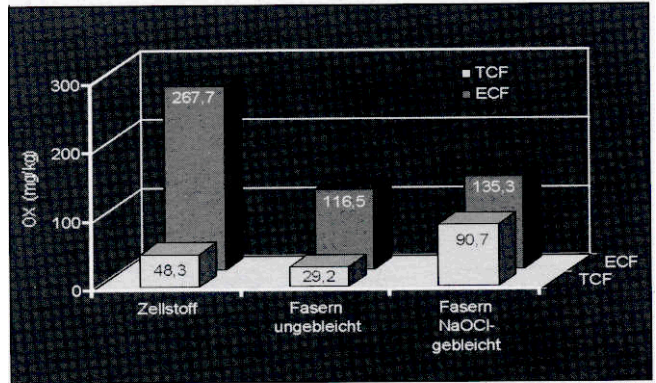


Bild 4

Nicht zuletzt ergab sich die Frage, ob die beiden untersuchten Zellstoffarten zu unterschiedlichen Faserqualitäten führen. Faserparameter und Verarbeitungseigenschaften sind in Bild 5

**Verarbeitungseigenschaften aus TCF/ECF-Zellstoffen hergestellten Viskosefasern**

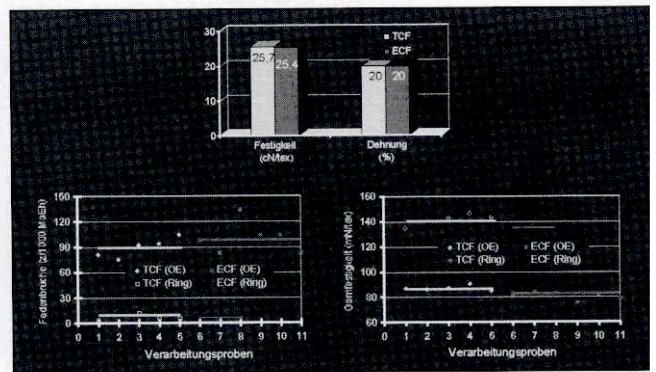


Bild 5

zusammengestellt. Grundsätzlich gibt es keine Unterschiede bei den Festigkeits- und Dehnungswerten. Bemerkenswert ist jedoch, daß während der Verarbeitung des TCF-Zellstoffes die Festigkeitswerte nur wenig schwankten und der Anteil an qualitativ geminderter Produktion deutlich geringer war als während verschiedener Perioden, in denen ECF-Zellstoff verarbeitet wurde. Positiv wirkte sich dabei der stabilere Spinnprozeß (geringere Verklebungsneigung, weniger Wickel an den Streckorganen) aus. Das insgesamt bessere Qualitätsergebnis wirkt sich auch auf das Verarbeitungsverhalten der Fasern aus. So war die OE-Verspinnung bei Fasern aus TCF-Zellstoff stabiler, mit weniger Fadenbrüchen/1000 MaEh durchführbar als bei Fasern aus ECF-Zellstoff und die Garntestigkeiten tendierten auch zu höheren Werten.

**3. Verarbeitungsergebnisse im ALCERU-Prozeß**

Da bei der direkten Auflösung der Cellulose in einem NMMO/Wassergemisch nur ein geringer Abbau stattfindet, setzen wir für diese Versuche Zellstoffe ein, die einen niedrigeren Durchschnittspolymerisationsgrad besaßen als die Zellstoffe, die wir bei den Arbeiten zum Viskoseprozeß benutzt hatten. Ansonsten entsprochen auch diese Zellstoffe den in Bild 1 gezeigten Parametern. Die Zellstoffe wurden gemahlen, ohne weitere Vorbehandlung in 60 %iger wässriger NMMO-Lösung angemischt und die Maische einem Discotherm Conti B6 der Fa. LIST, Arisdorf, Schweiz, zugeführt, in dem bei einer



Wasserverdampfung bis zum NMMO-Monohydrat bei entsprechenden Temperaturen und Vakuum die Maische kontinuierlich in eine hochviskose Spinnlösung umgewandelt wird (Bild 6).

**Discotherm B6 Conti**

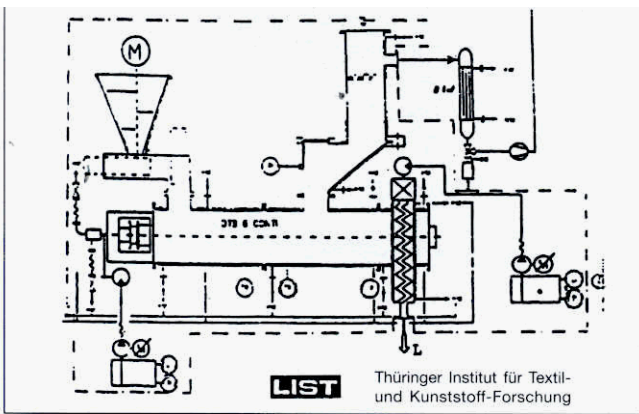


Bild 6

Einige Ergebnisse der Verarbeitung von TCF- bzw. ECF-Zellstoff zeigt Bild 7. Auffällig ist, daß beim ALCERU-Prozeß die Qualität

**Einsatz von TCF/ECF-Zellstoff im Alecru-Verfahren**

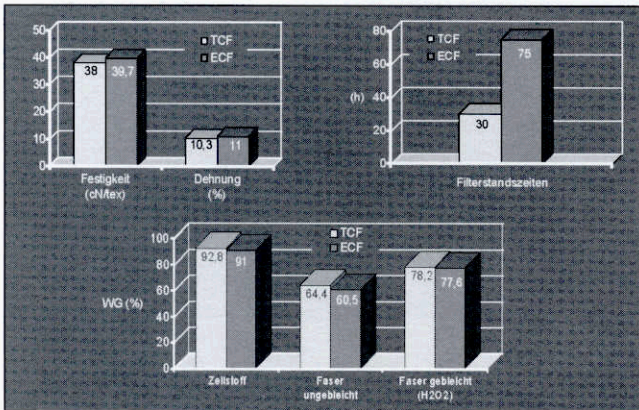


Bild 7

der Spinnlösung, ausgedrückt durch die Filterstandszeit, filtriert wurde in der kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage durch Sintermetallvliese, bei Einsatz von TCF-Zellstoff schlechter ist. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um die Ursachen zu ermitteln und Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität der Spinnlösung zu finden. Keine signifikanten Unterschiede zeigen dagegen die textilphysikalischen Werte der ersponnenen Fasern. Beim Weißgrad, bei dem bei den verarbeiteten Zellstoffmustern die Vorteile des TCF-Zellstoffes geringer waren als bei den für den Viskoseprozeß verfügbaren Mustern, fällt der höhere Weißgrad der ungebleichten Fasern aus TCF-Zellstoff auf. Eine anschließende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche führt zu einer Egalisierung des Wertenniveaus. Es erschien nun interessant, ob und wie es möglich ist, den Weißgrad der ungebleichten Faser zu verbessern, um einmal bessere Voraussetzungen für ein hohes Weißgradniveau der gebleichten Fasern zu erhalten und um zum anderen gegebenenfalls auf eine Bleiche verzichten zu können, was zu einer spürbaren Verringerung der Produktionskosten führen würde. Der wesentlichste Ansatzpunkt zur Verbesserung des Weißgrades der ungebleichten Faser sind wohl die bei der Lösungsherstellung entstehenden farbigen Zersetzungsprodukte des NMMO und der Cellulose. Nun hat es in der Vergangenheit eine Reihe von Arbeiten gegeben, die sich mit der Stabilisierung von NMMO und Cellulose beschäftigen. In einem Vortrag zum 1994er Symposium sprach FIRGO ausführlich dazu unter der

Fragestellung: Ist die NMMO-Technologie sicherheitstechnisch im kommerziellen Maßstab beherrschbar? [8]. Wir haben nun geprüft, welche Möglichkeiten bestehen, neben den sicherheitstechnischen Aspekten durch Stabilisierung die Verfärbung der Spinnlösung zu reduzieren und damit den Weißgrad der ersponnenen Faser zu verbessern. Gearbeitet haben wir dabei mit der Variante der alkalischen Stabilisierung, die hier in Schwarzta entwickelt wurde [9]. Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit der Stabilisierungswirkung von der Alkalität der eingesetzten NMMO-Lösung gefunden, wie Bild 8 zeigt.

**Einfluß der Alkalität des Lösungsmittels auf Prozeß- und Qualitätsparameter**

Zellstoff	NMMO	Spinnlösung	Spinnbad	Fasern			
	NaOH-Geh.	Verfärbung	Verfärbung	DP-Abbau	Festigkeit (tr.)	Dehnung (tr.)	Weißgrad
	[g/l]	[FS]	[Bz.Zahl]	(%)	[cN/tex]	(%)	(%)
TCF	1,24	5	900	4,7	39,1	12,2	66,1
ECF	0,68	5	900	7,4	38,0	11,7	69,8
TCF	0,25	3-4	870	3,3	40,0	11,2	55,0
ECF	0,17	2	814	6,4	39,7	11,1	60,5
TCF	0,17	3	565	4,7	38,0	10,3	64,4
TCF	0,05	2-3	471	4,2	37,0	10,5	67,8

Bild 8

Mit abnehmender Alkalität der NMMO-Lösung geht die Verfärbung der Spinnlösung zurück. Dies hat zur Folge, daß auch das Spinnbad, in das die gefärbten Zersetzungsprodukte übergehen, heller wird, gemessen wurde das über die Hazen-Zahl, und daß sich der Weißgrad der ungebleichten Faser deutlich verbessert. Dies gilt logischerweise für beide eingesetzte Zellstoffarten. Ein Vergleich von TCF- mit ECF-Zellstoff ergibt trotzdem Unterschiede. Ein NaOH-Gehalt von 0,17 g/l ergibt einen um 4 % besseren Weißgrad bei TCF-Zellstoff, der sich durch Absenken des NaOH-Gehaltes auf 0,05 g/l noch auf 68 % steigern läßt. Auffällig ist dabei, daß diese höheren Weißgradwerte erreicht werden, obwohl das Spinnbad stärker verfärbt war als bei der ECF-Zellstoffverarbeitung. Es wird interessant sein, diesen Zusammenhang weiter zu verfolgen. Wichtig war nun die Frage, wie man die Alkalität der NMMO-Lösung einstellt, denn wie zu sehen ist, führt eine NMMO-Lösung mit einem NaOH-Gehalt von 1,24 g/l wie er sich nach Durchlaufen des Anionenaustauschers ergibt zu sehr starken Verfärbungen. Wir fanden nun, daß es optimal ist, durch Zugabe von Ameisensäure die Alkalität einzustellen, womit die positiven Effekte auf die Verfärbung der Spinnlösung und des Spinnbades sowie auf den Weißgrad der Faser verbunden waren. Es soll dabei nochmals betont werden, daß keinerlei andere Stabilisatoren, wie z. B. Propylgallat, Oxalsäure oder was auch immer in der Literatur beschrieben wurde, zugegeben worden sind. Die Frage, ob und wie Natriumformiat oder andere Formiate selbst stabilisierend wirken, muß, auch unter dem Aspekt einer eventuellen Anreicherung bei einer Kreislauffahrtweise des NMMO untersucht werden. Die textilphysikalischen Werte der Fasern und der DP-Abbau lassen jedenfalls erkennen, daß mit der Zugabe der Ameisensäure der Stabilisierungseffekt durch Alkali nicht beeinflußt wird. Bisher hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die gewünschte Alkalität des NMMO durch Zugabe der entsprechenden Menge von Ameisensäure nach dem Ionenaustauscher aber vor dem Aufkonzentrieren durch eine Vakuumdestillation einzustellen. Damit kann auch eine Verfärbung des NMMO durch Zersetzungsprodukte beim Aufkonzentrieren minimiert und ein sehr sauberes Lösungsmittel in den Kreislauf zurückgeführt werden.

Mit TCF-Zellstoff wurden noch Versuchsreihen zum Einfluß der Spinnbadkonzentration und -temperatur sowie zum Einfluß der Spinn­geschwindigkeit auf die Fasereigenschaften durchgeführt. Aus Bild 9, in dem die Auswirkungen veränderter Spinnbad-

**Auswirkungen veränderter Spinnbadparameter auf Fasereigenschaften**

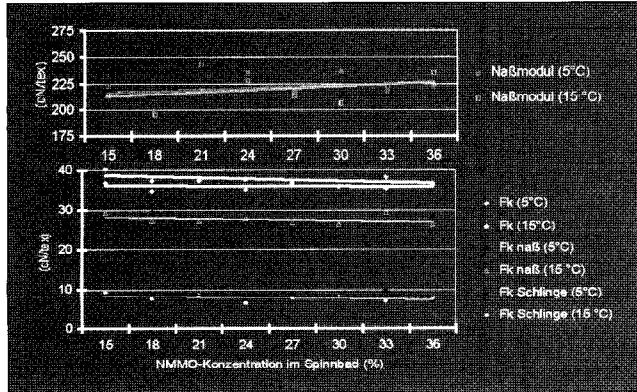


Bild 9

parameter auf die Fasereigenschaften dargestellt sind, geht hervor, daß die feinheitsbezogene Reißkraft, trocken und naß sowie die Schlingenreißkraftwerte von einer ansteigenden NMMO-Konzentration im Spinnbad nur wenig beeinflusst werden. Aus Gründen der Prozeßökonomie ist es schon interessant, daß auch mit 30 %iger wässriger NMMO-Lösung als Spinnbad noch 35-40 cN/tex, trocken und eine Schlingenreißkraft von 10 cN/tex erreicht werden können. Die Naßmodulwerte der Fasern steigen dagegen mit zunehmender NMMO-Konzentration an. Diese Zusammenhänge gelten für Spinnbadtemperaturen zwischen 5 und 15°C. Der Einfluß der Spinn­geschwindigkeit auf die Fasereigenschaften ergibt sich aus Bild 10 in der Weise,

**Einfluß der Spinn­geschwindigkeit auf Fasereigenschaften**

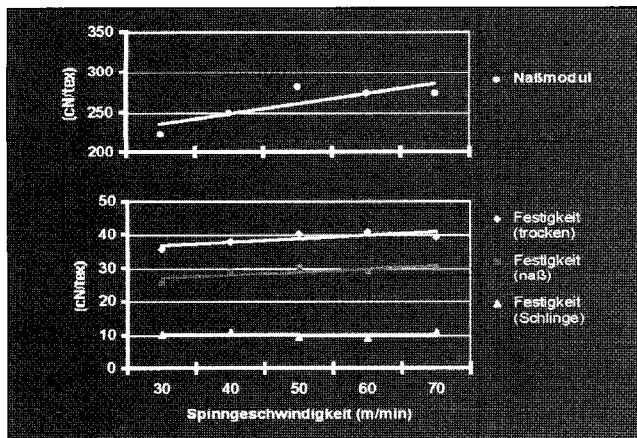


Bild 10

daß sich die Festigkeits- und Naßmodulwerte mit zunehmender Spinn­geschwindigkeit verbessern, während die Schlingenfestigkeitswerte unverändert bleiben. Betont werden muß dabei, daß mit der Erhöhung der Spinn­geschwindigkeit keine Zunahme der Verstreckung im Luftspalt verbunden ist, der Spinnverzug war bei allen Versuchen < 3. Das bedeutet aber, daß, um bei allen Spinn­geschwindigkeiten mit gleichem Spinnverzug zu arbeiten, mit zunehmenden Abzugsgeschwindigkeiten auch die Ausströmgeschwindigkeiten ansteigen müssen. Die damit verbundene stärkere Orientierung der Cellulosemoleküle im Düsenkanal führt dann zu dem erkennbaren Werteanstieg.

**Zusammenfassung**

**Eigenschaften von TCF-Zellstoff im Viskoseprozeß:**

- ▶ bessere Viskosequalität bei reduzierten CS<sub>2</sub>-Einsatz
- ▶ gutes Weißgradniveau der Faser, reduzierter Bleichmitteleinsatz möglich
- ▶ stabiler Spinnprozeß und bessere Verarbeitbarkeit der Fasern beim OE- und Ringspinnen
- ▶ sehr guter Weißgrad und niedriger OX-Gehalt der Faser, bei Anwendung chlorfreier Bleiche

**Eigenschaften von TCF-Zellstoff im ALCERU-Prozeß:**

- ▶ nicht so gute Spinnlösungsqualität gegenüber ECF-Zellstoff
- ▶ gleichwertiges hohes Niveau der textilphysikalischen Kennwerte
- ▶ besserer Weißgrad der Fasern

Bild 11

**4. Zusammenfassung**

Mit chlorfrei gebleichtem (TCF-)Zellstoff wurden Verarbeitungsversuche nach dem Viskoseverfahren und nach dem ALCERU-Prozeß, bei dem die Cellulose direkt in dem Lösungsmittel N-Methylmorpholin-N-oxid aufgelöst wird, durchgeführt. Bei dem Viskoseverfahren kann man feststellen, daß unter den Bedingungen der Schwarzaer Technologie TCF-Zellstoff gegenüber ECF-Zellstoff nicht nur völlig gleichwertig ist, sondern daß

- eine bessere Viskosequalität in Verbindung mit einem reduzierten CS<sub>2</sub>-Einsatz erreicht werden kann;
- ein gutes Weißgradniveau der Faser mit einem reduzierten Bleichmitteleinsatz möglich ist;
- ein stabiler Spinnprozeß zu einer besseren Verarbeitbarkeit der Fasern im OE- und Ringspinnprozeß führt;
- Fasern mit einem sehr niedrigen Organochlorgehalt hergestellt werden können, wenn auch in der Faserbleiche chlorfrei gearbeitet wird.

Die Verarbeitung von TCF-Zellstoff nach dem ALCERU-Prozeß verläuft unproblematisch. Festgestellt wurde, daß

- die Qualität der Spinnlösung, ausgedrückt durch die Filterstandzeit, nicht so gut war wie bei der Verarbeitung von ECF-Zellstoff;
- die textilphysikalischen Kennwerte der Fasern auf dem für den Prozeß typischen hohen Niveau liegen;
- der Weißgrad der ungebleichten Fasern deutlich besser ist als der von Fasern aus ECF-Zellstoff und durch Stabilisierungsmaßnahmen bei der Lösungsherstellung und Lösungsmittelaufarbeitung noch verbessert werden kann. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, bei der Bleiche unter schonenderen Bedingungen zu arbeiten oder einen höheren Weißgrad der gebleichten Faser zu erhalten.

Man kann also feststellen, daß TCF-Zellstoff für beide Verfahren vollwertig einsetzbar ist. Aus der Sicht des Verarbeiters muß natürlich darauf hingewiesen werden, daß eine hohe Konstanz der Zellstoffqualität, wie sie auch für ECF- oder konventionell gebleichte Zellstoffe gefordert wird, durch den Hersteller gesichert werden muß, damit diese positive Bewertung immer aufrechterhalten werden kann.

Die Arbeiten wurden durch das Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Technologie als AFO-Projekt finanziell gefördert.

Für diese Unterstützung möchten wir uns bedanken.

- [1] Treiber, E. Gegenwärtiger Stand und Zukunftstrend des Viskoseverfahrens und seines Rohstoffes  
4th Internat. Symposium on Man-Made Fibres, Kalinin 1986, USSR
- [2] Treiber, E. Trends in the viscose and dissolving pulp technology in Cellulose Sources & Exploitation - Ind. Utilization Biotechnol. Physiochem. Properties (Kennedy et. al., ed.), (1990) pp. 163-168
- [3] Mihalic, I., Peter, W., Fuhrmann, F.  
Eine neuartige Bleichsequenz und ihr Einfluß auf die Verarbeitbarkeit des resultierenden Zellstoffes im Viskosefaserprozeß  
5th Internat. Dissolving Pulps Conf. (Vienna), Papers, pp. 37-43 (October, 8.-10., 1980)
- [4] Schmidtbauer, J. Schadstofffreie Viskosefasern und ihre umweltfreundliche Herstellung

Vortrag, 8. Hofer Vliesstoffseminar, 10./11. 11. 1993, Hof, BRD

- [5] Fischer, K. et. al. Herstellung chlorfrei gebleichter Zellstoffe und deren Reaktivität  
Das Papier 46 (1992), 12, 703-709
- [6] Fischer, K., Lindig, H., Schmidt, I.  
Properties of chlorine-free bleached dissolving pulp  
Internat. Pulp Bleaching Conf., Posters  
Vancouver Canada, 13. 06. - 16. 06. 1994
- [7] Strunz, A.-M., Blechschmidt, J., Baumgarten, H. L.  
ergleichende Untersuchungen zum Mahlungverhalten von ECF- und TCF-gebleichten Zellstoffen  
Das Papier 50 (1996), 6, 310-319
- [8] Firgo, H., Eibl, M., Kalt, W., Meister, G.  
Kritische Fragen zur Zukunft der NMMO-Technologie  
Lenzinger Berichte 74 (1994), 9, 81-89
- [9] DD 218 104 (1983)

# DIE NASSSCHEUERBESTÄNDIGKEIT CELLULOSISCHER GEWEBE ALS AUSDRUCK DER FIBRILLIERNEIGUNG DER FASER

K.-P. Mieck, M. Nicolai, A. Nechwatal

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Rudolstadt, Deutschland

**Cellulosische Chemiefaserstoffe, hergestellt nach dem Lyocell-Prozeß, zeigen eine Fibrillierneigung, die sie für spezifische Oberflächeneffekte und Einsatzgebiete besonders geeignet erscheinen lassen, aber auch bestimmte Einsatzgebiete möglicherweise ausschließen. Diese spezifische Fibrillierung äußert sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Mechanik im örtlich begrenzten Abspalten von Fibrillen längs der Faserachse. Für Hersteller und Anwender ist es interessant, spiegelbildlich das Fibrillerverhalten der Faser im Flächengebilde**

**wider und wenn ja, wie muß damit umgegangen werden. Nachfolgend sollen Zusammenhänge zwischen dem Fibrillerverhalten der Faser, der Naß- und Trockenscheuerbeständigkeit sowie zur Vergrauung der Flächengebilde als Charakteristikum für das Gebrauchsverhalten dargelegt werden.**

**Basis bildeten Testgewebe aus Lyocell-, Modal- und Viskosefasern sowie Baumwolle mit Flächenmassen von 114 g/m<sup>2</sup> bei Fadendichten von 30/23 pro cm in Kette/Schuß und Garnfeinheiten von 20 tex.**

## Fibrillerverhalten der Faser

Das Eigenschaftsprofil der Lyocell-Fasern ist die Folge der sich beim Lösungsspinnprozeß ausbildenden besonderen Faserstruktur. Diese Faserstruktur ist relativ umfassend erforscht. Grundlegende Arbeiten hierzu sind z. B. in [1, 2, 3, 4] dargestellt. Danach weisen Lyocell-Fasern längere Kristallite mit wenig Verclustering der kristallinen Bereiche und besser orientierte amorphe Bereiche als Cellulosechemiespinnfasern aus Cellulosederivaten auf. Ihr Hohlraumssystem ist stark anisotrop und von langgestreckter Gestalt. Die hohe Kristallinität und Orientierung bewirken ein hohes Zugfestigkeits- und Modulniveau im trockenen und nassen Zustand.

Nicht zuletzt steht auch das im Vergleich zu herkömmlichen Cellulosechemiespinnfasern veränderte Fibrillerverhalten in ursächlichem Zusammenhang mit der Faserstruktur. Eine größere Kristallitlänge und -orientierung, ein geringerer amorpher Anteil, der aber höher orientiert ist, sind sicherlich notwendige aber nicht hinreichende Voraussetzungen für die Fibrillierung. Die von Lenz, Schurz und Wrentschur [5] diskutierte Clusterbildung ist u. E. ein Schlüssel zum Verständnis der Fibrillierneigung von nach dem Lyocell-Prozeß ersponnenen Fasern. Ob und inwieweit das Hohlraumssystem [6] das Fibrillerverhalten beeinflusst, ist nicht sicher.

Wie eigene Untersuchungen zeigten [7, 8], läßt sich das Fibrillerverhalten durch eine Naßscheuerung an der Faser nachweisen. Die Ermittlung der Naßscheueranzahl  $z_{nF}$  erfolgt, indem die Faser an einer mit einem Viskosefilamentgarnewebe bespannten rotierenden Hohlwelle beansprucht wird. Die Hohlwelle ist im Inneren mit einem flüssigkeitsabgebenden Medium gefüllt. Eine apparative Lösung für dieses Beanspruchungsprinzip wird kommerziell angeboten.<sup>1)</sup>

1) SMK Präzisionsmechanik Gera GmbH, Keplerstraße 14, 07549 Gera

Nach der in [8] abgeleiteten Beziehung

$$FG = \ln \frac{1200}{z_{nF}} \quad (1)$$

läßt sich aus der Naßscheueranzahl  $z_{nF}$  unter Annahme einer Grenznaßscheueranzahl von 1200, bei der die Fibrillierung für das Praxisverhalten als unbedenklich eingeschätzt wird, ein Fi-

brillierungsgrad FG berechnen. Bild 1 zeigt die Abhängigkeit des Fibrillierungsgrades FG von der Naßscheueranzahl  $z_{nF}$  nach der Beziehung (1) sowie die Bereiche für die verschiedenen Cellulosechemiespinnfasern.

Fibrillierungsgrad = f (Naßscheueranzahl)

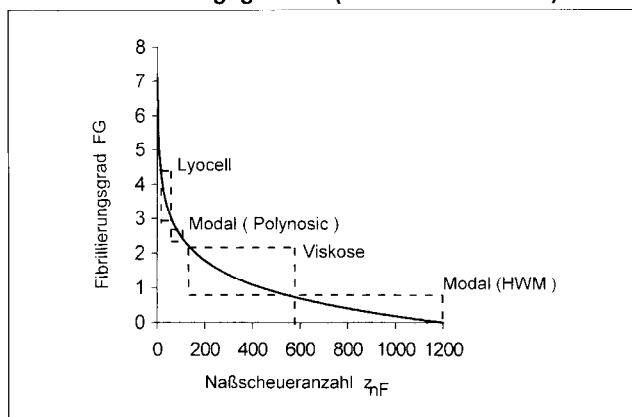


Bild 1

## Naßscheuerbeständigkeit der Flächengebilde

Neben dem Fibrillerverhalten der Faser ist maßgebend für den Einsatz, wie wirkt sich diese im Flächengebilde aus? Eine erste Einschätzung ist über die Ermittlung des Scheuerverhaltens der Flächengebilde möglich.

Bei der Auswahl der zahlreichen Flächengebildescheuerprüfverfahren haben wir uns für das nach Martindale [9] entschieden.

Geräte nach diesem Prinzip werden heute vielfach eingesetzt, sind genormt und kommerziell erhältlich. Bei Geräten nach diesem Verfahren ergeben sich durch eine sinnvolle Bewegung der Probe beim Scheuern sog. Lissajous-Figuren, die einen gleichmäßigen Scheuereffekt garantieren. Die Scheuerversuche werden nach DIN 53863 T3/T4 bis zur Lochbildung durchgeführt. Zur Ermittlung der Naßscheuerbeständigkeit werden Prüfling und Standardscheuergewebe über die Schaumstoff-Probenunterlage naß gehalten.

Zunächst galt es nachzuweisen, ob sich die an der Faser ermittelten Fibrillierwerte auch im Flächengebilde widerspiegeln. In Bild 2 ist gezeigt, daß die Fasernaßscheueranzahl deutlich mit der Gewebenaßscheueranzahl korreliert. Dabei ist es offenbar so,



daß die einzelnen Cellulosechemiespinnfasern bei der Korrelation getrennt betrachtet werden müssen. Ursache hierfür sind die Auswirkungen der Strukturunterschiede zwischen Lyocell- und den anderen Cellulosechemiespinnfasern bei Vernetzungsreaktionen. Grundsätzlich kann damit festgestellt werden, daß mit der Erhöhung der Fasernaßscheueranzahl bzw. der Abnahme des Faserfibrilliergrades auch eine Erhöhung der Gewebenaßscheueranzahl verbunden ist. Diese ist neben der Cellulosefasergattung natürlich abhängig von der Flächengebildekonstruktion, der Garnfeinheit und -drehung, um nur einige weitere wesentliche Faktoren zu nennen. Dabei ist, wie die allgemeine Beziehung zu diesem Zusammenhang zeigt, diese nichtlinear.

**Korrelation Faser- und Gewebenaßscheuerzahl**

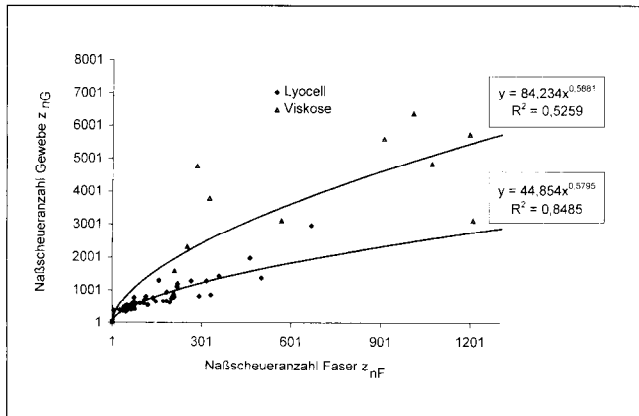


Bild 2

**Naß- und Trockenscheuerbeständigkeit**

Bei den Untersuchungen zur Beeinflussung des Fibrilliergrades der Faser hatten wir festgestellt [7], daß der Reduzierung des Fibrilliergrades durch Vernetzung eine Grenze gesetzt ist. Mit der Verringerung des Fibrilliergrades reduzierte sich gleichermaßen die Schlingenfestigkeit. Die Schlingenfestigkeit als ein Maß für Zug- und Biegebeanspruchungen, die bei Verarbeitung und im Gebrauch immer auftreten, sollte nicht wesentlich abgesenkt werden.

Gibt es nun ähnliche Begrenzungen für die Erhöhung der Gewebenaßscheueranzahl? Geht man von der praktischen Beanspruchung eines Flächengebildes aus, so treten sicher

- im trockenen Zustand beim Tragen Scheuerungen Fläche gegen Fläche und andererseits
- im nassen Zustand beim Waschprozeß, so es sich um Waschartikel handelt, Scheuerungen Fläche gegen Fläche und Fläche gegen Metall auf.

Damit ist offenbar für das praktische Gebrauchsverhalten von Flächengebilden aus Lyocell-Fasern der Zusammenhang zwischen der Scheuerung im trockenen und nassen Zustand von besonderer Bedeutung. Aus der Praxis der Hochveredlung ist bekannt, daß beispielsweise mit der Einlagerung von Kunstharzen eine Reduzierung der Festigkeit und auch der Trockenscheuerbeständigkeit einhergeht.

Diese hinlänglich bekannte Erscheinung trifft auch für Flächengebilde aus Lyocell-Fasern zu. Andererseits bewirken Vernetzungsreaktionen die Erhöhung der Naßscheuerbeständigkeit. In Bild 3 ist gezeigt, daß zwischen Trocken- und Naßscheuerbeständigkeit ein signifikanter Zusammenhang besteht. Die Zunahme der Trockenscheuerbeständigkeit ist mit

einer Abnahme der Naßscheuerbeständigkeit verknüpft, soweit bei diesen Prozessen Vernetzungsreaktionen die Ursache der Veränderungen sind. Sucht man nach einem Optimum für diese Parameter, muß ein weiterer, für das Gebrauchsverhalten bestimmender Faktor, die Vergrauung, einbezogen werden.

**Korrelation Naß- und Trockenscheueranzahl von Lyocell-Geweben**

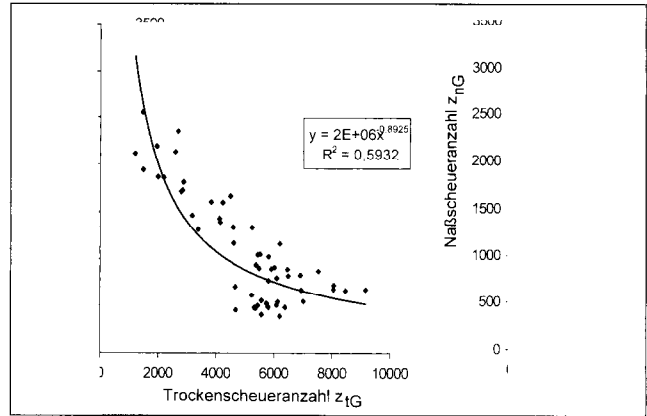


Bild 3

**Vergrauung**

Zur Ermittlung der Vergrauung, sei es nach Beanspruchungen durch Strang- bzw. Waschbehandlungen, dienen die Remissionskurven der Oberflächen über dem sichtbaren Spektralbereich von 400 - 700 nm. Der aus dem Remissionsgrad R bei der Wellenlänge größter Absorption erchenbare K/S-Wert nach Kubelka und Munk

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2 R} \tag{2}$$

kennzeichnet die optischen Eigenschaften aus Lichtabsorption K und Lichtstreuung S. Die Vergrauung VGR ergibt sich dann aus dem K/S-Wert des Ausgangsgewebes  $K/S_A$  und dem des behandelten Gewebes  $K/S_W$  zu

$$VGR = (1 - \frac{K/S_W}{K/S_A}) \cdot 100 \% \tag{3}$$

Bereits nach einer geringen Anzahl von Wäschen beispielsweise nach DIN EN 26330 - Normalwaschgang bei 40 °C - wurde bei Geweben aus Lyocell-Fasern ein „Vergrauen“ der Oberfläche festgestellt. Diese Erscheinung ist nicht mit dem Vergrauen, welches durch das Wiederaufziehen von vorher gelöstem Schmutz, Farbstoffpartikeln oder Faserstaub auf die Textiloberfläche entsteht, zu verwechseln. Es müssen als Ursache Fibrilliererscheinungen angenommen werden, die durch das Zusammenwirken von Waschflotte und Scheuerbeanspruchung sowohl durch die rotierende Waschtrommel wie auch durch gegenseitiges Scheuern der Textilien untereinander ausgelöst werden. Die dabei abgespaltenen Fibrillen bewirken eine Vergrößerung der Faseroberfläche. Die damit verbundene höhere Streuung des auf die Gewebeoberfläche auffallenden Lichtes führt letztlich zu der subjektiv wahrnehmbaren Erscheinung des Vergrausens.

Als Maß für die Vernachlässigbarkeit der Vergrauung nach 21 Wäschen kann man die von Viskose-, Modal- und Baumwollgeweben heranziehen, die bei  $V_{GR} \leq 3 \%$  liegen.



Stellt man unter diesem Aspekt die Vergrauung und die die Fibrillierung charakterisierende Naßscheuerbeständigkeit gegenüber, erhält man die Darstellung in Bild 4.

**Fibrillierungsgrad = f (Naßscheueranzahl)**

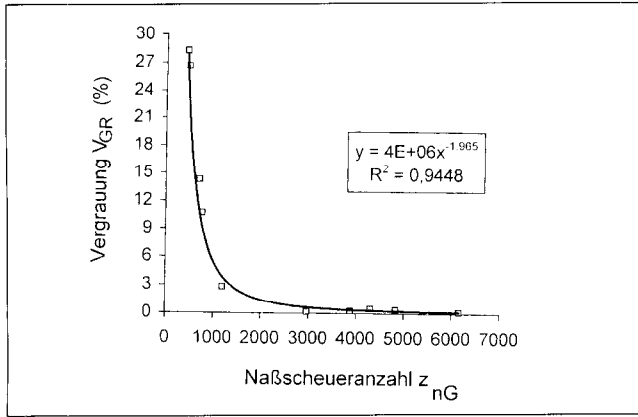


Bild 4

Aus dieser Abhängigkeit ist erkennbar, daß die Veränderung der Naßscheuerbeständigkeit der Gewebe im Bereich bis zu  $z_{nG} \leq 1200$  kaum eine wesentliche Reduzierung der Vergrauung bewirkt. Im hier betrachteten Fall müßte damit mindestens eine Naßscheuerbeständigkeit  $\geq 1200$  nachgewiesen werden, um die Vergrauung in einem akzeptablen Bereich zu halten.

Geht man von den ermittelten Beziehungen

- für die Naßscheueranzahl des Gewebes zu der Naßscheueranzahl der Faser nach Bild 2 und der
- für die Vergrauung zu der Naßscheueranzahl des Gewebes nach Bild 4 aus, so läßt sich für die Vergrauung als Funktion der Fasernaßscheueranzahl eine zugeschnittene Größenvergleichung der Form

$$V_{GR} = \frac{2271}{z_{nF} 1,1387} \quad (\%) \quad (4)$$

finden.

Anders ausgedrückt, die Vergrauung hängt umgekehrt proportional von der Fibrillierung (Naßscheuerbeständigkeit) der Faser ab. Damit konnte zunächst die prinzipielle Richtigkeit der angenommenen Zusammenhänge zwischen der Fibrillierung der Faser, der Naßscheuerbeständigkeit und Vergrauung der Gewebe nachgewiesen werden. Entsprechend dem mathematisch statistischen Charakter der Beziehungen sind bei weitergehenden Betrachtungen die hierfür geltenden Voraussetzungen zu berücksichtigen. Sie gelten nur für die hier gewählten Versuchsbedingungen und das untersuchte Versuchsmaterial.

Um eine sichtbare Vergrauung zu vermeiden, ergibt sich nach (4) eine Fasernaßscheueranzahl von  $z_{nF} = 337$  bzw. ein Fibrillierungsgrad von  $FG = 1,27$ . Diese Werte liegen im Bereich normaler Viskosestapelfasern. Den Grenzwert für die Trockenscheueranzahl erhält man durch Verknüpfung der Beziehung nach Bild 3 und des Grenzwertes für die Gewebenaßscheueranzahl von  $z_{nG} = 1308$  für  $z_{nF} = 337$  (nach Bild 2). Für die hier gewählten Bedingungen ergibt sich ein Wert von  $z_{tG} = 3697$ , der oberhalb des Bereiches unausgerüsteter Baumwollgewebe liegt.

Die Beziehungen spiegeln damit den ursächlichen Zusammenhang zwischen Fibrillierung, Naßscheuerbeständigkeit und Vergrauung auch in den errechenbaren Werten wider.

**Naßscheuerbeständigkeit und ihre Beeinflussungsmöglichkeiten**

Unter Beachtung der abgeleiteten allgemeinen Zusammenhänge sollen nachfolgend Grenzen und Möglichkeiten der Beeinflussung der Naßscheuerbeständigkeit anhand praktischer Beispiele betrachtet werden.

Versuche an der Faser hatten gezeigt, daß eine wesentliche Beeinflussung der Fibrillierung nur über Vernetzungsreaktionen gegeben ist.

Hochveredlung und Reaktivfärbung und ihre Kombination im Bereich der Nachbehandlung sind die beiden Möglichkeiten, um die durch die Fibrillierung auftretende Vergrauung der Flächengebilde zu steuern. Hochveredlung wird in der Textilindustrie seit Jahrzehnten durchgeführt. Entsprechend hoch ist die Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen. Grundlegende Ausführungen hierzu sind in [10, 11, 12] enthalten.

Haupteinflußgrößen bei der Hochveredlung sind

- das Vernetzungsmittel und seine Konzentration und
- der Faserquellzustand, d. h. die Behandlung im trockenen, feuchten oder nassen Zustand der Fläche.

Beispielsweise nimmt die Naßscheuerung in der Reihenfolge - formaldehydfreies Reactant - Eigenvernetzer - formaldehydarmes Reactant mit zunehmender Vernetzerkonzentration zu (Bild 5).

**Naßscheueranzahl von Lyocell-Geweben in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration**

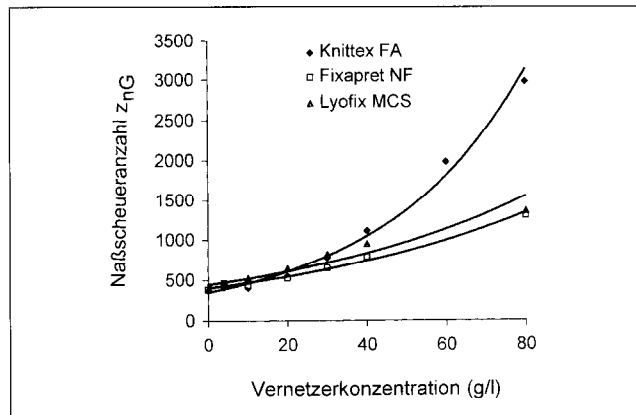


Bild 5

Die Unterschiede sind sicher darauf zurückzuführen, daß vom formaldehydarmen Produkt mehr kovalente Bindungen zu den Celluloseketten als vom formaldehydfreien Reactant ausgehen. Der Eigenvernetzer bildet vorrangig Wasserstoff-Brücken zur Cellulose.

Der Einfluß des Quellzustandes während des Vernetzens auf die Fibrillierung läßt sich am besten durch die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Naß- und Trockenscheuerung darstellen (Bild 6). Zunächst ist festzustellen, in dem Maße, wie die Naßscheueranzahl in Abhängigkeit vom Quellzustand und der Vernetzerkonzentration steigt, sinkt deren Trockenscheuer-

beständigkeit, eine Bestätigung der erläuterten allgemeinen Zusammenhänge.

### Naß- und Trockenscheueranzahl von Lyocell-Geweben bei verschiedenen Vernetzungsverfahren

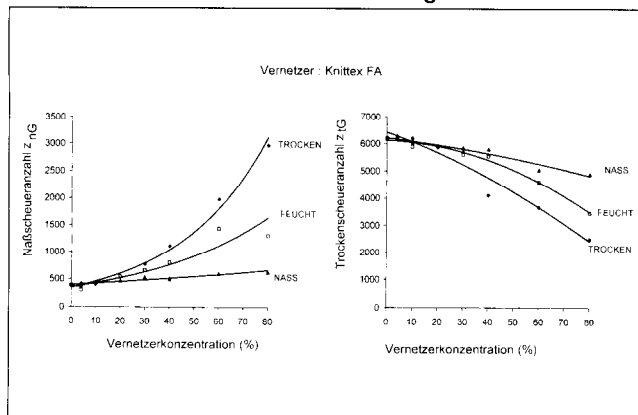


Bild 6

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Vernetzungsverfahren sind deutlich erkennbar. Sie sind auf das Quellungsstadium zurückzuführen, in dem sich die Faser während der Vernetzung befindet.

Bei der Trockenvernetzung erfolgt die Umsetzung der Cellulose mit den Vernetzern während des Trocknens/Kondensierens in den schrumpfenden Bereichen zwischen den Fibrillen. Die sich ausbildenden Vernetzerbrücken in diesen Bereichen führen zu einer Fixierung der Faserstruktur und bewahrt die angrenzenden durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Bereiche vor eindringendem Wasser.

Bei der Feucht- und Naßvernetzung liegt ein anderer Mechanismus vor. Die gequollenen oder teilgequollenen Fasern weisen ein zum größten Teil gespaltenes Wasserstoffbrückennetzwerk auf. Der Abstand von Elementarfibrille zu Elementarfibrille ist größer und kann deshalb meist nicht unmittelbar von dem Vernetzer überbrückt werden. Die Vernetzungen finden nur zwischen überwechselnden Kettenmolekülen und an der Peripherie der Fibrillen statt. Die Zugänglichkeit für Wasser bleibt weitgehend erhalten.

Neben Vernetzerkonzentration und -verfahren haben das Katalysatorsystem sowie die Kondensationsbedingungen eine große Bedeutung. Prinzipiell erhöht sich der Vernetzungseffekt mit hoher Katalysatorkonzentration. Aber auch hier ist immer der Zusammenhang zur Trockenscheuerbeständigkeit zu beachten.

Will man die Wirkung reaktiver Farbstoffe für die Reduzierung der Fibrillierneigung ausnutzen, so hängt es wesentlich von der Art und der Anzahl der reaktiven Gruppen ab, ob ein Effekt erzielt wird oder nicht. Grundsätzlich nimmt die Naßscheuerbeständigkeit in der Reihenfolge monofunktionaler-bifunktionaler-trifunktionaler reaktiver Farbstoffe zu. Die Farbstoffe müssen als eine notwendige Voraussetzung bi- oder polyfunktionellen Charakter haben. Nur dadurch kann es zu einer Quervernetzung zwischen benachbarten Celluloseketten kommen.

Die bei den Versuchen verwendeten polyfunktionellen Reaktivfarbstoffe verändern die Naßscheueranzahl offensichtlich in unterschiedlichem Maße. Polyfunktionalität allein reicht also für eine Vernetzung nicht aus, notwendig ist auch eine geeignete Stereochemie des Farbstoffmoleküls. Neben den Färbebedingungen und der Art der reaktiven Gruppen muß man berücksichtigen, wo sich die reaktiven Zentren innerhalb des Moleküls befinden. Eine wichtige Rolle dürften auch der Chromophor

spielen - sowohl hinsichtlich seiner Größe als auch seiner inneren Beweglichkeit.

Das Färben mit polyfunktionellen reaktiven Farbstoffen wie auch das Ausrüsten mit Vernetzern ergeben Brückenbindungen, die zu einer Reduzierung der Fibrillierneigung von Lyocell-Geweben führen. Hinsichtlich der resultierenden Effekte bestehen jedoch Unterschiede. Während bei der Vernetzung mit reaktiven Farbstoffen bei den Flächegebilden eine Naßscheueranzahl  $\leq 1000$  erreicht wird, liegen diese bei Vernetzern der Hochveredlung bis zu 2500. Entsprechend Bild 3 und der allgemeinen Beziehung für die Naßscheueranzahl = f(Trockenscheueranzahl) ergibt sich damit für die Vernetzung mit reaktiven Farbstoffen auch eine geringere Beeinflussung der Trockenscheuerbeständigkeit als mit Vernetzern der Hochveredlung. Eine Erklärung hierfür liefern die Vorstellungen über den Einfluß verschiedener Zustände der Cellulosefaser auf die Vernetzungseffekte.

Um die durch Vernetzung mit Hochveredlungssubstanzen auf Lyocell-Gewebe eintretenden Effekte besser bewerten zu können, wurden unter identischen Bedingungen die Vergleichsgewebe aus Modal, Viskose und Baumwolle ausgerüstet. Die Bilder 7 und 8 zeigen Naß- und Trockenscheuerverhalten in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration. Bei allen 4 Geweben ist die Gegenläufigkeit von Naß- und Trockenscheuerverhalten erkennbar. Die Größenordnungen sind jedoch bei jedem Cellulosetyp anders. Modal- und Viskosefasergewebe besitzen einen steilen Anstieg der Naßscheuerung, bei Baumwoll- und Lyocell-Gewebe sind die Kurvenverläufe wesentlich flacher. Erst ab Vernetzerkonzentrationen von 60 g/l nähert sich das Naßscheuerverhalten des Lyocell-Gewebes dem der Baumwolle.

### Naßscheueranzahl verschiedener Cellulosegewebe in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration

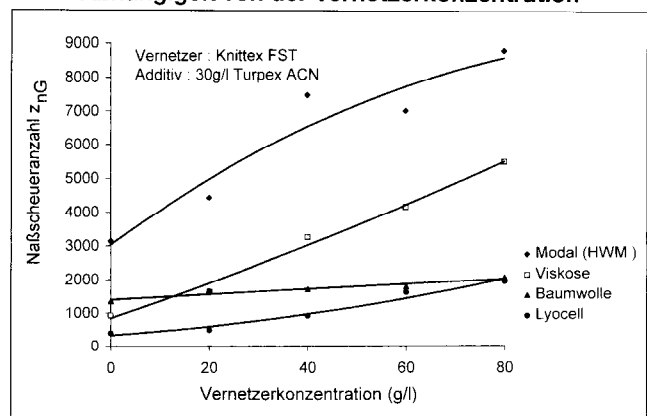


Bild 7

### Trockenscheueranzahl verschiedener Cellulosegewebe in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration

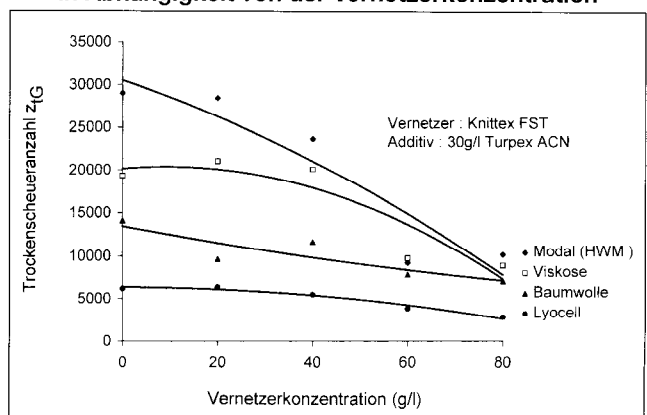


Bild 8

Wir hatten bereits darauf hingewiesen, daß ein wesentlicher Faktor des Gebrauchsverhaltens die Vergrauung ist. Während diese bei den Vergleichsgeweben aus Viskose, Modal und Baumwolle kaum zu Beanstandungen führt, muß die Veredlung von Lyocell-Geweben diesem Aspekt Rechnung tragen. In einem Praxisversuch wurde der Einfluß unterschiedlicher Veredlungsmöglichkeiten auf die Vergrauung untersucht.

Bild 9 zeigt zunächst, daß bei Färbung mit einem trifunktionellen Reaktivfarbstoff gegenüber einem Direktfarbstoff die Vergrauung reduziert werden kann. Jedoch wird auch bei Anwendung eines trifunktionellen Reaktivfarbstoffes nicht der Grenzwert von VGR < 3 % erreicht. Voraussetzung um die durch die Fibrillierung entstehende Vergrauung zu verhindern, ist eine Hochveredlung wie in den Varianten B und D dargestellt. Ob bei Anwendung polyfunktioneller Reaktivfarbstoffe bei der Hochveredlung die Vernetzermenge reduziert werden kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

#### Vergrauung von Lyocell-Geweben in Abhängigkeit von der Anzahl Wäschen

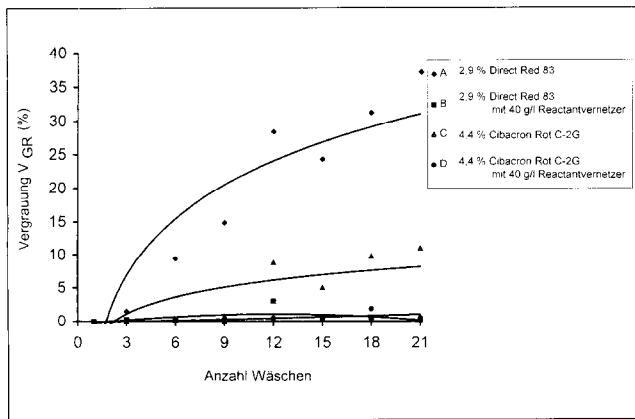


Bild 9

#### Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß sich das Fibrillerverhalten der Faser eindeutig im Flächengebilde als Vergrauung bei Strang- und Waschbehandlungen widerspiegelt. Aus korrelativen Betrachtungen konnten allgemeine Beziehungen und hieraus ein Grenzwert für den Fibrilliergrad abgeleitet werden, unterhalb dessen die Vergrauung nicht störend in Erscheinung tritt.

Hochveredlung und Reaktivfärbung und ihre Kombination im Bereich der Nachbehandlung mit den dabei erzielbaren Vernetzungsreaktionen sind z. Z. die beiden Möglichkeiten, um

die auftretende Vergrauung der Flächengebilde zu steuern. Wesentlich ist, daß bei diesen Prozessen der gegenläufige Zusammenhang zwischen Naß- und Trockenscheuerbeständigkeit immer beachtet werden muß. Eine alleinige Vernetzung mit polyfunktionellen Reaktivfarbstoffen reduziert zwar die Fibrillierung der Flächengebilde, ist aber nicht ausreichend, um die Vergrauung zu beseitigen.

#### Literatur:

- [1] Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.  
Acta Polymer 43 (1992), 307 - 312
- [2] Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.  
Colloid Polymer Science 271 (1993), 460 - 468
- [3] Lenz, J.; Schurz, J.; Eichinger, D.  
Lenzinger Berichte 74 (1994), 19 - 25
- [4] Purz, H.-J.; Graf, H.; Fink, H.-P.  
Das Papier 49 (1995), 714 - 730
- [5] Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.  
I off Applied Polymer Science, Vol. 35 (1988) 5, 1987 - 2000
- [6] Schurz, J.  
Lenzinger Berichte 74 (1994) 37 - 40
- [7] Mieck, K.-P.; Langner, H.; Nechwatal, A.  
Melliand Textilberichte 74 (1993) 945 - 956
- [8] Mieck, K.-P.; Nicolai, M.; Nechwatal, A.  
Chemical Fibres International 45 (1995), 44 - 46
- [9] Martindale, J. G.  
J. of the Textile Institute (1942) Sept., T 151 - T 158
- [10] Enders, H.; Pusch, G.  
Melliand Textilber. 43 (1962) 746 - 751; 857 - 861; 979 - 983, 1083 - 1088
- [11] Dolmetsch, H.; Bredereck, K.  
Melliand Textilber. 48 (1967) 561 - 570, 699 - 707
- [12] Petersen, H.  
Textilveredlung 2 (1967) 744 - 757  
3 (1968) 160 - 179, 353 - 373  
5 (1970) 437 - 453, 570 - 588

# DIE STRANGVEREDLUNG VON LYOCELL - AKTUELLER STAND DER PRAXIS

R. Breier, Textilchemie Dr. Petry GmbH, Deutschland

**Die neue Fasergattung Lyocell gewinnt zunehmend an Bedeutung. Durch den Bau weiterer Faserwerke wird die Produktionskapazität von heute ca. 60.000 t/a bis zur Jahrtausendwende auf weit über 100.000 t/a ansteigen. Als fibrillierende Faser eignet sich Lyocell in nahezu idealer Weise zur Erzeugung modischer Oberflächeneffekte.**

**Für den Veredler ist die Beherrschung dieser Fibrillations-tendenz oft mit Schwierigkeiten verbunden. Der folgende Überblick über den aktuellen Stand der Veredlungstechnik für Lyocell soll Möglichkeiten zeigen, wie die Chancen dieser neuen Fasergattung genutzt werden können.**

## 1. Lyocell - eine neue Fasergattung

Die Lyocellfaser erfährt eine ständig wachsende Verbreitung. Immer mehr Betriebe beschäftigen sich mit der Veredlung dieser neuen Faser. Die Gründe der Lyocell-Erfolgsstory liegen im einzigartigen Eigenschaftsprofil dieser neuen Fasergattung.

Kernstück der Lyocellherstellung ist das sogenannte NMMO-Verfahren. NMMO steht für N-Methylmorpholinoxid, einem cyclischen Aminoxid, in dem sich Cellulose sehr gut löst. Mit Hilfe des NMMO-Verfahrens ist es möglich, in wenigen Teilschritten aus Holzzellstoff eine neue cellulose Faser herzustellen, die den bisherigen Cellulose regeneratfasern in vieler Hinsicht überlegen ist. Diese neue, nicht derivatisierte, sondern lösungsmittelgesponnene Faser trägt die Gattungsbezeichnung Lyocell, das Faserkurzzeichen nach BISFA-Definition ist CLY.

Das bestehend einfache und doch revolutionär neue Herstellverfahren löst jene Probleme des Abwassers und der Luftemissionen, die bei den herkömmlichen Verfahren zur Gewinnung der klassischen Regeneratfasern (Viskose, Modal, Cupro) für die Umwelt entstehen.

Die neue Faser ist nicht nur aus ökologischer Sicht interessant, Lyocell setzt auch neue Akzente hinsichtlich der Qualität. Als wesentliche Unterschiede zu herkömmlicher Viskose sind dabei zu nennen:

- deutlich höhere Trocken- und vor allem Naßreißfestigkeit
- geringerer Schrumpf
- völlig neuartige Griffeigenschaften
- hohe Orientierung, hoher Anteil kristalliner Faserbereiche, hoher Fibrillierungsgrad

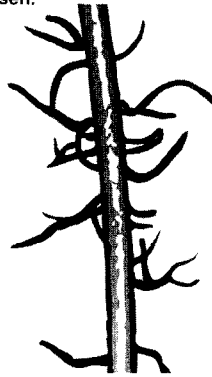
## 2. Fibrillierung

Unterschiede im Herstellverfahren der verschiedenen Cellulose regeneratfasern bedingen einen unterschiedlichen morphologischen Aufbau der daraus resultierenden Faser.

Je nach Art des Verfahrens erhält man ein bestimmtes Verhältnis aus kristallinen und amorphen Bereichen im Fasergefüge. Bei normaler Viskose beträgt die Kristallinität in Faserlängsrichtung etwa 60 - 70 %. Die neue Lyocellfaser weist dagegen einen Kristallinitätsgrad von bis zu 90 % auf. Je höher der Anteil an kristallinen Bereichen in Faserlängsrichtung, desto höher ist die Festigkeit, aber auch die Sprödigkeit und damit die Neigung zur Fibrillierung (Abb.1). Der faserspezifische Fibrillierungsgrad sowie dessen Steuerung und Manipulation durch kontrollierte Mechanik beim Färben und Veredeln ist der Schlüssel für die Erzielung verschiedenster Griff-Optik-Effekte.

Die Variationsmöglichkeiten reichen von der Verhinderung jeglicher Bildung von Fibrillen, woraus sich klassische Stoffe erge-

Aerodynamische Färbesysteme haben sich bei der Veredlung von fibrillierenden Fasern als vorteilhaft erwiesen.



Beispiele für geeignete Maschinen:

* THEN	Airflow AFS
* THIES	Luft-Roto
* ICBT	Alizee
* KRANTZ	Aero-Dye
* HENRIKSEN	Air-Jet
* ATYC	Airtint
* HISAKA	Air-Jet

Abb. 1

ben, bis zur Anwendung weiterer Verarbeitungsschritte, wie z.B. Enzym- und/oder Tumblerbehandlungen, woraus dann superweiche, voluminöse Pfirsichhautgriffeffekte resultieren.

Abbildung 2 zeigt in einer Übersicht die wesentlichen Unterschiede der wichtigsten Cellulose regeneratfasern im Vergleich zur Baumwolle.

- Cellulosefasern neigen generell zum Fibrillieren.
- Am geringsten ist die Tendenz bei Modal und Viskosefasern ausgeprägt.

### Eigenschaften celluloseischer Fasern

	Baumwolle	Lyocell	Modal		Viskose	Cupro
			Polynosic	HWM		
Faserkurzzeichen (BISFA)		CLY	CMD	CMD	CV	CUP
Fibrillierungsgrad (0=minimal/6=maximal)	2	4 - 6	3	1	1	2 - 3
Reißfestigkeit (cN / tex)						
Trocken	22	42	38	35	22	20
Naß	28	38	30	20	12	10
Ratio (N.T)	~ 1,25	~ 0,85	~ 0,70	~ 0,60	0,55	0,50
Wasserrückhaltevermögen in %	50	65	55 - 70	75	90 - 100	100 - 120
Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (DP)	1600 - 2000 (gebleicht)	~ 600	~ 500	~ 400	~ 300	~ 500

Abb. 2

- Cupro zeigt eine moderate Fibrillierungsneigung. Als Nachteil sind die geringe Naßfestigkeit sowie das ökologisch nicht mehr zeitgemäße Herstellverfahren zu nennen.
- Polynosic weist ähnlich wie Modal ein höheres Naßmodul als Viskose auf. Polynosic ist aber spröder als die klassische Modalfaser und hat damit eine höhere Fibrillierungsneigung. Man könnte Polynosic daher grob gesagt als „fibrillierende Modalfaser“ bezeichnen. Der Nachteil ist auch bei dieser Faser das umweltbelastende Herstellverfahren.
- Das interessanteste Eigenschaftsprofil zeigt die Lyocellfaser. Hohe Naß- und Trockenfestigkeit, variable Gestaltungsmöglichkeit durch hohe Fibrillierungsgrade, neue unvergleichliche Griffeseigenschaften und ein ökologisch vertretbares Herstellverfahren sind die Hauptgründe für die zunehmende Verbreitung dieser neuen Fasergattung.

Lyocell zeigt in Wasser eine starke Faserquellung und damit eine hohe Naßstarre. In Verbindung mit Mechanik resultiert an der Faseroberfläche ein partielles Abplatzen von Fibrillensträngen. Bei dieser Fibrillation ist zwischen lang- stapeliger, ungleichmäßiger Primär- oder Makrofibrillierung und kurzer, gleichmäßiger Sekundär- oder Mikro fibrillierung zu unterscheiden.

Bei der Naßveredlung von Lyocell-Stückware tritt als Nebeneffekt zunächst sehr schnell eine grobe Primärfibrillierung auf, welche die Ware völlig verspleißt und verlust aussehen läßt. Das Herausarbeiten dieser Primärfibrillation ist ein entscheidender Schritt auf dem Veredlungsweg von Lyocell. Nicht hinreichend ausfibrillierte Ware kann in späteren Naßbehandlungen, wie z. B. auch der Haushaltswäsche, nachfibrillieren und zu Beanstandungen führen.

### 3. Kontrollierte Mechanik

Hohe Fibrillierungsgrade bedeuten einerseits die rasche Erzielung von interessanten Griff-Optik-Effekten, andererseits jedoch eine schwierige Beherrschung der Färb- und Veredlungsvorgänge. Dies gilt insbesondere in der Strangveredlung und im Garmentwash, wo die Fixierung von Falten im naßstarken Zustand mitunter erhebliche Probleme aufwirft. Je höher der Fibrillierungsgrad, desto größer wird die Gefahr einer lokalen Überfibrillierung, also das Auftreten von Schleif- und Scheuerstellen.

Neben dem faserspezifischen Fibrillierungsgrad gibt es noch weitere Parameter, die die Fibrillierungstendenz einer Stückware beeinflussen. Eine Auswahl der wichtigsten Einflußfaktoren zeigt Abbildung 3.

Kontrollierte Mechanik, d.h. die Abstimmung von Wareneinstellung, Hilfsmiteileinsatz, Maschinentyp und Veredlungsroute auf das angestrebte Ausrüstziel sind die Grundvoraussetzungen für gute und reproduzierbare Ergebnisse.

Maschinenseitig haben sich in der Strangveredlung die neuen aerodynamischen Systeme eindeutig als vorteilhaft erwiesen. Die gute Warenverlegung und der schonende Warentransport ermöglichen eine gleichmäßige Fibrillierung und damit eine gute Reproduzierbarkeit der Effekte.

Abbildung 4 zeigt eine Auswahl der nach derzeitigem Erfahrungsstand geeigneten Maschinen.

Hilfsmittelseitig hat sich der Einsatz eines Faltenverhinderungs-/ Gleitmittelsystems bei der Strangbehandlung als unerlässlich erwiesen. Dabei zeigt sich, daß eine Kombination aus Falten-

### Einflußfaktoren Fibrillation

#### Bedingungen, welche die Fibrillation verstärken:

- geringe Garndrehung, offene Warenstruktur
- hohe Temperatur
- alkalischer pH-Wert
- starke mechanische Beanspruchung
- geringes Flottenverhältnis

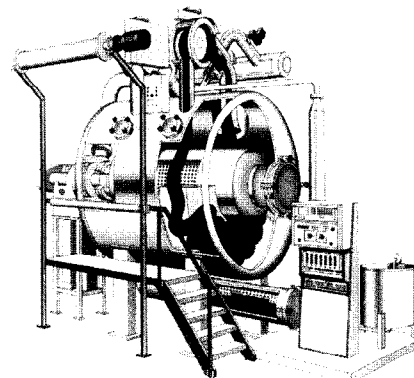
#### Bedingungen, welche die Fibrillation verringern:

- hohe Garndrehung, dichte Webeinstellung
- geringe Temperatur
- geringe Mechanik
- Einsatz von Faltenverhüter- / Gleitmittelsystemen wie z. B. PERILAN RFC / PERILAN VF
- hohes Flottenverhältnis
- sengen vor oder nach dem Färben
- enzymatische Behandlung mit hochspezifischen Cellulasekombinationen vor oder nach dem Färben (Defibrillierung mit PERIZYM 2000)
- Hochveredlung mit reaktiven Vernetzersystemen verhindert das Auftreten der Fibrillationserscheinung völlig und dauerhaft

Abb. 3

### Geeignete Maschinen zur Strangveredlung von Lyocell

Aerodynamische Färbesysteme haben sich bei der Veredlung von fibrillierenden Fasern als vorteilhaft erwiesen.



Beispiele für geeignete Maschinen:

* THEN	Airflow AFS
* THIES	Luft-Roto
* ICBT	Alizee
* KRANTZ	Aero-Dye
* HENRIKSEN	Air-Jet
* ATYC	Airtint
* HISAKA	Air-Jet

Abb. 4

verhinderer (z. B. PERILAN RFC) und Gleitmittel (z. B. PERILAN VF) eine deutlich bessere Wirksamkeit zeigt als die jeweiligen Einzelprodukte. Dies liegt daran, daß in einem solchen System der Faltenverhüter die innere Weichheit der Ware verbessert, also der Naßstarre entgegenwirkt, und das Gleitmittel die Gewebeerfläche vor zu hoher mechanischer Belastung schützt. Ein kombinierter Einsatz von Faltenverhüter und Gleitmittel redu-

ziert und vergleichmäßig die mechanische Beanspruchung der Ware und wirkt damit lokaler Überfibrillation entgegen.

Warenseitig werden die Grenzen der Strangveredlung bei mittelschweren, dichtgeschlagenen Geweben (ca. 200 g/lfm) erreicht, weil hier die hohe Naßstarre unlösliche Faltenmarkierungsprobleme aufwirft. Durch Mischungen mit Synthefasern, vorzugsweise Polyester, läßt sich das Naßstarverhalten deutlich verbessern und damit die Faltenmarkierungsgefahr wesentlich verringern. Eine Sonderstellung nehmen Maschenstoffe ein, weil hier durch die offene Warenstruktur eine besonders ausgeprägte Fibrillierung resultiert.

#### 4. Enzymatische Defibrillierung

Um die während des Waschens, Bleichens oder Färbens aufgelöste Primärfibrillation zu entfernen, ist die Behandlung mit speziellen Cellulase-Enzymen erforderlich. Cellulasen sind Proteine die in der Lage sind, die 1,4-glucosidischen Bindungen der Cellulose katalytisch zu spalten.

In Verbindung mit kontrollierter Mechanik kann durch eine Enzymbehandlung eine vollständige und nachhaltige Defibrillierung der Faser erzielt werden. Eine ursprünglich verlorene Ware weist nach einem optimalen enzymatischen Prozeß eine absolut klare Oberflächenstruktur auf. Entscheidend ist neben der Verwendung geeigneter Aggregate (Strang/aerodynamische Systeme) vor allem der Einsatz von speziell auf die Lyocellfaser abgestimmten Enzymkomplexen.

Aufgrund des besonderen morphologischen Aufbaues der Lyocellfaser zeigen herkömmliche Cellulaseprodukte in der Regel keine ausreichende Effektivität. Zur optimalen und nachhaltigen Defibrillierung müssen daher hochspezifische Enzymkomplexe eingesetzt werden.

Schwierig wird es, wenn Fasermischungen, insbesondere mit Baumwolle oder Leinen, enzymatisch defibrilliert werden sollen. Die hohe spezifische Enzymaktivität, welche für eine effektive Behandlung von Lyocell erforderlich ist, führt auf der mitverwendeten Faser schnell zu einem überproportionalen Abbau und damit zu nicht mehr tolerierbaren Festigkeitsverlusten. Bei Fasermischungen ist es daher ganz besonders wichtig, ein auf die Erfordernisse der Begleitfaser abgestimmtes Enzymprodukt zu verwenden. Kontrollierte Fibrillierung und enzymatische Defibrillierung sind die Schlüsselprozesse bei der Naßveredlung von Lyocell und bedürfen daher besonderer Sorgfalt.

Das PETRY-LYOZYM-VERFAHREN steht als Oberbegriff für eine Reihe von praxiserprobten enzymatischen Prozessen und den dazugehörigen Cellulaseprodukten.

Abbildung 5 zeigt eine Auswahl solcher bewährter Produkte.

Neben der Wahl des richtigen Enzymes sind die strikte Einhaltung der jeweils vorgeschriebenen Prozeßparameter (pH-Wert, Temperatur) und die Anpassung der Behandlungsdauer auf die Erfordernisse des Artikels Grundvoraussetzung für gute und reproduzierbare Ergebnisse.

Letztlich muß das genaue Verfahren für die Enzymierung für jeden Artikel erarbeitet werden, um einen optimalen Kompromiß aus nachhaltiger Defibrillierung und Festigkeitseinbuße zu erlangen.

#### PETRY-LYOZYM-VERFAHREN / geeignete Enzyme

Hochspezifische Enzyme zur Defibrillierung von Lyocellfasern und deren Mischungen	
PERIZYM LYO	<ul style="list-style-type: none"> <li>* speziell auf Lyocell abgestimmte Cellulasenkombination</li> <li>* hohe Wirksamkeit</li> <li>* nachhaltige Defibrillierung</li> <li>* sehr guter Weichgriff</li> </ul>
PERIZYM LCM	<ul style="list-style-type: none"> <li>* speziell auf Lyocell/Baumwolle- und Lyocell/Leinen-Mischungen abgestimmte Cellulasenkombination</li> <li>* hoher Nutzeffekt auf Lyocell bei bestmöglicher Schonung von nativen Cellulosefasern</li> <li>* guter Weichgriff</li> </ul>
PERIZYM 2000	<ul style="list-style-type: none"> <li>* neueste Entwicklung im Enzymsektor</li> <li>* sehr hoher Nutzeffekt auf Lyocell bei bestmöglicher Schonung von nativen Cellulosefasern</li> <li>* sehr guter Weichgriff</li> </ul>

Abb. 5

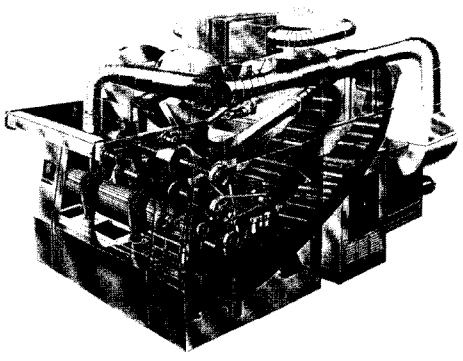
#### 5. Erzeugung von Griff-Optik-Dissonanzen

Nach der enzymatischen Entfernung der groben Primärfibrillation kann zur Erzielung von Pfirsichhautgriff, Grauschleier und Weichgriff eine Nachbearbeitung auf einem Strangtumbler erfolgen. Durch die hohe Laufgeschwindigkeit und die starke Mechanik dieser Maschinen sind nahezu ideale Voraussetzungen gegeben, um auf einer zunächst enzymatisch defibrillierten Ware die Sekundärfibrillation herauszuarbeiten und weiterzuentwickeln. Dabei entsteht an den erhabenen Stellen der textilen Oberfläche ein sehr feinfibrilliger Flor, der am ehesten mit dem Erscheinungsbild eines perfekt geschmirligten Polyester-Mikrofasergewebes vergleichbar ist. Zudem werden Weichgriff und Volumen der Ware deutlich verbessert. Auf diesem Wege können, bei Einsatz von entsprechenden Silikonweichmachern, super-weiche, voluminöse Peach-skin-Effekte erzeugt werden.

Abbildung 6 zeigt eine Auswahl von Strangtumbler, die in der Praxis erfolgreich eingesetzt werden.

#### Geeignete Strangtumbler zur Nachbearbeitung von fibrillierenden Fasern

**Aerodynamische Färbesysteme haben sich bei der Veredlung von fibrillierenden Fasern als vorteilhaft erwiesen.**



Beispiele für geeignete Maschinen:

* THEN	Airflow AFS
* THIES	Luft-Roto
* ICBT	Alizee
* KRANTZ	Aero-Dye
* HENRIKSEN	Air-Jet
* ATYC	Airtint
* HISAKA	Air-Jet

Abb. 6

6. Veredlungsbeispiel

Abbildung 7 zeigt exemplarisch den Veredlungsweg einer Lyocell-Webware in der Strangbehandlung.

**Beispielrezeptur für die Strangveredlung von Lyocell auf einer aerodynamischen Maschine (hier: Krantz Aero-Dye)**

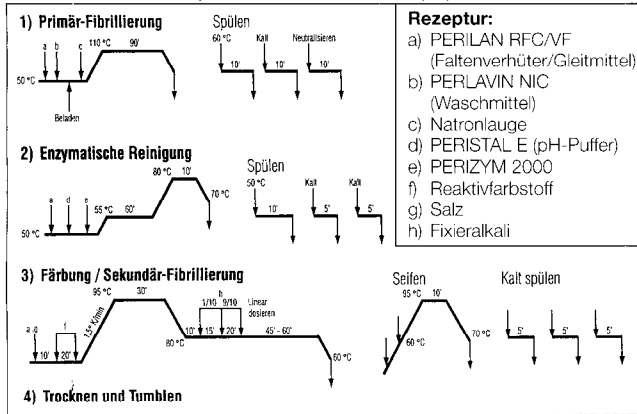


Abb. 7

Zur Warenavbereitung sollten Gewebe grundsätzlich breit entschlichtet werden. Ein zusätzliches Sengen führt in vielen Fällen zu einem verbesserten Veredlungsverhalten im Strang, da abstehende Faserhärchen, die sehr schnell zu einer extremen Fibrillierung neigen, von vornherein entfernt werden. Die so vorbereitete Ware wird unter Zusatz von Lauge zur Verstärkung der Faserquellung fibrilliert. Anschließend folgt die enzymatische Entfernung der durch Quellung und Mechanik abgeplatzten Fibrillenstränge.

Bei der darauffolgenden Färbung resultiert eine je nach Warenqualität mehr oder weniger stark ausgeprägte Sekundär-fibrillierung als Nebeneffekt der fortgesetzt einwirkenden Mechanik. Diese Mikrofibrillierung kann durch eine Nachbearbeitung auf dem Tumbler weiter intensiviert werden, bevor die Ware dann endausgerüstet wird. Zum dauerhaften Stopp der Fibrillierung ist in manchen Fällen eine leichte Hochveredlung erforderlich. Der aufgezeigte Weg kann und soll nur ein Beispiel sein. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der optimale Veredlungsweg je nach Warenart und Ausrüstungsziel sehr unterschiedlich sein kann und daher einer gewissenhaften Planung bedarf.

7. Schlußbemerkung:

Eine neue Faser mit neuen Eigenschaften erfordert vor allem in der Anfangsphase eine entsprechende Qualifikation speziell in der Veredlung, bietet aber dadurch andererseits die Möglichkeit, sich von dem Preisdruck, der bei den Standardprodukten herrscht, zu lösen. Die Lyocellfaser ist ein attraktiver Rohstoff für neue, kreative Textilentwicklungen.

Der neue umweltverträgliche Herstellprozeß ist mit Sicherheit die Regeneratfasertechnologie der Zukunft. Die technologischen Eigenschaften sind hochinteressant für die gesamte textile Kette. Die Fibrillation bereitet zwar in der Veredlung zum Teil noch große Schwierigkeiten, erlaubt aber auf der anderen Seite völlig neuartige Variationsmöglichkeiten in Griff- und Oberflächen-gestaltung.

Fibrillierende Fasern wie Lyocell ermöglichen die Erzielung exklusiver, modischer Effekte. Durch die Beherrschung der Veredlung solcher Fasern kann eine markante Wertschöpfung erzielt werden. Alle diese Gründe sprechen dafür, daß Lyocell einen festen Platz im Marktsegment der Cellulose regenerat-fasern einnehmen wird.

Literatur:

- \* Tencel, Imagebroschüre der Fa. Courtaulds, 1995
- \* A star is born, Imagebroschüre der Lenzing AG, 1994
- \* Lenzing-Lyocell Story, Vortrag bei der VTCC-Tagung in Baden-Baden, F. Brauneis, 6/1995
- \* Eigenschaften von Lenzing Viskose und Lenzing Modal in der Veredlung, W. Schaumann, Lenzing AG
- \* Lyocell Fibre Table, Chemical Fibres International, 2/1995
- \* Eine neue Generation der Cellulosefasern Textil praxis international 1/1991
- \* Enzyme-Biokatalysatoren in der Textilveredlung, Dr. Rolf Stöhr, Melliand 11/1995
- \* Die Veredlung von Lyocellfasern, R. Breier, Chemiefaser/Textilindustrie 11/1994

# VERNETZUNG VON LENZING LYOCELL

Markus Eibl, Lenzing AG, Austria

***Lyocell-Fasern gehören zu der neuen, von der Bisfa festgelegten, Gattung der Solvent Spun Cellulosics. Das Herstellungsverfahren unterscheidet sich grundlegend vom klassischen Viskoseverfahren [1]. Zur Herstellung der Lenzing Lyocell Fasern wird Zellstoff mit NMMO***

***(N-Methylmorpholin-N-oxid) gelöst, die dabei entstehende hoch viskose Lösung in einem Luftspalt verstreckt und anschließend die Faser in verdünntem NM-MO gefällt.***

Aufgrund der hohen Verstreckung kommt es zu dem sehr hohen Orientierungs- und Kristallinitätsgrad der Fasern.

Bei der Fällung kommt es dann zu einer raschen Entmischung, welche für die Ausbildung der fibrillären Struktur der Fasern verantwortlich ist. Die Fibrillen haben über den gesamten Querschnitt den gleichen Durchmesser und im Gegensatz zu Viskose existiert keine Kern / Mantel-Struktur.

Eine Scheuerbelastung der gequollenen Fasern quer zur Faserachse führt zu einer Abspaltung von Fibrillen. Bei Textilien ergeben diese Fibrillen eine samtartige Oberfläche. Wenn diese Fibrillierung gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche auftritt, erhält man den gewünschten, zur Zeit sehr aktuellen Peach-skin-Effekt.

## REM Aufnahme: Gewebeoberfläche Peach-Skin

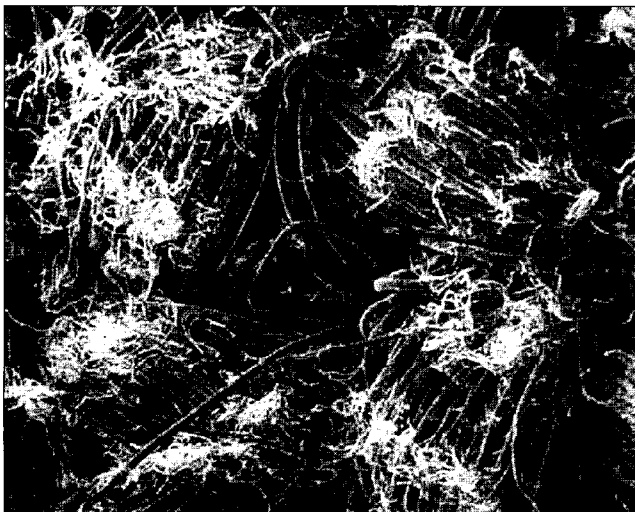


Abb. 1

## Eine ungleichmäßige Fibrillierung führt hingegen zur Streifigkeit der Gewebe.

Diese Streifigkeit kann bei der Färbung im Strang oder auch bei der Haushaltswäsche durch die Bildung von Scheuerkanten entstehen. Bei diesen Scheuerkanten kommt es zu einer besonders starken Fibrillierung. Da die Fibrillen Durchmesser unter 1µm haben, wird das Licht an diesen gebeugt und diffus remittiert. Somit erscheinen Scheuerkanten heller als das restliche Gewebe.

Die Entstehung von Scheuerkanten ist ein zweistufiger Prozess. Aufgrund der hohen Dickenquellung von Lyocell-Fasern kommt es zu einer hohen Naßstarre. Diese Naßstarre führt zu einer schlechten Verlegung während der Färbung im Strang bzw. bei der Haushaltswäsche. An den dabei entstehenden Kanten, werden Fasern aus dem Garnverbund herausgelöst und anschließend fibrilliert.

## Möglichkeiten zur Reduktion der Scheuerkantenbildung und Vergrauung:

a) Verwenden geeigneter Airflow-Jets (2), um eine bessere Verlegung des Gewebes zu gewährleisten. Die Verlegung ist natürlich auch von der Gewebekonstruktion abhängig.

b) Verminderung der Haarigkeit durch Sengen und bessere Einbindung der Fasern (Zwirnen etc.). Eine weitere Verminderung der Haarigkeit kann durch eine enzymatische Behandlung erfolgen [3]. Bei dieser Behandlung werden in einem ersten Schritt, der sogenannten Vorfibrillation, mittels hoher Mechanik, sämtliche schlecht eingebundenen Fasern aus dem Garnverbund herausgelöst und fibrilliert, anschließend in einem zweiten Schritt werden die abstehenden Fasern und Fibrillen enzymatisch entfernt. Da nun alle leicht aus dem Garnverbund herauszulösenden Fasern entfernt sind, wird das Auftreten einer erneuten Haarigkeit vermindert. Bei einer nochmaligen mechanischen Belastung im naßen Zustand bewirkt das eine Verminderung der Vergrauung, hat jedoch nur einen geringen Einfluß auf die erneute Bildung von Scheuerkanten.

c) Eine Hochveredlung mit Methylol- bzw. Glyoxalharzen von Geweben und Gestrieken führt zur Verringerung der Fibrillationsneigung [4] und somit auch zur Verminderung der Vergrauung und Scheuerkantenbildung. In letzter Zeit lehnen aber immer mehr Strickwarenhersteller aufgrund der Formaldehyddiskussion die Verwendung einer Hochveredlung ab.

## Vernetzen von Lyocell-Fasern:

Die Vernetzung von Cellulosefasern, insbesondere von Baumwolle, wird schon seit vielen Jahrzehnten durchgeführt [5].

Dabei stand immer die Verbesserung der klassischen Gebrauchswerte wie Knittererholungswinkel, Schrumpf und Dimensionsstabilität im Vordergrund. Da Textilien aus Lyocell-Fasern aufgrund des hohen Naßmoduls der Fasern nur einen sehr geringen Schrumpf aufweisen, besteht der Hauptzweck einer Hochveredlung von Lyocell-Geweben in der Verbesserung der Knittereigenschaften und der Verminderung der Vergrauung bei der Haushaltswäsche [6]. Daher wird für die Hochveredlung von Lyocell nur eine geringe Auflagemenge der entsprechenden Harze benötigt. Üblicherweise genügt für Lyocell-Gewebe eine Auflage von 2,5 - 3,5 % (das entspricht 40 - 60 g/l eines konzentrierten Harzes in der Klotzflotte bei 80 % Flottenaufnahme).

Ob die Verminderung der Vergrauung durch eine klassische Hochveredlung durch eine reine Quellungsreduktion oder durch ein echtes Vernetzen der Fibrillen erfolgt, ist momentan Gegenstand einer Diplomarbeit.



Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden ob eine Vernetzung vor dem Färben zu einer Verringerung der Scheuerkantenbildung bei der Färbung in klassischen Jets führt. Folgende Vernetzungsvarianten wurden gewählt:

- Vernetzung mit DHDMU bei 160°C (Trockenvernetzung)
- Vernetzung mit DHDMU bei 20°C und 80% Feuchte (Naßvernetzung)
- Vernetzung mit Bireaktivfarbstoff [7]
- Vernetzung mit farblosen, alkalisch katalysierbaren Systemer

Die Gewebe wurden anschließend auf verschiedenen Jets gefärbt. Stellvertretend für die Airflow-Type wurde der Thies-Luft-Roto, für die Overflow-Type der Thies-Minisoft und für den klassischen Typ der Thenflow verwendet. Das unvernetzte Kontrollgewebe zeigte nach der Färbung am Airflow-Jet nur eine geringe Vergrauung und keine Scheuerkanten. Am Overflow kommt es aufgrund der ungenügenden Verlegung zu Scheuerkanten. Die Ausbildung der Scheuerkanten ist am Thenflow noch stärker ausgeprägt.

Alle vernetzten Gewebe, hingegen, konnten auf allen drei Jettypen streifen- und vergrauungsfrei gefärbt werden.

Wie bekannt führt die Trockenvernetzung zu einem stark reduzierten Quellvermögen der Cellulosefasern und daher geht die Anfärbbarkeit drastisch zurück.

Die Naßvernetzung hingegen führt zu einer geringeren Quellungsreduktion und somit bleibt die Anfärbbarkeit erhalten. Die Färbungen der mit DHDMU vernetzten Gewebe waren jedoch bei allen Versuchen recht ungleichmäßig. Dafür dürften geringfügige Unterschiede der Vernetzerauflage verantwortlich sein. Diese Unterschiede können durch Migration der Vernetzer in der aufgedockten Ware während der Vernetzung auftreten. Somit ist ein reproduzierbares Färbeergebnis nach einer Feuchtvnetzung mit einem Methyloharz nur schwer vorstellbar. Die Verwendung von Methyloharzen vor der Färbung löst zwar das Problem des Auftretens von Scheuerstellen, das Ergebnis der Färbungen war aber nicht zufriedenstellend.

Daher wurde nach Systemen gesucht, die bezüglich des Aufziehverhaltens und der Reaktivität den Reaktivfarbstoffen ähnlich sind. Als Modellsubstanz wurde Reactive Black 5 verwendet.

An der Strukturformel erkennt man, daß dieser Bireaktivfarbstoff zu einer Vernetzung der Cellulosemoleküle befähigt ist. Um eine entsprechende Vernetzungsdichte zu erreichen muß aufgrund des hohen Molekulargewichts mit sehr hohen Auflagen gemengen gearbeitet werden.

Versuche mit DHDMU-Harzen hat gezeigt, daß eine Auflage von 2,5 % ausreicht um ein Gewebe streifenfrei im Strang zu färben und einer mehrmaligen Haushaltswäsche zu unterzie-

hen, ohne daß es zu einer Vergrauung durch eine Fibrillation der Fasern kommt. Das entspricht einer Vernetzungsdichte von 0,023 Vernetzermolekülen bzw. 0,046 Vernetzungspunkten pro Anhydroglucose. Um eine gleiche Vernetzungsdichte bei der Verwendung von Reactive Black 5 zu erhalten benötigt man eine Auflage von 11% (Diese Auflage bezieht sich natürlich auf die tatsächlich fixierte Verbindungen und nicht auf die eingesetzten Formulierungen). Eine geringere Vernetzungsdichte führt zwar zu einer Verbesserung der Waschergebnisse, wirklich zufriedenstellende Ergebnisse bei 60°C-Wäschen und anschließender Tumblerrocknung erhält man aber erst ab 0,02 Vernetzermolekülen pro Anhydroglucose.

Die Färbungen mit Reactive Black 5 wurden sowohl im Ausziehverfahren am Jigger, wie im KKV-Verfahren durchgeführt und wir erhielten Gewebe, welche sich sowohl auf allen 3 Jettypen streifen- und vergrauungsfrei behandeln ließen bzw. mehrmaligen Haushaltswäschen unterzogen werden konnte, ohne dabei zu vergrauen.

Da mit Farbstoffen aus oben genannten Gründen sehr hohe Auflagen notwendig sind, um nicht nur geringfügige Verbesserungen, sondern ein wirklich zufriedenstellendes Ergebnis zu erhalten, suchten wir nach farblosen, kleineren Molekülen die vor oder während der Färbung mit Reaktivfarbstoffen eingesetzt werden können und dabei zu einer entsprechenden Vernetzung führen. Die aus der Literatur [5, 8] bekannten Vernetzer waren entweder nur schwer in entsprechender Qualität zu erhalten oder aber, wie z.B. TAHT (Trisacryloyltetrahydrotriazin) als äußerst toxisch beschrieben [9] und kamen daher nicht in die engere Auswahl.

Es konnte nun eine adäquate Verbindung gefunden werden, welche unseren Anforderungen entspricht. Nach ausgiebigen Testreihen entsprach eine Verbindung besonders unseren Anforderungen. Diese Verbindung ist momentan nicht kommerziell erhältlich und soll im Rahmen dieser Publikation mit Produkt H bezeichnet werden.

Für die Vernetzung mit Produkt H wurden Richtrezepturen entwickelt, um diese sowohl bei der Garnfärbung, der Auszieh- und Koninuefärbung von Geweben und Gestriicken zu verwenden. Am günstigsten hat es sich erwiesen, die Verbindung während der Färbung bzw. bei der vorgelagerten alkalischen Vorwäsche einzusetzen.

Aus dem vernetzten und gefärbten Garn wurden Socken gestrickt und einem Trageversuch unterzogen. Bisherige Ergebnisse zeigen, daß es bei der wiederholten Wäsche zu keiner Vergrauung kommt.

Bei der Färbung von Gestriicken im Jet, werden diese bevorzugt während der alkalischen Vorwäsche mit Produkt H behandelt. An Gestriicken wurde mit Hilfe der Farbmessung versucht, die Vergrauung nach mehrmaliger Haushaltswäsche zu quantifizieren. Innerhalb einer Probenserie ist das recht gut möglich, ein generelles, objektives Meßverfahren konnte um verschiedene Probenserien zu vergleichen konnte bisher nicht entwickelt werden, da die gemessene Aufhellung vom Farbton des Ausgangsmusters abhängt.

### Struktur von Reactive Black

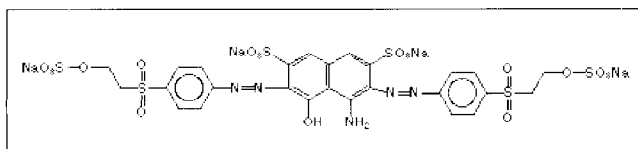
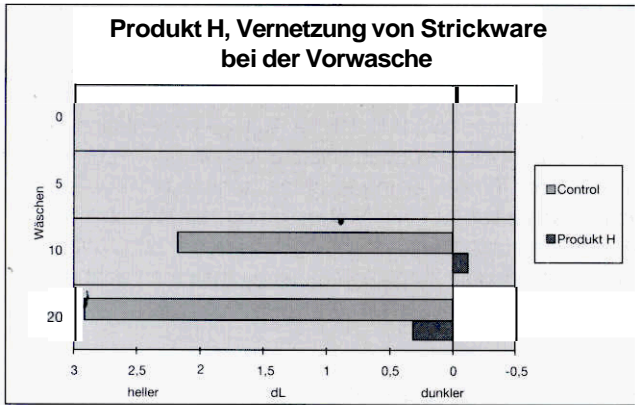


Abb. 2

**Farbmessung von Gestrieken**



Grafik

Um die Fibrillierung darzustellen, wurden von den Proben auch REM-Aufnahmen gemacht. Auf den Bildern erkennt man, daß auch nach einer wiederholten Wasche die Strickware nicht fibrilliert.

**REM-Aufnahmen von Gestrieken nach 10 Haushaltswaschen ( 60°C, Tumbler Trocknung )**

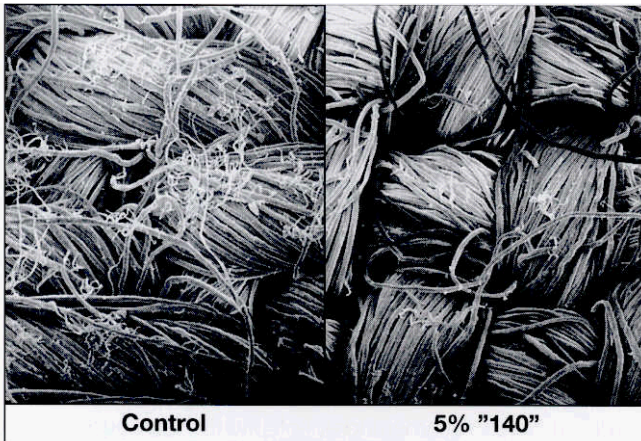


Bild 3

Gewebe wurde zusammen mit den oben erwähnten Geweben auf den drei Jettypen gefärbt. Als Farbstoff wurde, um das Ergebnis nicht zu verfälschen, ein Monoreaktivfarbstoff genommen. Die Färbung der mit Produkt H behandelten Gewebe zeigte keine Unregelmäßigkeiten bzw. Verlust an Anfärbbarkeit. Im Gegensatz zu dem Kontrollgewebe entstanden selbst bei der Färbung am Thenflow keine Streifen bzw. Vergrauung.

Das mit Produkt H behandelte Gewebe wurde auch einer Färbung und enzymatischen Behandlung in einer Waschmaschine unterworfen. Der dabei entstehende Peach-skin war weniger intensiv als bei dem Kontrollgewebe ausgeprägt, Streifen traten aber auch dabei nicht auf. Eine anschließende mehrfache Haushaltswasche führte zu keiner Verschlechterung des Warenbildes. Von einem mit Produkt H vernetzten Gewebe wurden die klassischen Gebrauchswerte bestimmt.

**REM-Aufnahmen von Geweben nach 20 Haushaltswaschen ( 60°C, Tumbler Trocknung )**

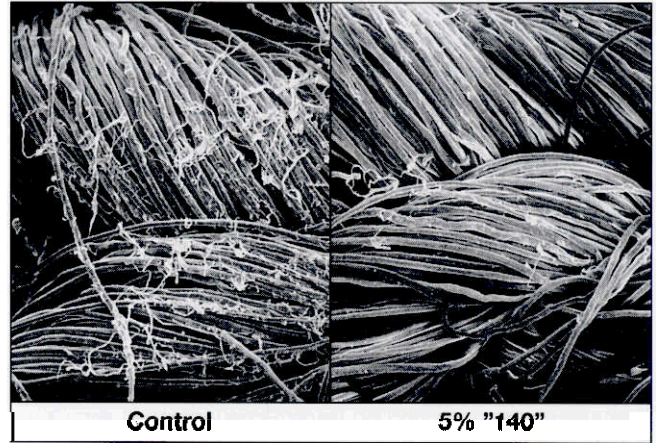


Bild 4

Im Vergleich zum Kontrollgewebe fällt auf, daß bei den Festigkeiten kein Verlust auftritt und bei den Knittererholungswinkel und der Pillingprüfung eine deutliche Verbesserung eintritt.

**Zusammenfassung:**

Durch eine Vernetzung von Lenzing Lyocell Geweben und Gestrieken kann die Fibrillationsneigung stark vermindert werden. Wenn die Vernetzung vor der Färbung erfolgt, erhält man Textilien, welche im Strang auf allen konventionellen Jets farbar sind. ohne daß Scheuerkanten bzw. Vergrauung auftritt

Konventionelle Hochveredlungsmittel haben sich, bei Einsatz vor der Färbung, nicht bewährt, da bei einer Trockenvernetzung die Farbaufnahme viel zu gering ist. Die Naßvernetzung ist kritisch, da schon geringe Fixierunterschiede zu einem ungalen Farbausfall führen und eine reproduzierbare Verarbeitung nicht gewährleistet ist. Die Hochveredlung ist nur nach der Färbung zu empfehlen, um waschstabile Textilien zu erhalten.

Mit der Behandlung mit Produkt H, bei der Vorwasche oder während der Färbung, wird es möglich Lyocell Gewebe und Gestricke im Strang auf einer Vielzahl von Jets zu färben. Gleichzeitig erhält man Textilien, welche bei der Haushaltswäsche nicht vergrauen. Dieser Punkt ist besonders für Strickwaren interessant, da immer mehr Strickwarenhersteller keine konventionelle Hochveredlungsschritte mehr für ihre Produkte anwenden wollen. An diesem Beispiel läßt sich erahnen, daß durch geeignete chemische Behandlungen von Lyocell ein großes Potential eröffnet wird. Auf diesem Gebiet sind alle Textil-Hilfsmittel-Hersteller aufgerufen, sich an diesen neuen Entwicklungen zu beteiligen.

# VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSEBLASFOLIEN

P. Weigel, H.-P. Fink  
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung

**Weltweit werden gegenwärtig erhebliche Mengen an Produkten aus Regeneratcellulose, wie Fasern, Folien und anderen Formkörpern, vorwiegend nach dem Viskoseverfahren hergestellt. Aufgrund spezifischer Nachteile dieses Verfahrens (Umweltbelastung, Kosten) gibt es vielfältige Bemühungen, alternative Verfahren zu entwickeln. Zur Erzeugung von Cellulosefasern setzt sich gegenwärtig im industriellen Maßstab das Aminoxidverfahren durch.**

**In diesem Beitrag wird über Untersuchungen berichtet, in deren Ergebnis ein Verfahren erarbeitet wurde, das die Herstellung von Celluloseblasfolien durch Extrusion von in NMMO-Wassergemischen gelöster Cellulose über eine Filmblassdüse und einen Luftspalt in ein geeignetes Fällbad ermöglicht.**

**At present, numerous products from regenerated cellulose, such as fibres, films and other shaped bodies are being produced in high quantities almost very much along the lines of the rayon process. Considering the specific disadvantages of this technology (environmental problems, costs), there is a lot of efforts to develop alternative methods of production. Currently the amine oxide technology is making its way to produce cellulose fibres on an industrial scale.**

**This paper reports studies finally resulting in a technology for producing cellulose blown films by extrusion of cellulose directly dissolved in NMMO / water through a film blowing- die and an external air gap into an appropriate precipitation bath.**

## 1. Einleitung

Noch in den 60-iger Jahren spielten Folien aus Cellulose als durchsichtiges Verpackungsmaterial eine überragende Rolle. Diese Folien wurden vor allem nach dem Viskoseverfahren (Cellophan) aber auch auf Basis des Kupferoxidammoniakverfahrens (Cuprophon) hergestellt. Erste Vorstellungen zur Herstellung von Cellulosefolien wurden bereits 1898 geäußert, eine erste technische Variante wurde von Brandenberger 1910 mit dem DRP 257 227 vorgestellt. In den folgenden Jahrzehnten wurden diese Verfahren technisch immer mehr perfektioniert. Mit dem Siegeszug des Blasfolienverfahrens zur Herstellung von Polyolefinfolien in den 70-iger und 80-iger Jahren wurden Cellulosefolien vor allem aus Kostengründen immer mehr in den Hintergrund gedrängt und werden gegenwärtig nur noch auf speziellen Gebieten eingesetzt. Ihre Position haben sie aber auf dem Wursthüllensektor behauptet.

Im Zusammenhang mit der Erarbeitung von neuen Lösungswegen zur Verformung der Cellulose aus einem nichtderivatisierenden Lösungsmittel hat das System Aminoxid-Wasser in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und industrielle Anwendung gefunden<sup>2,3,4</sup>. Cellulosefasern aus dem NMMO-Prozeß haben sich in den letzten Jahren eine spezifische Marktnische erobert. Als besondere Eigenschaften dieser Fasern werden der neuartige Griff und Glanz, sowie deren hervorragende technologische Eigenschaften angeführt. Für die Überwindung der Fibrillierneigung, einer der bisherigen Nachteile dieser Fasern, finden sich in der jüngsten Patentliteratur erfolgversprechende Ansätze<sup>5,6</sup>.

Es liegt nahe, nach einer Ausweitung der Einsatzgebiete des NMMO-Verfahrens zu suchen. So wurde über ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Folienbändchen berichtet<sup>7</sup>. Inzwischen werden in der Patentliteratur auch Möglichkeiten zur Herstellung von Schlauchfolien, die z.B. als Wursthüllen eingesetzt werden, beschrieben<sup>8,9</sup>.

In diesem Beitrag wird über die Anwendung des Folienblasprinzips, das erfolgreich bei der Herstellung von Polyolefinfolien eingesetzt wird, auf die Verformung von Cellulose/NMMO/Wasserlösungen, wie von uns in DE 4,42 1.482<sup>10</sup> beschrieben, berichtet.

## 2. Rheologische Eigenschaften

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften der Spinnlösung einen großen Einfluß auf den Spinnprozeß und die Eigenschaften der so hergestellten Fäden ausüben<sup>4</sup>. Lösungen von Cellulose in N-Methylmorpholin-N-oxide besitzen ein stark ausgeprägtes elastisches Verhalten, das sich u.a. in einem starken Anstieg des Schermoduls widerspiegelt. Die hergestellten Lösungen wurden rheologisch vermessen. Als günstig erwies sich die Charakterisierung durch Ermittlung der Schermoduli  $G'$  und  $G''$  in Abhängigkeit von der Frequenz im Oszillationsmodus. Abb.1 zeigt den typischen Verlauf der Moduli  $G'$  und  $G''$  für Cellulose-/NMMO-Lösungen. Aus dem Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  lassen sich Relaxationszeiten des Systems bestimmen. Als Beispiel ist in Abb. 2 die Abhängigkeit der Relaxationszeiten vom DP dargestellt. Ähnliche Abhängigkeiten werden für Lösungen mit unterschiedlichen Cellulosekonzentrationen gefunden.

Allgemein läßt sich feststellen, daß mit zunehmender Viskosität der Lösung durch Variation von DP oder Cellulosekonzentration

Schermoduli  $G'$  und  $G''$  in Abhängigkeit von der Frequenz

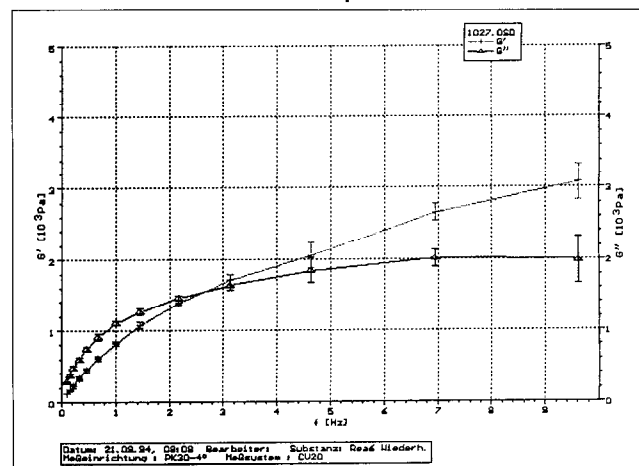


Abb. 1

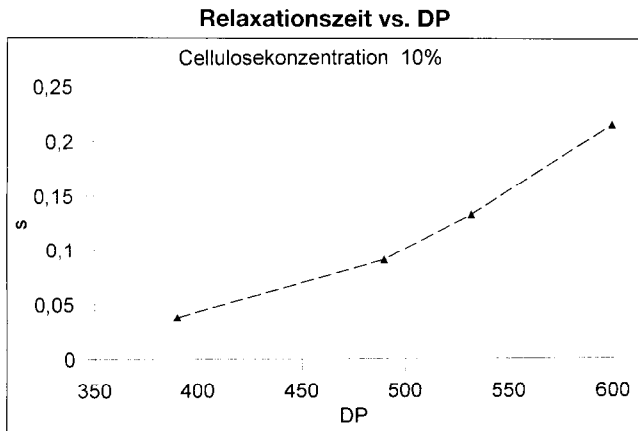


Abb. 2

die Elastizität zunimmt. Das besondere rheologische Verhalten der Lösungen ermöglicht die Verformung im Luftspalt zwischen Düse und Koagulationsbad bei der Fadenherstellung. Es ist Voraussetzung für die Herstellung von flächigen Gebilden aus diesen Lösungen.

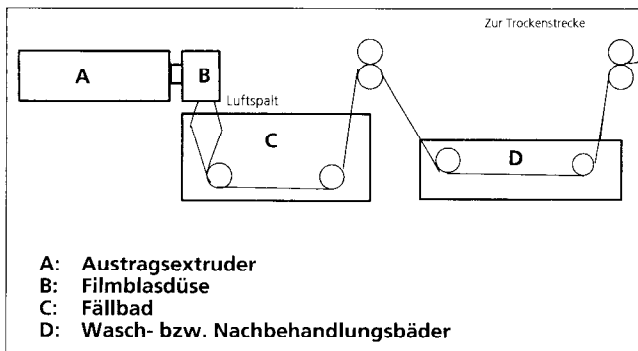


Abb. 3

### 3. Herstellungsverfahren für Celluloseblasfolien

In Abb.3 ist als Blockschema das von uns eingesetzte Verfahren zur Herstellung von Blasfolien dargestellt. Die auf übliche Weise hergestellte Cellulose-/NMMO-Lösung wird in einem Extruder (Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder) auf die Verarbeitungstemperatur temperiert und über eine Entgasungs- und Filtereinheit zur Filmblasdüse transportiert. Die Filmblasdüse ist nach unten auf das Koagulationsbad gerichtet. In dem Koagulationsbad wird der Folienschlauch über eine erste Galette geführt und dabei zusammengelegt. Es schließen sich weitere Waschbäder zur Entfernung des restlichen NMMO an. Nachbehandlung der nassen Folie, z.B. mit Glycerin, vor der Trocknung ist möglich. Durchmesser der Ringdüse bis zu 100 oder 200 mm scheinen beherrschbar zu sein.

Durch Aufbringen eines Überdruckes in das Volumen im Luftspalt zwischen Düse und Fällbad ist ein Aufblasen der Folie möglich. Zweckmäßig dabei ist, wenn das Innenvolumen des Schlauches ebenfalls mit einem geeigneten Fällmittel gefüllt und über eine geeignete Vorrichtung kontinuierlich in konstanter Zusammensetzung gehalten wird.

Als Fällmittel wird normalerweise, wie bei der Fadenherstellung, Wasser oder wässrige NMMO-Lösung eingesetzt. Es sind aber auch andere Fällmittel möglich, wobei sich diese innerhalb und außerhalb des Schlauches unterscheiden können.

Durch Variation von Abzug- und Aufblasverhältnis läßt sich das Längs- und Querreckverhältnis einstellen. Das Abzug- und

Aufblasverhältnis kann dabei in weiten Grenzen variiert werden. Durch Variation der bereits vom Fadenspinprozess bekannten Einflußgrößen, wie Zellstofftyp, DP, Lösungskonzentration, Verarbeitungstemperatur, Düsengeometrie, Breite des inneren und äußeren Luftspalts, Fällbadzusammensetzung und Fällbadtemperatur, ist eine zusätzliche Einflußnahme auf die Folienparameter möglich. Durch Wahl geeigneter Prozessparameter lassen sich Foliendicken im Bereich von 5 µm bis zu 100 µm einstellen.

### 4. Eigenschaftsvariation

An einigen ausgewählten Beispielen möchten wir den Einfluß der Prozessparameter auf das sich ausbildende Eigenschaftsniveau zeigen.

#### a.) Einfluß von Abzugs- und Aufblasverhältnis

Durch Variation des Aufblasverhältnisses bei konstantem Längsreckverhältnis von 1:3 sind in Abb. 4 die Festigkeiten und

#### Mechanische Eigenschaften von Celluloseblasfolien

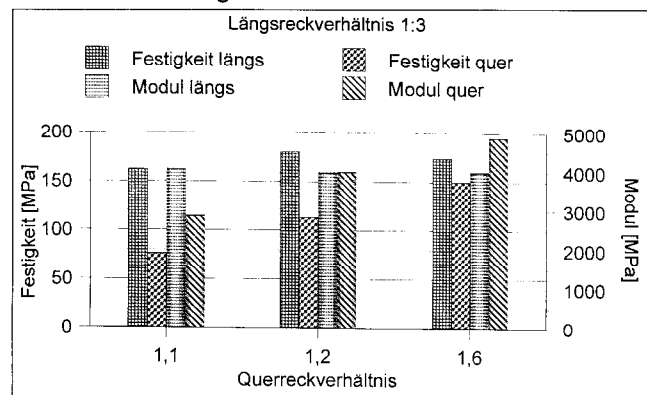


Abb. 4

Moduli längs und quer zur Maschinenrichtung in Abhängigkeit vom Querreckverhältnis dargestellt. Es zeigt sich, daß bei nahezu konstanten Eigenschaften in Laufrichtung durch Erhöhung der Querreckung die Eigenschaften senkrecht zur Maschinenrichtung kontinuierlich ansteigen.

Es ist eine Ausbalancierung der Folie möglich. In Abb. 5 sind für eine Reihe von Blasfolien und für einige kommerziell verfügbare Folien das Verhältnis von  $E_l/E_q$  über  $\sigma_l/\sigma_q$  dargestellt. Es zeigt sich, daß durch geeignete Wahl der Prozessparameter eine

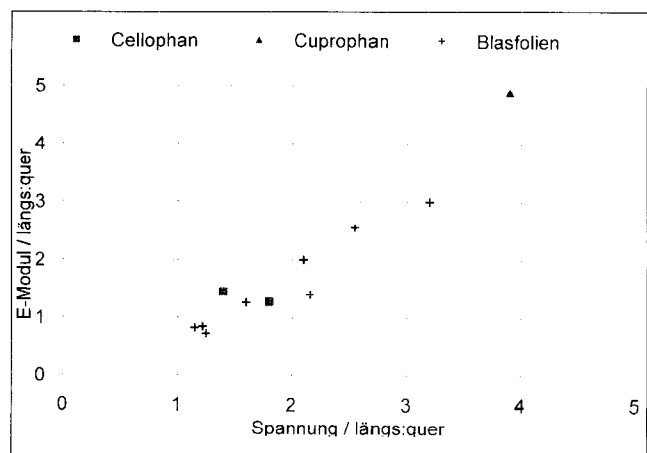


Abb. 5

breite Eigenschaftsvariation einstellbar ist. Kommerziell verfügbare Cellophanfolien unterscheiden sich, bedingt durch das Herstellungsverfahren, deutlich in ihren Quer- und Längseigenschaften.

**b) Einfluß der Lösungsparameter**

In Abb. 6 ist der Einfluß der Lösungskonzentration auf Festigkeit und Modul dargestellt. Es zeigt sich, daß bei konstanten Verarbeitungsbedingungen die mechanischen Eigenschaften bis zu einer Cellulosekonzentration von 12 % ansteigen. Ab 14 % Cellulosekonzentration sind die Verarbeitungsbedingungen zu verändern, um ähnliche Eigenschaften einzustellen. Der optimale Bereich liegt zwischen 9 und 12 %.

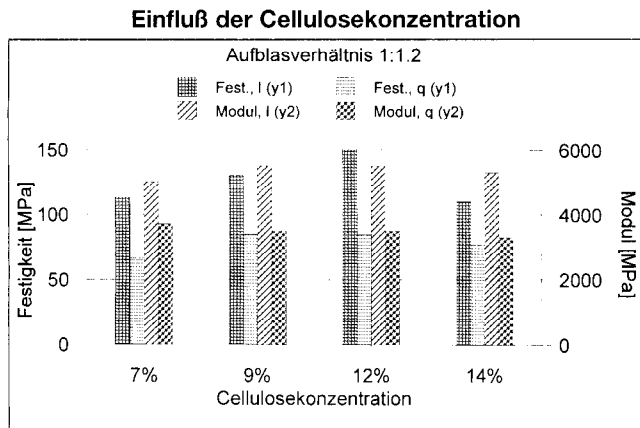


Abb. 6

Die Zellstoffqualität hat, wie Abb. 7 zeigt, nur sekundären Einfluß auf die Folieneigenschaften. Im Prinzip sind offensichtlich fast alle Zellstofftypen verarbeitbar. Diese Aussage gilt insbesondere auch für nach Alternativverfahren hergestellte Zellstofftypen.

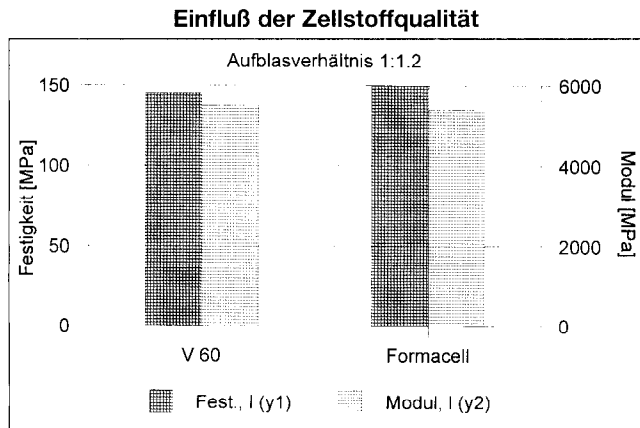


Abb. 7

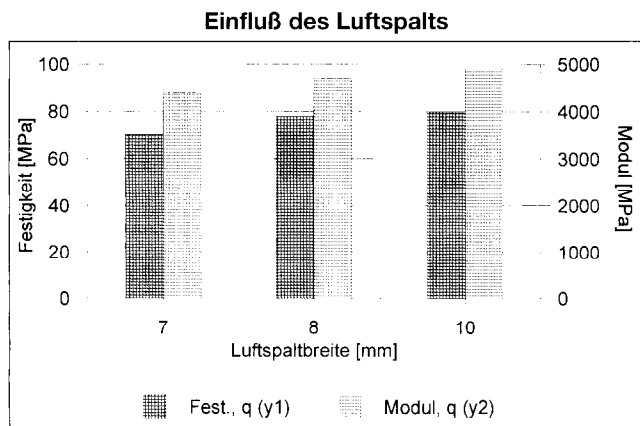


Abb. 8

**c) Einfluß des inneren und äußeren Luftspalts**

Durch Variation der Luftspaltbreite ist eine Beeinflussung des Blasprozesses möglich. Bei sonst konstanten Prozeßparametern nehmen, wie in Abb. 8 gezeigt, die Eigenschaften in Querrichtung mit zunehmender Spaltbreite zu.

**d) Einfluß der Düsenpaltbreite**

Durch Verkleinerung des Düsenpalt erfolgt bei sonst konstanten Prozeßparametern eine Erhöhung des Aufblasverhältnisses bei gleichzeitiger Abnahme der Foliendicke. Abb. 9 zeigt die Veränderung einiger Parameter bei zwei verschiedenen Spaltbreiten.

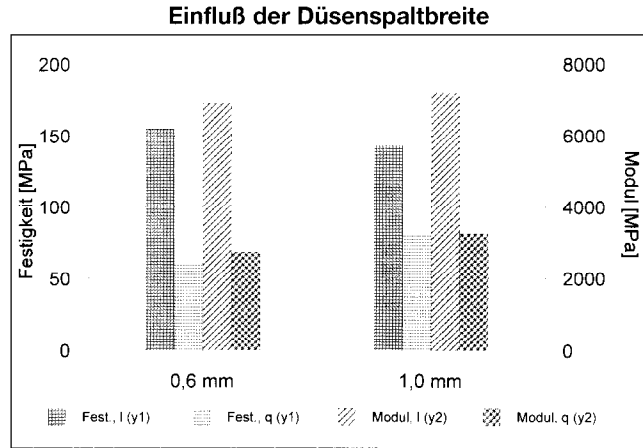


Abb. 9

An diesen wenigen Beispielen wird der Einfluß der Prozeßparameter auf das Eigenschaftsniveau der Blasfolien deutlich. In der folgenden Tabelle 1 sind einige der gegenwärtig erreichbaren Folieneigenschaften zusammengestellt.

**Tabelle 1** Eigenschaften von Celluloseblasfolien

Eigenschaft	längs		quer	
Dicke	< 5 - 100 µm			
Spannung trocken	100 - 300	MPa	50 - 200	MPa
naß	30 - 70	MPa	15 - 50	MPa
Dehnung trocken	5 - 40	%	2 - 30	%
naß	20 - 75	%	30 - 100	%
Modul trocken	2 - 8	GPa	2 - 8	GPa
naß	< 200	MPa	< 200	MPa

Es ist wahrscheinlich, daß bei einer weiteren Optimierung des Prozesses sich diese Grenzen noch verschieben werden.

**5. Herstellung asymmetrischer Folien**

Durch die Möglichkeit des Einsatzes unterschiedlicher Fällmedien innerhalb und außerhalb des Folienschlauches besteht die grundsätzliche Möglichkeit der Erzeugung von asymmetrischen Folienstrukturen. Aus der Literatur ist bekannt<sup>4</sup>, daß z.B. durch die Verwendung von alkoholischen Fällbädern aufgelockerte Strukturen in Fäden erzeugbar sind. Bei Verwendung von Wasser als äußerem und Isopropanol als innerem Fällmittel lassen sich die in den REM-Aufnahmen der Abb. 10 gezeigten Strukturen erzeugen. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Frage,



### REM-Aufnahmen von Blasfolienquerschnitten

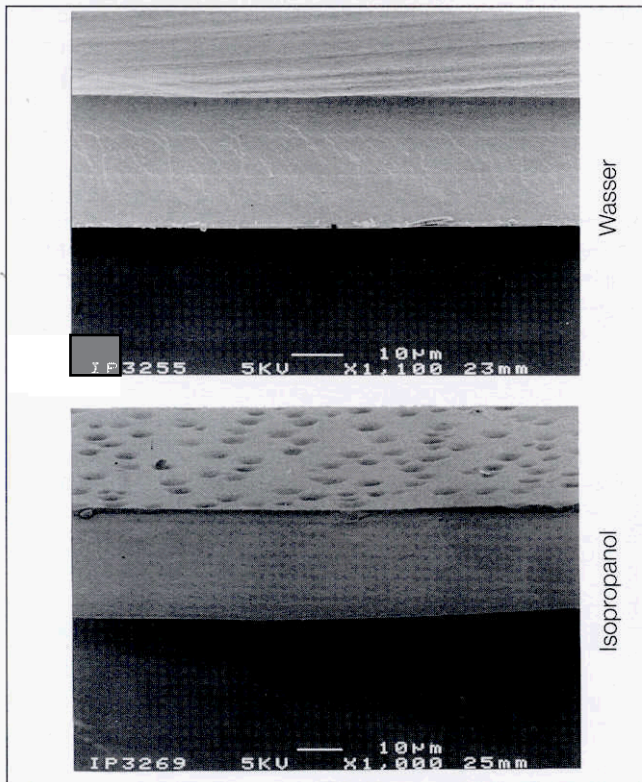


Abb. 10

ob diese unterschiedlichen Strukturen auch unterschiedliche Durchlässigkeiten beispielsweise für Wasserdampf haben. In Abb. 11 sind die Wasserdampfdurchlässigkeiten angegeben. Als Vergleich ist der Wert für eine kommerzielle Cellophanprobe mit angegeben. Wie zu erwarten, erhöhen sich durch die Auflockerung der Struktur auch die Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit. Im Vergleich zu der Cellophanfolie werden vergleichbare Werte erreicht.

### Wasserdampfdurchlässigkeit von Cellulosefolien

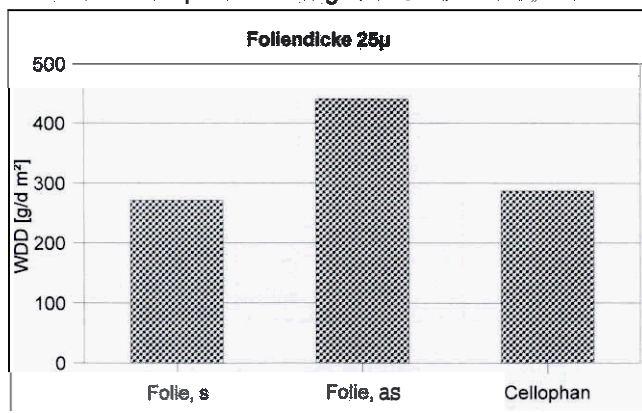


Bild 11

### 6. Schlußfolgerungen und Ausblick

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt in seiner Einfachheit:

- Nutzung des Luftspaltes zur biaxialen Orientierung der hochviskosen Lösung
- Fixierung der Struktur bei der Koagulation der Cellulose in einem Fällbad und Nachbehandlung

Durch Variation von Abzugs- und Aufblasverhältnis können unterschiedliche Längs- und Querreckverhältnisse und damit unterschiedliche Orientierungszustände in den Folien eingestellt werden. Auf diese Weise lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Folien in weiten Bereichen variieren. Die Verwendung von unterschiedlichen Fällbädern außerhalb und innerhalb des Schlauches ermöglicht einen asymmetrischen Aufbau der Folie.

Insgesamt ist mit dem vorgestellten Verfahren eine kostengünstige Herstellung von Cellulosefolien mit deutlich verbesserten, einstellbaren Eigenschaften möglich.

### Danksagung

Den Herren Dipl.-Ing. Schwarz und Dipl.-Phys. Doß danken wir für experimentelle Unterstützung bei der Herstellung der Folien. Dem Dr. Bauer sei an dieser Stelle für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte gedankt.

### 7. Literatur

- <sup>1</sup> Houwink, R, Stavermann, A.J. Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. II/2, S. 884 ff. Leipzig 1963
- <sup>2</sup> McCorsley, CC.: Varga, J.K. US-Patent 4 142 913
- <sup>3</sup> McCorsley, CC., U.S.-Patent 4 144 080 Weigel, P; Gensrich, J., Fink, H.-P.: Lenziger Berichte 74 (1994) 31-36
- <sup>5</sup> DE 44 46 491
- <sup>6</sup> WO 96/07777
- <sup>7</sup> DE 42 19658
- <sup>8</sup> WO 93/13670
- <sup>9</sup> WO 95/07811
- <sup>10</sup> DE 4421482 A

# STRUKTUR - EIGENSCHAFTSBEZIEHUNGEN VON BLASFOLIEN AUS CELLULOSE

H.-P. Fink, P. Weigel und A. Bohn  
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung

**Cellulosefolien, die auf neuartige Weise durch Blasextrusion von Cellulose-NMMO-Lösung hergestellt wurden, wurden mittels Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen untersucht und hinsichtlich ihrer Struktur und mechanischen Eigenschaften mit herkömmlichen Materialien (Cellophan, Cuprophan) verglichen. Unterschiede in der Querschnittsmorphologie und der übermolekularen Ordnung (Kristallinität, laterale Kristallitabmessungen) zwischen den verschiedenen Folientypen wurden aufgezeigt. Ein enger Zusammenhang wurde zwischen der Kristallitorientierung und den mechanischen Eigenschaften der Folien gefunden. Das Blasverfahren ermöglicht die Steuerung des Orientierungszustandes in einem erweiterten Bereich und führt damit zu verbesserten Folieneigenschaften.**

**Cellulosic films made by a new blow-extrusion technique using a cellulose-NMMO-solution were investigated by electron microscopy and X-ray scattering for various processing conditions and were compared to conventionally made materials (cellophan, cuprophan) with regard to structure and properties. Differences in cross-sectional morphology and supramolecular structures (crystallinity, lateral dimensions of crystallites) for the investigated film types were demonstrated. Correlations exist between the orientation of crystallites and the mechanical properties of the foils. The blowing technique allows to control the state of orientation in an extended range thus leading to improved cellulosic film properties.**

## 1. Einleitung

Folien aus Regeneratcellulose (Zellglas) werden traditionell nach dem Viskoseverfahren (Cellophan) und dem Kupferverfahren (Cuprophan) hergestellt. Trotz der spezifisch vorteilhaften Eigenschaften dieser Materialien ist ihre wirtschaftliche Bedeutung in den letzten Jahrzehnten im Verpackungsbereich drastisch zurückgegangen, wobei sich insbesondere die hohen Kosten und auch Umweltbelastungen im Herstellungsprozeß negativ auswirken. Heute noch wichtige Einsatzgebiete sind Wursthüllen und Membranen für die Stofftrennung (Dialyse). Umfassende Untersuchungen zur Struktur und zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser traditionellen Cellulosefolien stammen aus den sechziger Jahren. In einer Serie von Arbeiten haben dabei Jayme und Balsler (1-4) die Morphologie der Folien mittels Elektronenmikroskopie aufgeklärt, grundsätzliche Unterschiede zwischen Cellophan und Cuprophan aufgezeigt und Bezüge zu deren unterschiedlichen Herstellungsverfahren und Eigenschaften hergestellt. Die für Cellulosefolien charakteristische Kristallitorientierung (Textur) wurde bereits früh von Sisson (5) aufgeklärt, weiterführende Arbeiten zur Struktur- und Orientierung von Cellophan unter besonderer Berücksichtigung von Orientierung und lateraler Ordnung der Cellulosemoleküle erfolgten durch Haskell et al. (6-8).

Eine neue Möglichkeit der Herstellung von Cellulosefolien bietet das Aminoxidverfahren, bei dem eine Lösung von nicht derivatisierter Cellulose in NMMO-Wasser in einem Luftspalt verformt und anschließend im einfachsten Fall in Wasser ausgefällt wird. Hierbei stellt das zur Celluloseverformung erstmalig angewendete Blasextrusionsverfahren (9) eine besonders effektive Variante zur Herstellung von high-yield Cellulosefolien dar.

Im folgenden sollen erste Strukturuntersuchungen an Cellulose-Blasfolien aus Aminoxidlösung vorgestellt werden und in Verbindung mit ihren mechanischen Eigenschaften diskutiert werden. Cellophan- und Cuprophanproben aus industrieller Produktion wurden zum Vergleich mit einbezogen. Im einzelnen erfolgten folgende Untersuchungen:

1. Elektronenmikroskopische Charakterisierung der für die einzelnen Produkte typischen Morphologie und Hohlraumstruktur. Die Untersuchungen erfolgten an Ultradünnschnitten

von gequollenen und geeignet eingebetteten Folien mittels TEM in Direktdurchstrahlung (methodische Einzelheiten siehe (10)).

2. Röntgen-Weitwinkelmessungen zur Bestimmung des Kristallinitätsgrades und von lateralen Kristallitgrößen (Röntgenmethodik siehe (11)).
3. Röntgen-Texturuntersuchungen zur Charakterisierung der Orientierung der kristallinen Bereiche in Abhängigkeit von Herstellungsbedingungen und mechanischen Eigenschaften. Hierzu wurden Durchstrahlungsrichtungen in unterschiedlichen Proben-Durchstrahlungsrichtungen sowie die Aufnahme von Polfiguren ausgewählter Netzebenen in Transmissions- bzw. Reflexionstechnik mittels Siemenstexturgoniometer.

## 2. Probenmaterial und mechanische Eigenschaften

Um eine Einordnung der neuen Folien hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zu ermöglichen, sind in Tabelle 1 die Eigenschaften konventioneller und alternativer Materialien zusammengestellt. Die dem Stand der Technik entsprechende Cellophanfolie weist ein hohes Eigenschaftsniveau auf und ist hinsichtlich Längs- und Quereigenschaften besser ausbalanciert als die Cuprophanfolie, die aufgrund ihres anderen Einsatzgebietes in anderer Weise optimiert wurde. Aus der Tabelle wird deutlich, daß die mittels Aminoxidverfahren hergestellte Blasfolie das Eigenschaftsniveau der traditionellen und über Jahrzehnte weiterentwickelten Produkte auf Anhieb erreicht und überbietet. Insbesondere ist durch das Blasverfahren auch ein weitgehendes Ausbalancieren der Eigenschaften in Maschinent- und transversaler Richtung möglich, wie in unserem Beitrag (12) zur Herstellung der Blasfolien gezeigt wurde. Das Potential von Folien aus Aminoxidlösung wird auch durch die über einen Dorn verformten Wursthüllen der Fa. Viskase, Chicago, deutlich, deren Eigenschaften die von entsprechenden Viskose-Schlauchfolien um etwa das 2,5-fache übertreffen sollen (13). Eine weitere Alternative zur Folienherstellung bietet die Verformung von direkt in Natronlauge gelöster Cellulose z.B. nach dem CELSOL-Verfahren (14), wobei die hierzu veröffentlichten Eigenschaften noch nicht das Niveau der konventionellen Produkte erreicht haben.

Tab. 1 Mechanische Eigenschaften verschiedener Folientypen aus Regeneratcellulose

Eigenschaft	Konventionelle Produkte			Alternative Verfahren	
	Cellophan Literatur (15)	Courtaulds 300P ... 600P	Cuprophan (Akzo-Nobel)	NMMO Blasfolien	CELSOL Lösung in NaOH (14)
Festigkeit Längs [MPa]	20 ... 100	125 *	173	100 ... 300	32,5
Festigkeit quer [MPa]		75 *	45	50 ... 200	
Dehnung längs [%]	15 ... 40	25 *	13	2 ... 40	10,2
Dehnung quer [%]		75 *	127	2 ... 30	
E-Modul längs [GPa]	2 ... 3	4,7 ... 5,4	6,9	2 ... 8	
E-Modul quer [GPa]		3,7	1,4	2 ... 8	
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]		20 ... 40	8	5 ... 100	20 ... 40

\* Herstellerangaben

Neben den oben spezifizierten Cuprophan- und Cellophanproben (300P, 600P) haben wir eine Reihe von Blasfolien in die Untersuchungen einbezogen, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Bei diesen Blasfolien wurde insbesondere das Verhältnis von Längs- und Querverzug variiert mit entsprechenden Auswirkungen auf die Eigenschaften. Für die Herstellung wurde

ein Kiefer-Sulfatzellstoff (Buckey V60) mit einem DP (Cuoxam) von ca. 520 eingesetzt, die Cellulosekonzentration der Lösung betrug 9%. Die Trocknung der Folien erfolgte an Luft unter isometrischen Bedingungen, d.h. bei fixierten Folienlängs- und Querabmessungen.

Tab. 2 Probenmaterial Blasfolien

Proben-Nr.	$\sigma$ längs MPa	$\sigma$ quer MPa	E längs MPa	E quer MPa	Bemerkung zur Probenherstellung
BF 1	120	80	2965	1950	zunehmender Abzug in Maschinenrichtung
BF 2	116	78	2760	2360	
BF 3	148	98	2983	2993	
BF 4	168	80	3881	2417	
					Abzug
BF 5	203	109	5404	1595	längs quer 1 : 4,5 1 : 1,2
BF 7	163	76	4050	2840	1 : 3 1 : 1,1
BF 8	180	114	3972	4522	1 : 3 1 : 1,2
BF 10	173	149	3991	4872	1 : 3 1 : 1,6
BF 11	149	52	4686	1790	Variation innere Luftspaltlänge und Blasverhältnis
BF 13	114	82	4758	4416	
BF 17	122	78	4899	4618	

### 3. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten von Cellophan und Cuprophan sind in Abb. 1 gegenübergestellt. Es wird sehr deutlich, daß sich die Querschnittsmorphologien dieser konventionellen Produkte signifikant unterscheiden. Cellophan weist eine charakteristische Schichtstruktur auf mit einer verdichteten Randzone von etwa 50 ... 90 nm Dicke und einer darunterliegenden aufgelockerten Schicht von ca. 0,5  $\mu\text{m}$  Dicke, in die relativ große Hohlräume (Vakuolen) mit Durchmesser von ca. 35 nm bis 85 nm eingelagert sind. Das Innere

der Cellophanfolie ist relativ homogen und durch ein wieder dichteres Netzwerk von Cellulosefibrillen gekennzeichnet. Es liegen gleichmäßig verteilte Poren mit einem Durchmesser von weniger als ca. 10 nm vor, daneben treten aber auch größere Hohlräume auf, die mit den Vakuolen der Randschicht vergleichbar sind und besonders im Mittelteil der Folie spindelförmig erscheinen.

Im Vergleich dazu liegt bei Cuprophan eine relativ homogene Querschnittsstruktur vor, bei der die feinporeige, dichte Struktur des Inneren bis nahezu an die Oberfläche reicht. Eine verdich-



**Querschnittsmorphologie von Cellophan und Cuprophan**

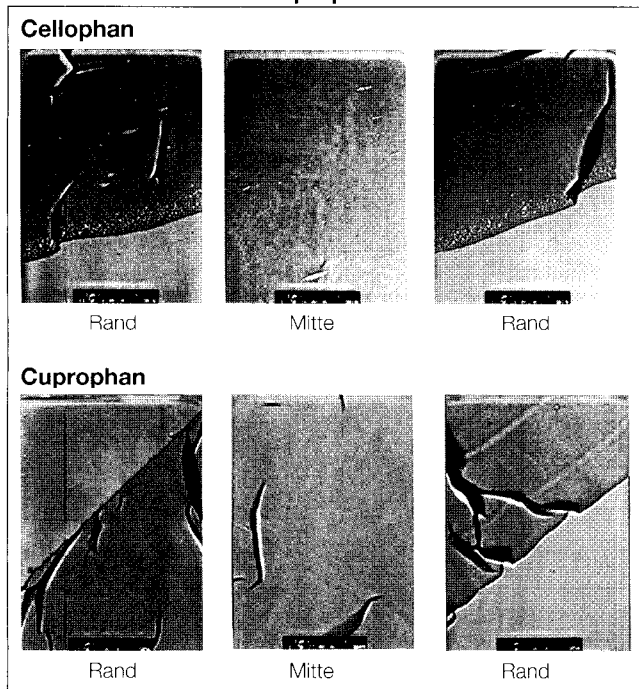


Abb. 1

tete Randschicht ist nur ansatzweise zu erkennen. Die Größe der feindispersen Poren ist kleiner als 10 nm. Die gefundenen Ergebnisse an Cellophan und Cuprophan entsprechen damit früheren Arbeiten (4) und sind durch die unterschiedlichen Strukturbildungsbedingungen der beiden Materialien zu erklären.

Die Querschnittsmorphologie unserer Blasfolien ist in Abb. 2 veranschaulicht. Es zeigt die charakteristische Struktur, wie sie ohne große Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben

**Symmetrische Querschnittsmorphologie von Blasfolien aus Aminoxidlösung (Wasserfällung)**

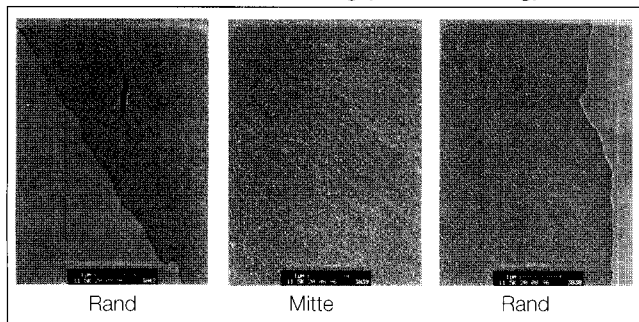


Abb. 2

bei Fällung der Aminoxidlösung in Wasser auftritt. Die Blasfolien weisen ähnlich wie Cuprophan eine relativ gleichmäßige morphologische Struktur auf und eine nur sehr dünne Randschicht mit verdichteter Struktur. Das Innere der Blasfolien erscheint wie ein fibrilläres Netzwerk von Regeneratcellulose, mit den eingeschlossenen Poren als Komplementärstruktur. Die Netzwerkdichte ist dabei im Vergleich zum Cuprophan etwas geringer, die Poren entsprechend größer. Die Netzwerkdichte der Blasfolien nimmt in der Tendenz vom Rand zum Inneren leicht ab, die Porengröße entsprechend zu. Ähnlich wie bei Fäden nach dem Aminoxidverfahren läßt sich die Morphologie der Blasfolien durch veränderte Fällmedien, z.B. alkoholische, oder durch Nachbehandlungen verändern. Insbesondere ist es beim Blasverfahren möglich, durch unterschiedliche Fällbäder im Innern und Äußeren der Schlauchfolie eine asymmetrische

Struktur zu verwirklichen. Beispiele hierfür sind in Abb. 3 gegeben. Im oberen Teil des Bildes ist eine über den Querschnitt graduell veränderte Hohlraumstruktur erkennbar, wie sie durch

**Asymmetrische Querschnittsmorphologie durch unterschiedliche Fällmedien innerhalb und außerhalb des Folienschlauches**

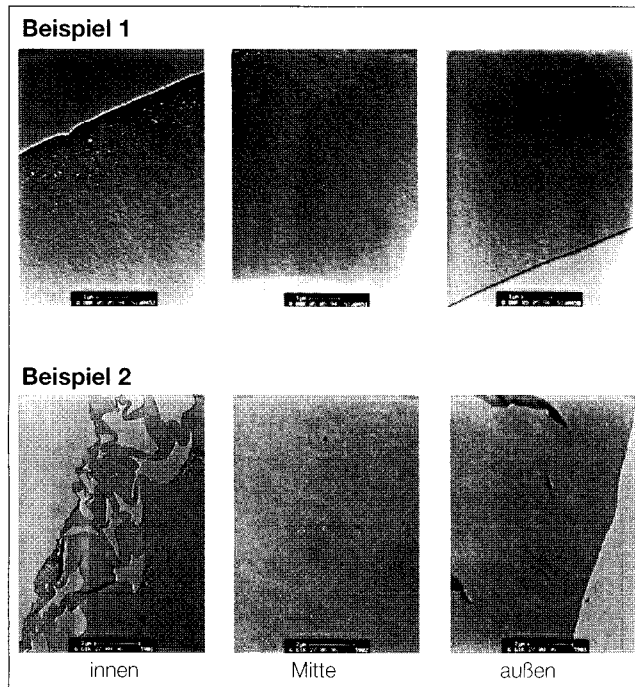


Abb. 3

Einsatz eines weichereren Fällmittels im Innern der Schlauchfolie erzeugt werden kann. Der untere Teil des Bildes zeigt das Ergebnis einer extrem asymmetrischen Fällung, wobei die zerklüftete Struktur und die riesigen Hohlräume durch einseitige Fällung in Heptanol erzeugt wurden. Das Aminoxid-Blasverfahren bietet damit prinzipiell hervorragende Möglichkeiten, Dichtegradienten und Porenstrukturen gezielt einzustellen und damit z.B. die Membraneigenschaften der Folien zu steuern.

**4. Kristallinitätsgrad und Kristallitgrößen**

Aus der Röntgenweitwinkelstreuung isotropierter Proben wurden Kristallinitätsgrade und Unordnungsparameter (k-Faktor) nach der Methode von Ruland und Vonk ermittelt. Mittlere Kristallitgrößen (Gewichtsmittel) wurden aus den Halbwertsbreiten der separierten Hauptinterferenzen nach der Scherrerformel berechnet. Die so bestimmten Kristallitgrößen stellen minimale mittlere Abmessungen senkrecht zu den Netzebenen der ausgewerteten Reflexe dar. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Kristallinitätsgrade der von uns untersuchten Cellophan- und Cuprophanfolien liegen um 45% und unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit unserer Methode nicht. Die Kristallinität der Blasfolien aus Aminoxidlösung ist generell etwas geringer, sie liegt bei ca. 40% und es treten kaum signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Blasfolienproben auf. Der ebenfalls ermittelte Unordnungsparameter, der die Gitterstörungen und damit die innere Ordnung der kristallinen Bereiche summarisch erfaßt, liegt für sämtliche Proben im Bereich von 2,5 bis 2,9 und damit innerhalb der Fehlergrenze der Auswertung. Weitere Unterschiede zwischen Cellophan und

Cuprophan auf der einen Seite und den Blasfolien auf der anderen Seite ergaben sich hinsichtlich der lateralen Kristallabmessungen, wobei die Kristallitgrößen der Blasfolien im Mittel etwas kleiner als die der konventionellen Produkte sind. Die zwischen den einzelnen Blasfolien gefundenen geringen Kristallitgrößenunterschiede werden dabei nicht als signifikant angesehen.

Die Kristallinität und die Kristallitgrößen der Blasfolien aus

Aminoxidlösung entsprechen damit im wesentlichen den Werten, die wir auch an Fasern des Aminoxidverfahrens gemessen haben (11). Wir haben dabei an einer großen Reihe von Fasern und Blasfolien aus Aminoxidlösung die Erfahrung gemacht, daß die laterale übermolekulare Ordnung kaum variiert werden kann, solange als Fällmedium Wasser eingesetzt wird. Es ist daher nicht auszuschließen, daß ein übermolekulares Grundmuster bereits im Lösungssystem Cellulose-NMMO-Wasser vorgeprägt ist.

**Tab. 3 Kristallinitätsgrad, Unordnungsparameter und Kristallitgrößen von Folien**

Folientyp	Kristallinitätsgrad %	k-Faktor 10 <sup>-2</sup> nm <sup>2</sup>	Kristallitgrößen D(hkl) in nm		
			(1-10)	(110)	(020)
Cellophan	44,6	2,7	5,3	5,2	3,6
Cuprophan	46,0	2,9	5,3	4,2	3,3
Blasfolie	38 ... 41	2,6 ... 2,8	3,5 ... 4,1	3,5 ... 4,1	3,0 ... 3,3
BF 1	40,2	2,5			
BF 2	40,7	2,6	3,6	4,0	3,1
BF 3	40,5	2,8			
BF 4	40,5	2,8	3,5	3,9	3,0
BF 5	37,8	2,8	4,1	3,9	3,0
BF 7	37,3	2,6	3,5	3,7	3,3
BF 10	39,5	2,7	3,4	3,5	3,3

## 5. Kristallitorientierung

Es ist bekannt, daß die mechanischen Eigenschaften von Polymerfolien entscheidend von der Orientierung der Makromoleküle abhängen. Wir haben Untersuchungen zur Kristallitorientierung der Cellulosefolien mittels Röntgen-Planfilmaufnahmen und mittels Röntgen-Texturgoniometer vorgenommen. Abb. 4 zeigt charakteristische Planfilmaufnahmen

**Röntgenfilmaufnahmen einer Cellulose-Blasfolie in unterschiedlichen Durchstrahlungsrichtungen**

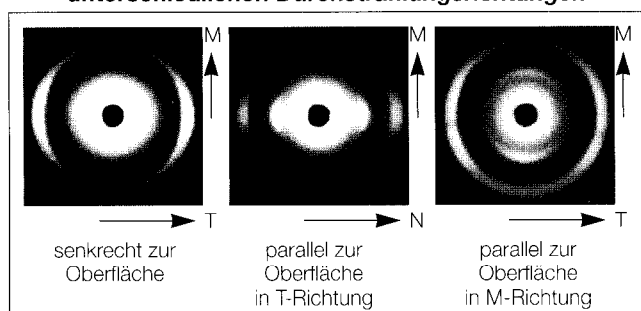


Abb. 4

einer Blasfolie, die in unterschiedlichen Richtungen, d.h. senkrecht und parallel zur Folienoberfläche durchstrahlt wurde. Bei der senkrecht zur Folienoberfläche durchstrahlten Folie im linken Bild tritt die charakteristische (1-10)-Interferenz der Cellulose II nicht auf, während die intensitätsstarke (110)-Interferenz als Überlagerung einer ringförmigen und einer äquatorial angeordneten Komponente erscheint. Das Diagramm spiegelt eine uniplanare Textur mit axialer Komponente wider, bei der die (1-10)-Netzebenen der Kristallite bevorzugt parallel zur Oberfläche orientiert sind, die Celluloseketten in der Folienebene liegen und nur zum Teil in Maschinenrichtung ausgerichtet sind. Der (1-10)-

Reflex, der in senkrechter Durchstrahlung fehlt, tritt bei Durchstrahlung parallel zur Folienoberfläche am Äquator bzw. Meridian auf und läßt Rückschlüsse hinsichtlich des uniplanaren Orientierungsgrades der (1-10)-Netzebenen zu. Aus der unterschiedlichen azimuthalen Schärfe der Reflexe kann hier auf unterschiedliche Schwankungsbreiten der Netzebenen in Maschinenrichtung und quer dazu geschlossen werden. Die uniplanare Orientierung ist im gezeigten Fall schärfer in Maschinenrichtung, was aufgrund der axialen Komponente der Kettenausrichtung in Maschinenrichtung plausibel erscheint. Da jedoch Filmaufnahmen immer nur Schnitte durch die Verteilungsfunktion der Netzebenenormalen abbilden, sind weitergehende Diskussionen oft verwickelt und eindeutige Ableitungen nicht immer möglich.

Wir haben daher zur halbquantitativen Abschätzung der Orientierungsverhältnisse Polfiguren mittels Texturgoniometer ermittelt. Abb. 5 veranschaulicht das Prinzip der Polfigur. Die Folie ist mit einem probenfesten Koordinatensystem verbunden, dessen Achsen M-Maschinenrichtung, T-transverse Richtung und N-Normalenrichtung sind. Über der Probe befindet sich die sogenannte Lagekugel. Die Orientierung eines Kristalliten hinsichtlich einer Fläche (kristallographische Netzebene) wird durch die Normale (Pol) der betrachteten Netzebene angezeigt, die durch die Lagekugel stößt. Die Lage der Normalen wird durch die Polarkoordinaten  $\chi$  und  $\phi$  beschrieben. Die Verteilung der Durchstoßpunkte der Normalen einer ausgewählten Netzebenen-schar auf der Lagekugel spiegelt deren Orientierungsverteilung wider, die stereographische Projektion dieser Polverteilung in die Äquatorebene ist die Polfigur. Der Winkel  $m$  läuft dabei von der Mitte der Polfigur ( $0^\circ$ ) zum Rand der Polfigur ( $90^\circ$ ), die Zählung von  $\phi$  beginnt in Maschinenrichtung ( $0^\circ$ ). Die Polfigur eines ausgewählten Reflexes wird mit einem 4-Kreisgoniometer ermittelt, indem die Probe bei fest eingestelltem Bragg'schen Winkel um die Winkel  $\chi$  und

**Probenfestes Koordinatensystem  
Lagekugel und Polfigur**

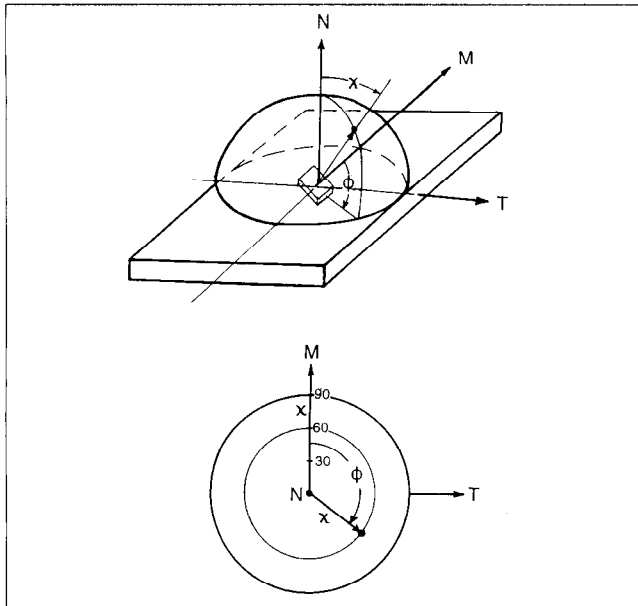


Abb. 5

$\phi$  gedreht und damit die Polfigur in geeigneter Weise abgetastet wird. Zu bedenken ist dabei, daß zur Bestimmung des Mittelteils der Polfigur ( $X = 0^\circ \dots 60^\circ$ ) die Probe in Reflexionsstellung untersucht werden muß, während der Rand der Polfigur ( $X = 50 \dots 90^\circ$ ) in Transmissionsstellung erhalten wird.

Zur Charakterisierung des Orientierungszustandes unserer Proben haben wir die Polfiguren der (1-10)-Interferenz in Reflexion ( $2\theta = 11,9^\circ$ ) und die der (110)-Interferenz ( $2\theta = 20,1^\circ$ ) in Transmission gemessen.

Im folgenden wird zunächst auf die (1-10) Polfiguren eingegangen, mit deren Hilfe die uniplanare Orientierung charakterisiert werden kann. Abbildung 6 zeigt die (1-10)-Polfigur von Cellophan in dreidimensionaler Darstellung, Abb. 7 die gleiche Polfigur in

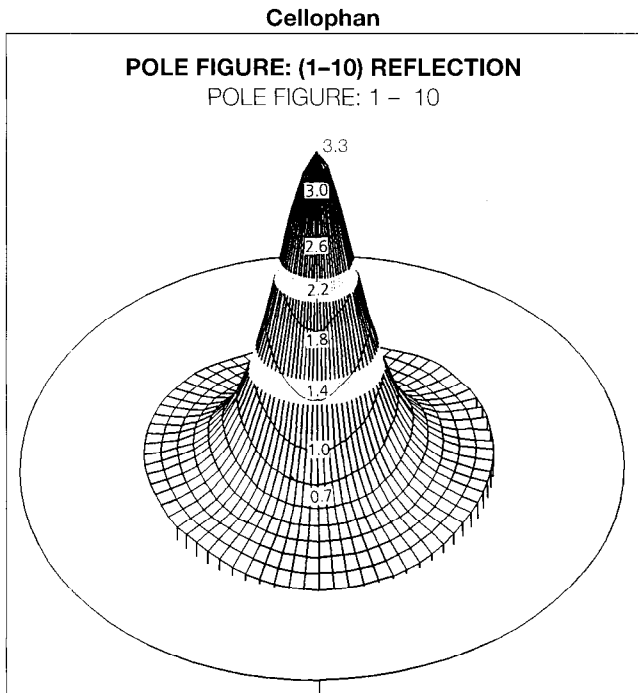


Abb. 6

**Cellophan**

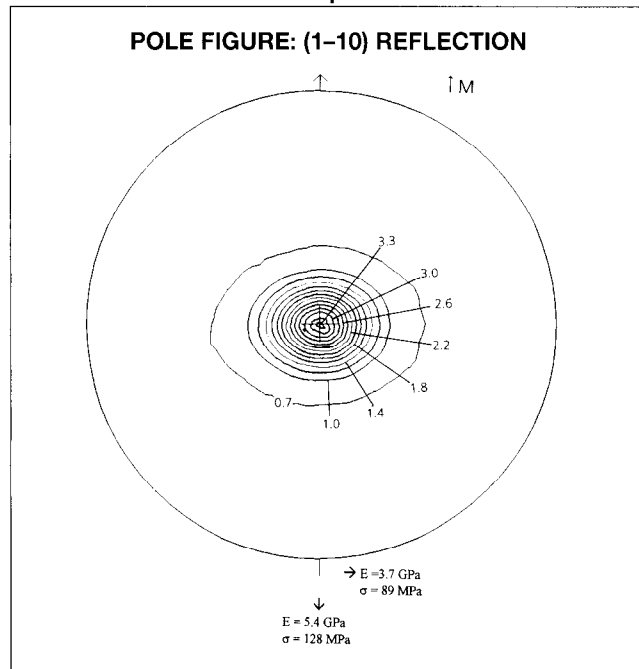


Abb. 7

Form der üblichen Höhenlinien. Es wird deutlich, daß die Schwankungsbreite der untersuchten Netzebene in Maschinenrichtung enger ist als in der dazu senkrechten Richtung. Offensichtlich wird die Parallelisierung der (1-10)-Kristallitflächen zur Folienoberfläche durch den Abzug in Maschinenrichtung verbessert. Der Grundtyp dieser Polfigur mit dem Maximum in Normalenrichtung der Folien, d.h. ein uniplanarer Texturtyp, tritt bei allen untersuchten Cellulosefolien auf. Beim Blasverfahren können die Längs- und Querverstreckung durch den Abzug und das Aufblasverhältnis in gewissen Grenzen unabhängig voneinander variiert werden. Das Ergebnis sind Orientierungsverteilungen und Eigenschaften, deren Anisotropie in der Folienebene gezielt eingestellt werden kann. Abb. 8 zeigt

**Cellophan**

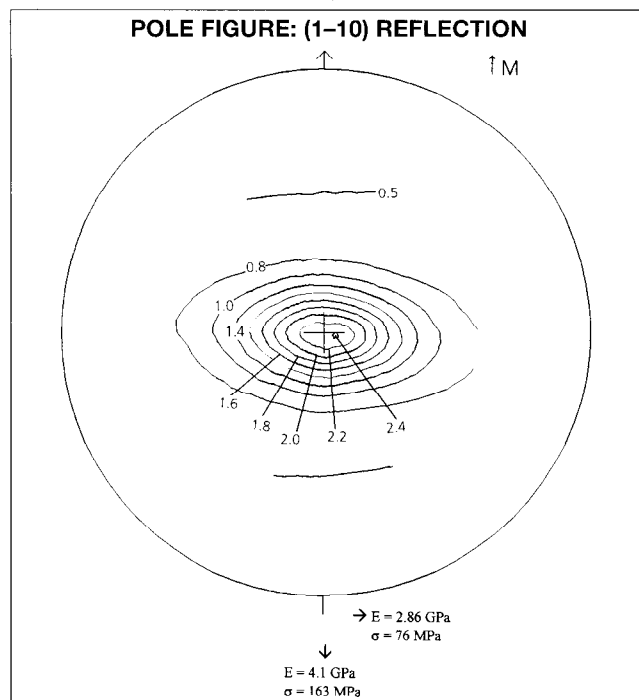


Abb. 8

die stark anisotrope Polfigur der Blasfolie 7, mit einem relativ großen Verhältnis von Längs- zu Querabzug. Abb. 9 zeigt als Extremfall die Polfigur der Blasfolie 13 mit nahezu kreisförmigen Höhenlinien. Zur quantitativen Charakterisierung wurden Schnitte durch die Polfigur in Maschinenrichtung und quer dazu angefertigt, ein Beispiel (BF 5) ist in Abb. 10 gegeben. Ein relatives Maß für den planaren Orientierungsgrad (OG) längs und quer zur Folienaufrichtung läßt sich aus der Halbwertsbreite der jeweiligen Verteilungskurve ermitteln:  $OG = (180 - \Delta X) / 180$ .

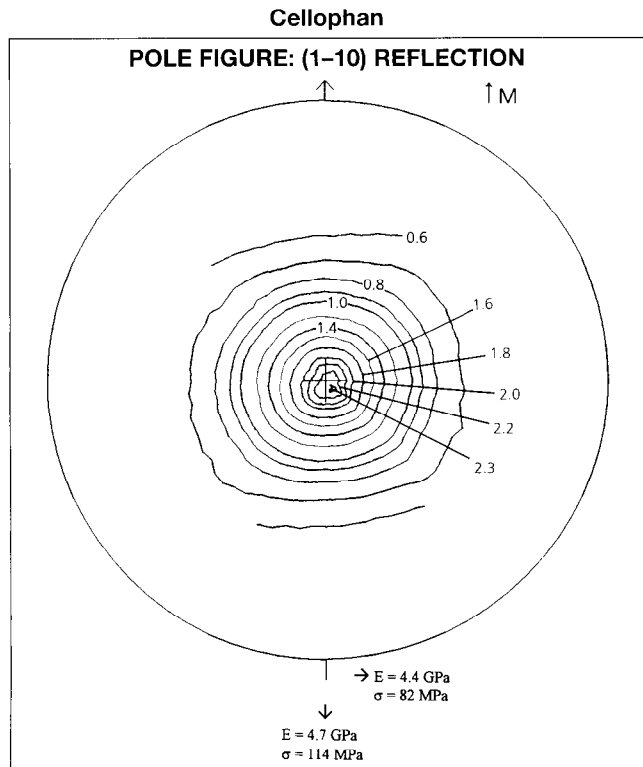


Abb. 9

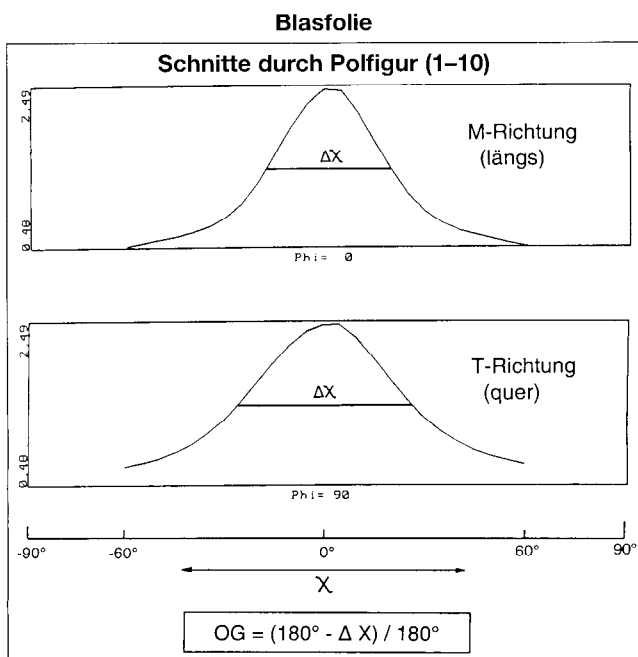


Abb. 10

**Anisotropie von mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom planaren Orientierungsgrad**

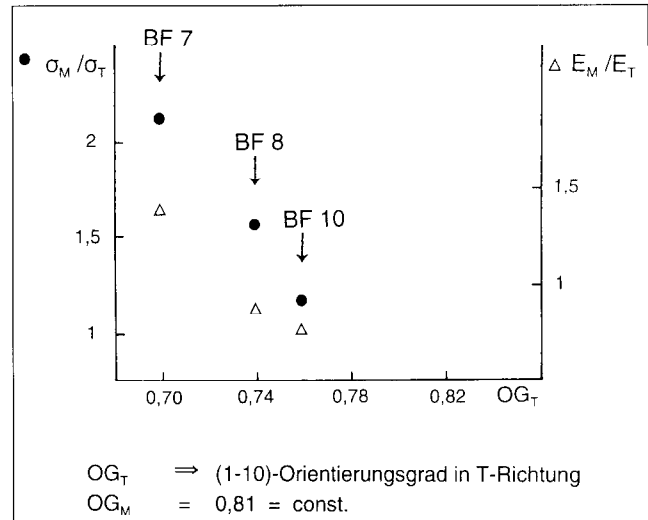


Abb. 11

Abbildung 11 zeigt für drei Proben, wie bei konstantem Längs- abzug und damit konstantem Orientierungsgrad in Maschinen- richtung ( $OG_M = 0,81$ ) das Verhältnis von Längs- und Quer- festigkeit und von Längs- und Quermodul vom planaren Orientierungsgrad ( $OG_T$ ) in Querrichtung abhängt. Die Variation von  $OG_T$  erfolgte über das Aufblasverhältnis (vergl. Tab. 2).

Bei gegebener uniplanarer Orientierung ist natürlich die  $\phi$ - abhängige Verteilung der Kettenachsen in der Folienebene von Interesse. Der zu dieser Bestimmung ideale (004)-Ketten- richtungsreflex erwies sich leider als zu schwach für eine Polfigurenermittlung. Wir haben daher in Transmissionstechnik den intensitätsstarken (110)-Reflex vermessen. Dieser Netz- ebenennormale senkrecht zur Kettenrichtung, liegt und einen Winkel von ca.  $85^\circ$  zur Normalen der planar orientierten (1-10)- Ebene bildet. Die Polfigur des (110)-Reflexes spiegelt damit in gewisser Weise auch die Kettenverteilung in der Folienebene wider. Abb. 12 zeigt die entsprechende Polfigur des Cuprophans

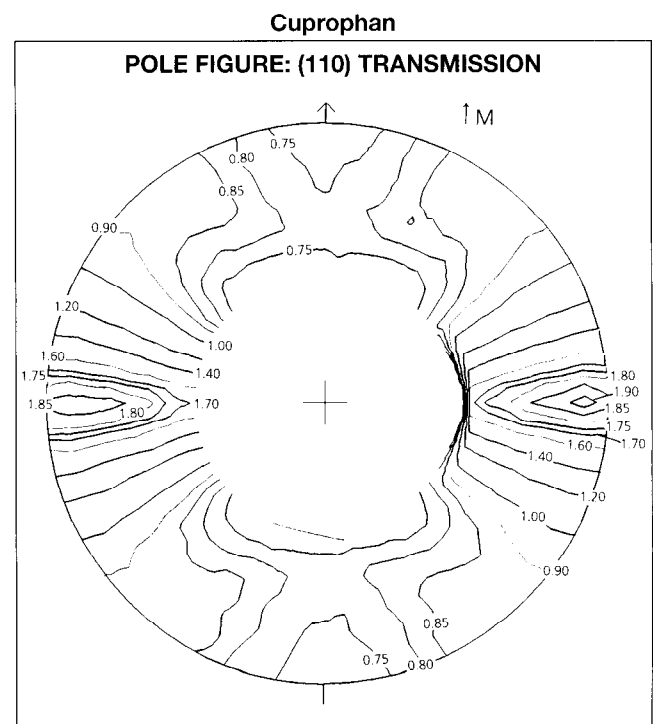


Abb. 12

als einer extrem uniaxial gereckten Folie. Man erkennt die bevorzugte Ausrichtung der Ketten in der Folienufrichtung an der engen Verteilung der (110)-Polfigur mit den scharfen Maxima am Äquator. Im Vergleich dazu zeigt Abb. 13 die viel weniger ausgeprägte Orientierung der (110)-Ebene und damit eine gleichmäßigere Kettenverteilung in der Folienebene für die biaxial verformte Blasfolienprobe BF 13. Wir haben nun einen

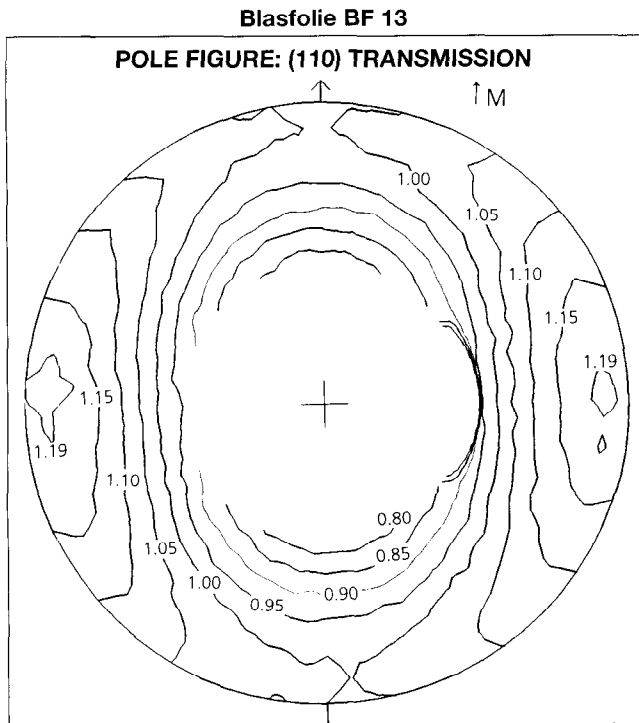


Abb. 13

Schnitt derart durch die Polfigur gelegt, daß bei konstantem  $X = 85^\circ$  die  $\phi$ -Abhängigkeit der Verteilung resultiert, d.h. einen kreisförmigen Schnitt entlang des Kammes der (110)-Polfigur. Die Ergebnisse von verschiedenen Folien sind in Abb. 14 zusammengestellt. Cuprophane weist die schärfsten Peaks und den geringsten Untergrund auf und damit die stärkste uniaxiale

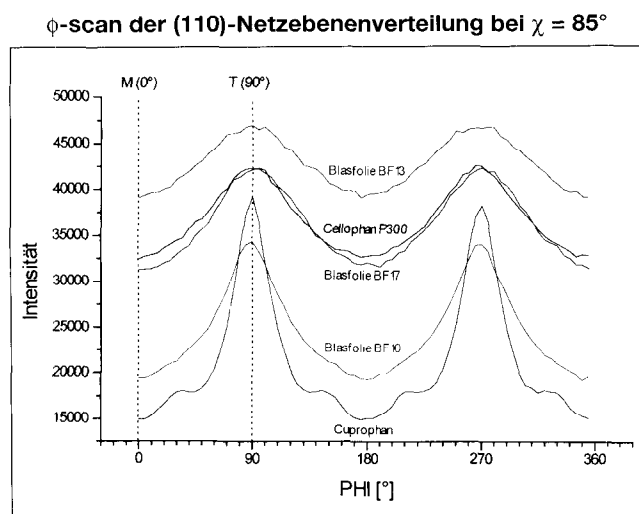


Abb. 14

Texturkomponente. Im Vergleich dazu hat Cellophan einen höheren Untergrund (isotrop verteilte Ketten in der Folienebene) und schwächere und breitere Peaks der uniaxialen Komponente, die einer besseren Balance von mechanischen Längs- und Quereigenschaften entspricht. Anhand der gezeigten Kurven für Blasfolien wird deutlich, daß die Kettenorientierung in der Folienebene in weiten Bereichen einstellbar ist.

## 6. Schlußfolgerungen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Blasverfahren hervorragende Möglichkeiten bietet, Strukturen und Eigenschaften von Cellulosefolien in weiten Bereichen zu variieren und damit unterschiedlichen Anforderungen anzupassen. Die mechanischen Eigenschaften traditioneller Cellulosefolien werden dabei erreicht und übertroffen. Unter Berücksichtigung des vergleichsweise einfachen Herstellungsverfahrens von Blasfolien aus Amrioxidlösung eröffnen sich damit neue Möglichkeiten für Cellulose-Regeneratfolien in unterschiedlichen Einsatzgebieten.

## Danksagung

Wir danken Frau Dipl.-Ing. Schlawne für elektronenmikroskopische Untersuchungen und Herrn Dr. Bauer für die Ermittlung mechanischer Eigenschaften.

Die Arbeiten wurden gefördert mit Mitteln aus dem Schwerpunktprogramm "Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign" der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

## Literatur

1. Jayme, G. und Balsler, K.: Das Papier 18 (1964) 746
2. Jayme, G. und Balsler, K.: Das Papier 19 (1965) 572
3. Jayme, G. und Balsler, K.: Das Papier 19 (1965) 741
4. Jayme, G. und Balsler, K.: Das Papier 21 (1967) 678
5. Sisson, W.A.: J. Phys. Chem. 40 (1936) 343
6. Haskell, V.C. und Owens, D.K.: J. Appl. Polymer Sci. 4 (1960) 225
7. Haskell, V.C. und Owens, D.K.: Text. Res. J. 30 (1960) 993
8. Miller, M. und Haskell, V.C.: J. Appl. Polymer Sci. 5 (1961) 627
9. Offenlegungsschrift DE 44 21 482 A1
10. Purz, H.J., Graf, H. und Fink, H.-P.: Das Papier 49 (1995) 714
11. Fink, H.-P. und Walenta, E.: Das Papier 48 (1994) 739
12. Weigel, P. und Fink, H.-P.: Lenzinger Berichte 1996
13. PCT-Patentanmeldung WO 93/13670
14. Nousiainen, P.u.a.: Proc. ISF '94, 26-28 October 1994, Yokohama, Japan
15. Cellulosic Polymers, Hansa Publishers, R.D. Gilbert (Ed.), Munich 1994, p. 211

# EIGENSCHAFTSÄNDERUNGEN IM AL CERU-FADEN DURCH ZWEITPOLYMERE

Eberhard Taeger, Klaus Berghof, Reinhard Maron, Frank Meister,  
Christoph Michels, Dieter Vorbach  
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V., Deutschland

Wissenschaftler des TITK beschäftigen sich seit Anfang der 80-er Jahre mit der Celluloseauflösung in N-Methylmorpholin-N-oxid (im weiteren als N-Oxid bezeichnet) und der Verwendung dieser Lösungen.

Ein wesentlicher Grund für das mehr als 15-jährige Interesse an dieser Arbeitsrichtung ist in der künftigen Bedeutung des Rohstoffes Cellulose zu sehen.

Die heutigen Energie- und Industrierohstoffe werden noch ganz überwiegend der fossilen Reserve entnommen. Aktuelle Angaben<sup>1)</sup> zu Vorräten und Verbräuchen machen auch bei optimistischer Bewertung der Exploration neuer abbaufähiger Vorkommen und der Steigerung des Ausbeutungsgrades deutlich, daß mit einigen Jahrhunderten die Größenordnung der Endlichkeit der fossilen Kohlenstoffträger sichtbar wird, da die Erneuerungsrate der fossilen Ressourcen über die Zufuhr von ca.  $7 \cdot 10^7$  t/a organischen Sedimenten aus dem Kohlenstoffkreislauf in den Ozeanen im Vergleich zur Verbrauchsrate vernachlässigt werden kann. In absehbarer Zeit werden also die rezenten organischen Moleküle zwangsläufig zur dominierenden Rohstoffquelle, wobei die herausragende Stellung der Cellulose aus Abb. 1 hervorgeht.

sen (Hemicellulose)-anteil reduzierte Cellulosemenge kann annähernd mit 50 % der Gesamtbioasse des Festlandes angesetzt werden. Als Bilanz ergibt sich:

- Cellulose ist als in der Evolution sehr erfolgreiche Spezies das mengenmäßig bei weitem häufigste organische Molekül auf der Erde,
- in einem Pool von  $0,5 \cdot 10^{12}$ - $0,9 \cdot 10^{12}$  t Cellulose auf der Erde, werden jährlich auf den Kontinenten ca.  $3,15 \cdot 10^{10}$  t auf- und abgebaut, wovon bei verantwortungsvollem Handeln ständig eine ausreichend große Menge über den Bypass der Nutzung als Chemie- und Energierohstoff ohne Störung des natürlichen CO<sub>2</sub>-Kreislaufes geführt werden kann.

Diese CO<sub>2</sub>-Neutralität des regenerierbaren natürlichen Massenpolymeren Cellulose gewinnt bei gegenwärtig  $2,6 \cdot 10^{13}$  Jato anthropogenen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes -  $2,1 \cdot 10^{10}$  t/a durch direkte oder indirekte Verbrennung fossiler C-Träger,  $5 \cdot 10^9$  t/a durch Feuerrodung - (zunehmende Bedeutung, weil 56 % dieser Menge nicht von den Ozeanen aufgenommen wird und sich als Treibhausgas in der Atmosphäre anreichert.

Ein weiteres Motiv für die langjährige Beschäftigung mit Cellulose-N-Oxid-Lösungen liegt in der im Zuge der Arbeiten gewachsenen Erkenntnis, daß das untersuchte Grundverfahrensprinzip, - Celluloseauflösung in einem salzfreien, ungiftigen, in jedem Verhältnis mit Wasser mischbaren Lösungsmittel und direkte Polymerfällbarkeit in Wasser - technisch-technologische Spielarten mit überdurchschnittlicher Variationsbreite zuläßt.

Wie in Abb. 2 veranschaulicht, kann die reine oder auch mit einem homogen gelösten Zweitpolymeren legierte bzw. mit feindispersierten Zusatzstoffen modifizierte Celluloselösung vergleichbar mit einer Polymerschmelze zum Blasen von Folien und Hohlkörpern genutzt werden. Eine im Blasfolieverfahren erwungene Querreckung wirkt sich dabei günstig aus.

## Vorräte wichtiger rezenter Rohstoffe

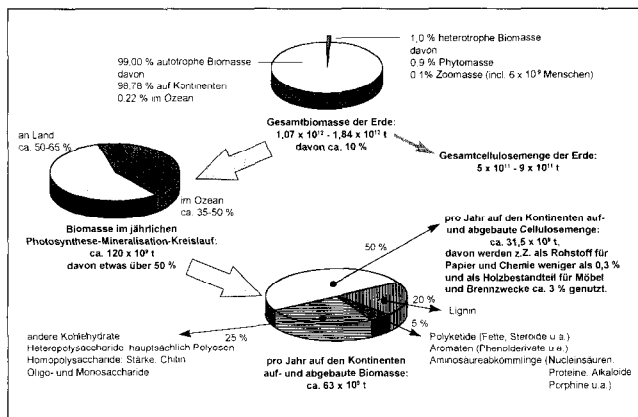


Abb. 1

Von der auf  $1,07 \cdot 10^{12}$  bis  $1,843 \cdot 10^{12}$  t geschätzten Menge natürlich gebildeter rezenter organischer Substanz, die zu knapp 99 % kontinentale autotrophe Phytomasse darstellt, werden jährlich etwa 10 %, zwischen  $120 \cdot 10^9$  t<sup>2)</sup> bis  $200 \cdot 10^9$  t<sup>3)</sup> in dem Licht-getriebenen Kreislauf Photosynthese-Mineralisation umgewälzt.

Nach den aktuelleren Daten<sup>2)</sup> produziert die autotrophe Assimilation netto - d. h. vermindert um den zur ATP-Energiegewinnung durch Atmung in der Pflanze wieder verbrauchten annähernd gleichgroßen Anteil - etwa  $63 \cdot 10^9$  t kontinentale Biomasse pro Jahr. Die im Ozean synthetisierte und wieder mineralisierte Menge schwankt in den Schätzwerten zwischen 50 % bis 100 % dieser Masse. Die um den Lignin- und Poly-

## Variationsmöglichkeiten der Nutzung von N-Oxid-Cellulose-Lösungen

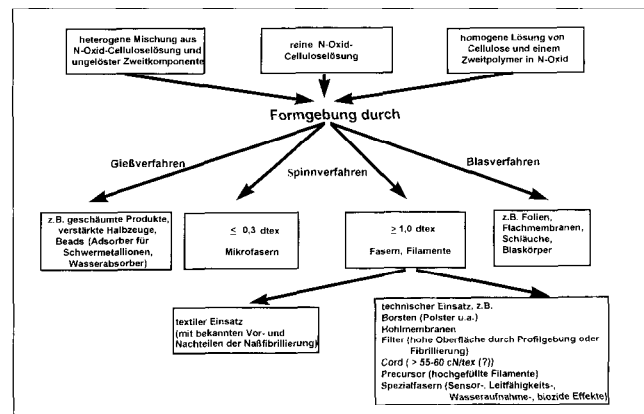


Abb. 2

Eine reine Flachfolienextrusion mit Verzug im Luftspalt führt im Quereinsprung zu technisch kaum beherrschbaren Dicken-schwankungen.

In einem Gießverfahren ohne Verzug können zum Beispiel Vliese getränkt und so mit einer Cellulosematrix versehen werden. In Wasser koagulierte Tropfen zeigen nach Herauslösen des N-Oxids poröse Strukturen und eignen sich bei Verankerung eines zweiten funktionellen Polymeren im ausgefallenen Cellulosegerüst als Beads für verschiedene Aufgaben.

Die erst oberhalb von 72° C fließende N-Oxid-Cellulose-Lösung kann durch Zugabe eines zweiten mit N-Oxid mischbaren Lösungsmittels so eingestellt werden, daß sie bei Zimmer-temperatur noch nicht erstarrt. Solche Lösungen lassen sich vorzüglich zur Herstellung von Cellulosemikrofasern verwenden.

Im Vordergrund einer Formgebung steht natürlich die Fadenbildung in Düsenbohrungen. Hier müssen die verfahrens-simmanenten Möglichkeiten zur Erspinnung im Querschnitt profilierter oder auch hohler Fäden genutzt werden. Typische Einsatzfälle wären textile Effekt-fäden oder technische Fasern z. B. für Filtermaterialien mit der großen Oberfläche eines sternförmigen Faserquerschnitts, hohle Fasern für Polster und Membranen, bändchenförmige Filamente für Bindgarne und Netzverpackungen, Monofile für Schmirgelborsten und dgl.. Zusätzlich lassen sich auch hier wieder die Effekte eines eingelagerten Zweitpolymeren oder mit geeigneten Pigmenten die Vorteile der Spinnmassefärbung nutzen.

N-Oxid-Cellulose-Lösungen sind strukturviskos. Nullscherviskositäten von mehreren 1000 Pa·s stehen um bis zu zwei Größenordnungen reduzierte Werte im Scherfeld der Düsenbohrung gegenüber<sup>71</sup>. Entsprechend ausgeprägt ist die Orientierung der Makromoleküle in Spritzrichtung. Im Vergleich zu Viskosefäden können daher problemlos höhere Festigkeiten erreicht werden.

Andererseits ist es offenbar schwierig, den relativ leicht zu realisierenden Festigkeitsbereich von 40-45 cN/tex in den Cordbereich von > 55 cN/tex zu steigern. Theoretische Betrachtungen<sup>81</sup> sagen für hochorientierte Cellulose II Festigkeiten von 70-80 cN/tex und einen Anfangsmodul bis 34 GPa voraus. Es bleibt zu klären, ob das deutliche Unterschreiten der Theorie-werte bei Lyocell-üblichen DP-Werten der Cellulose auf ein Orientierungs- oder auf Fadendefekte zurückzuführen ist. In der Patentliteratur enthaltene Angaben zu Lyocell-Cordqualitäten beziehen sich auf sehr hochmolekulare Cellulose.

Ergebnislos bezüglich mechanischer Hochleistungswerte verliefen auch die bereits seit Anfang der 80-er Jahre von uns<sup>51</sup> und anderen Arbeitsgruppen<sup>61</sup> durchgeführten Versuche zur Verspinnung flüssig-kristalliner Cellulose-N-Oxid-Lösungen, die Cellulosekonzentrationen > 20 % erfordern. Die Lösungen bilden cholesterische Phasen aus, die für hoch-fest Eigenschaften notwendigen nematischen Strukturen konnten zeit-stabil nicht erzeugt werden.

Interessant sind die Effekte von Filamenten, die aus Cellulose-N-Oxid-Lösungen mit hohen Anteilen geeigneter pulverförmiger Anorganika herstellbar sind. Verglühen des Celluloseanteiles läßt einen sinterfähigen anorganischen Faden zurück. Auf die Eigenschaften höherprozentig C-gefüllter Filamente wird im folgenden noch näher eingegangen.

In der textilen Verwendung stehen die besonderen Vorzüge der Lyocellfaser: Festigkeiten höher als Baumwolle nahe Polyester, Schrumpffreiheit bei Beibehaltung aller Gebrauchsvorteile der Viskosefaser im Vordergrund. Die spezifische Naßfibril-lierung ermöglicht einerseits neue Oberflächeneffekte, setzt andererseits aber auch z. B. durch Farbaufhellung im feucht beanspruchten Bereich deutliche Einsatzgrenzen.

In unserer Arbeitsgruppe Celluloseforschung haben wir uns mit der Vernetzung der Cellulose zur Dämpfung der Naßfibril-lierung beschäftigt. Die erprobten Varianten sind schematisch in Abb. 3 zusammengefaßt. In der ersten Versuchsreihe wurden gegenüber Diisocyanaten im Vergleich zur Cellulose reaktivere Polymere heterogen (Chitosan) bzw. homogen (Polyethylenimin) in den Cellulosefäden in Mengen von 5-10 % bezogen auf den Feststoffanteil eine 10 %igen Celluloselösung eingemischt und im spinnfeuchten Faden mit einer wässrigen Lösung der Bisulfittaddukte von Hexamethyldiisocyanat behandelt. Eine Beeinflussung der Naßfibril-lierung konnte nicht festgestellt werden.

Erprobte Cellulosevernetzungen im Faden

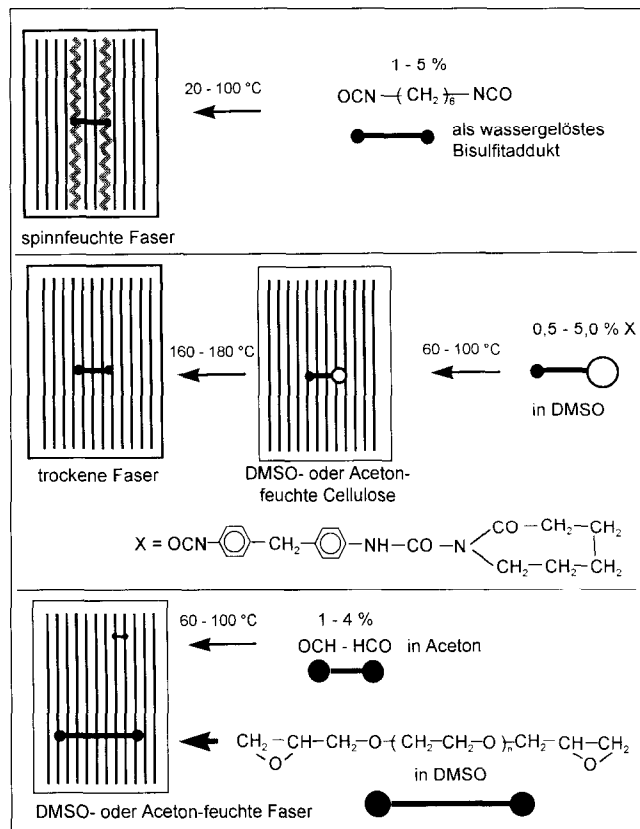


Abb. 3

Signifikante Effekte ließen sich dagegen auf folgenden Wegen erreichen:

- Derivatisierung der Cellulose in Aceton oder DMSO mit einem einseitig Caprolactam-verkappten Diisocyanat und Freisetzung der blockierten Isocyanatgruppe unter Cellulosevernetzung bei 160-180° C im ersponnenen Faden.
- Direktvernetzung des Wassers gegen DMSO ausgetauschten Cellulosefadens mit einem bivalenten kurz-kettigen (Glyoxal) bzw. langkettigen (Polyethylenglykol-di-glycidyl-ether) Vernetzer bei höherer Temperatur.

Die Naßscheuerwerte, gemessen nach der bekannten TITK-Prüfmethode<sup>9</sup>, lassen sich bei Vernetzerkonzentrationen von 0,5-5 % bezogen auf Cellulose von 10-20 Touren problemlos um den Faktor  $10^3$  anheben, wobei der praktische Einsatz maximal 500 Touren verlangt. Charakteristischer Weise fällt jedoch bereits bei einer solchen dem Gebrauch angepaßten Naßscheuerwertsteigerung die Dehnung auf 50-65 % und die Schlingenreißkraft sogar auf 40 % des Ausgangswertes ab. Kurzkettige Vernetzer führen schon bei etwa 250 Scheuertouren zur Extremversprödung.

Diese unbefriedigenden Ergebnisse sind hinsichtlich des Einsatzes von Vernetzern sicher noch nicht das letzte Wort. Auf erste ermutigende Resultate können die Kollegen unserer Textilforschung bei der Erprobung bivalenter Reaktivfarbstoffe verweisen<sup>10</sup>. Andere Wege zur Beherrschung des Naßfibrillierungsproblems werden international mit der Aufhebung optisch sichtbarer Spleißeffekte durch enzymatische Nachbehandlungen in der Veredelung bereits praktisch beschriftet, bzw. in der Stufe der Fadenbildung durch zugelassene Relaxation z. B. mit weicheren Fällbädern untersucht.

Zur Zeit jedenfalls kann die wichtige Frage einer umfassenden Viskosefaserablösung durch eine in der Naßfibrillierung in weiten Grenzen einstellbare Lyocellfaser unter Nutzung wirtschaftlich tragfähiger Prozeßmodifizierungen noch nicht positiv beantwortet werden.

Die Möglichkeiten, die sich aus der Mitverwendung einer Zweitkomponente bei der Cellulosefadenbildung ergeben, sollen nun an drei Beispielen demonstriert werden:

- die wasserfeste Verankerung homogen gelöster wasserlöslicher Polymerer im ALCERU-Faden,
- die heterophasige Einmischung einer Zweitkomponente,
- die Bildung von Cellulosemikrofäsern in einer nicht cellulösen Polymermatrix.

Das Blenden von Cellulose mit einem zweiten Polymeren über den Weg der gemeinsamen Auflösung wurde bereits mehrfach untersucht (Abb. 4), wobei jedoch nur von Morgenstern N-Oxid als Lösungsmittel verwendet wurde.

Daß offenbar wegen der schlagartigen Fixierung des Cellulosenetzwerkes bei Fällbadeintritt auch leicht wasserlösliche, steifere oder hochflexible Polymerketten praktisch nicht auswaschbar in den Cellulosefaden eingebunden werden, haben wir als erste bei der Verwendung von Stärke als homogen in Cellulose-N-Oxid-Lösung gelöstes Zweitpolymeres erkannt. Wir haben begonnen, diesen Effekt etwas systematischer an wasserlöslichen Polysacchariden, Polysaccharidderivaten und wasserlöslichen synthetischen Polymeren zu untersuchen. Abb. 5 faßt einige der in diesem Zusammenhang verwendeten Polymeren sowie die angestrebten Effekte zusammen.

### Cellulose/Zweitpolymer-Blends aus homogener Lösung

Mischungspartner	Lösungsmittel	Literaturzitat
Polyacrylnitril	DMF/NO <sub>2</sub> DMAc/LiCl	A. H. Jolan u.a.; J. Appl. Pol. Sci. 22(1978), 2533 Y. Nishio u.a.; Polymer 28 (1987), 1385 W. Berger u.a.; Mell. Textilber. 72 (1991), 399
Polyvinylalkohol	DMSO/PF DMAc/LiCl DMSO/TEAC	Macromolekular Solutions New York 1982, 90-100 Y. Nishio u.a.; Macromolecules 21 (1988), 1270 Macromolecules 22 (1989), 2547 M. Shibayama; u.a. Polymer 32 (1991), 1010
Polyvinylpyrrolidon	DMSO/PF	J.F. Masson u.a.; Macromolecules 24 (1991), 6670
Poly-4-vinylpyridin	DMSO/PF	J.F. Masson u.a.; Macromolecules 24 (1991), 5914
Polyethylen-terephthalat	TFE	N. D. Fields u.a.; J. Polym. Sci. Phys. Ed. 22 (1984), 101
Poly-ε-caprolacton	DMAc/LiCl	Y. Nishio u.a.; J. Polym. Eng. Sci. 30 (1990), 71
Polyamid-6	DMAc/LiCl	Y. Nishio u.a.; J. Polym. Eng. Sci. 30 (1990), 71
Polyethylenoxid	DMAc/LiCl	Y. Nishio u.a.; Polym. J. 21 (1989), 347
Aramid	DMAc/LiCl	
Poly-2,6-dichlor-1,4-phenylen-terephthalsäureamid	NMMNO-MH	B. Morgenstern, Vortrag auf 1. Rudolstädter Symposium „Alternative Celluloseverformung“, 1994
Polyimid	NMMNO-MH	
Chitosan	TFE	A. Isogai u.a.; Carbohydr. Polym. 19 (1992), 25 M. Hasagawa u.a.; J. Appl. Pol. Sci. 45 (1992), 1873

Abb. 4

### Wasser- und N-Oxid-lösliche Blendkomponenten für Cellulose

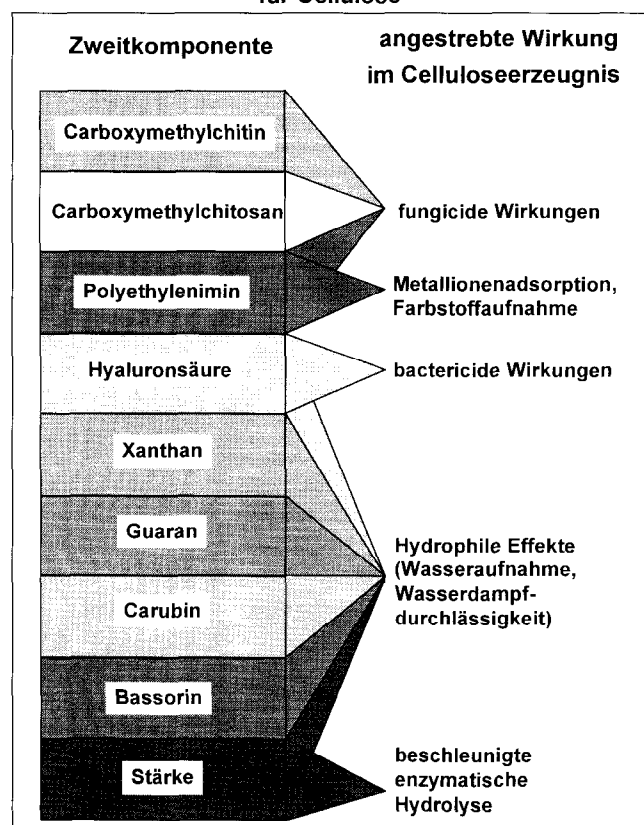


Abb. 5



Die drei ersten Beispiele sind Polyelektrolyte. Während Carboxymethylchitin als Polyanion und Carboxymethylchitosan mit Poly-Betainstruktur keinen biociden Effekt erzeugten, rüstete das kationische Polyethylenimin das Celluloseprodukt dauerhaft gegen Befall und Besiedlung durch solche pathogenen und phytopathogenen Pilze aus, die chitin- und cellulosefreie Zellwände besitzen. Außerdem adsorbiert Cellulose-Polyethylenimin neben polaren organischen Molekülen sehr wirksam gelöste Kationen aus wässriger Phase, wobei hinsichtlich der Adsorptionsneigung bei einigen untersuchten giftigen Schwermetallionen die Abstufung:



gemessen wurde.

Polyethylenimin stabilisiert auf dieser Basis das System N-Oxid-Wasser-Cellulose bei höherer Temperatur gegen den N-Oxid-zerfallskatalytischen Einfluß von Cu- und Fe-Ionen. Als basische Komponente verändert Polyethylenimin zusätzlich die Aufnahmefähigkeit der Cellulose für saure Farbstoffe. 5 % Polyethylenimin-Zusatz, bezogen auf den Feststoffgehalt einer 10 %igen Cellulose-N-Oxid-Lösung zeigten untersucht am Titer  $\cdot 1,8$  dtex keinerlei negative Auswirkung auf die textilphysikalischen Faserparameter.

Über die Hydrophilierung von Cellulose durch mitgelöste Cellulosederivate wie Carboxymethyl- oder Hydroxyethylcellulose sowie Heteropolysaccharide bzw. über deren Hydrophobierung durch eingebaute Cellulose – diese Arbeiten werden an unserem Institut gemeinsam mit Frau Dr. Funke, Bundesanstalt für Getreide-, Kartoffel- und Fettforschung, durchgeführt – werden wir zu einem späteren Zeitpunkt berichten.

Cellulose/Stärke-Mischungen haben wir zunächst orientierend im Mischungsverhältnisbereich von 90/10 bis 30/70 eingesetzt. Bei stark dominierendem Stärkeanteil zeigen die koagulierten Produkte kaum noch mechanische Festigkeiten. Trotzdem löst Wasser aus ihnen bei beträchtlicher Quellung noch keine wesentlichen Stärkeanteile heraus, d. h. die Celluloseketten sind noch als physikalisch vernetzender Anker wirksam. Dies weist auf die Möglichkeit hin, durch Cellulosezusatz den Nachteil thermoplastischer Stärkeprodukte, die hohe Wasserempfindlichkeit, zu dämpfen.

Eingehender wurden die Einflüsse der Stärkezusätze bei Foliebändchen, die aus 0,1 mm x 10 mm Schlitzdüsen gesponnen wurden, sowie bei geblasenen Folienschläuchen verfolgt. Die Wasseraufnahme eines spinnfeuchten Films aus 1/3 Stärke und 2/3 Cellulose kann im Vergleich zum reinen Cellulosefilm signifikant erhöht, im Falle von Carboxymethylstärke sogar verdoppelt werden. Ebenfalls um ca. 100 % steigern läßt sich die Wasserdampfdurchlässigkeit Glycerin-behandelter Filme bei CMS/Cellulose im Vergleich zum reinen weichgemachten Cellulosefilm. Interessant ist der Beschleunigungseffekt der Stärke auf den enzymatischen Abbau der Cellulosebändchen im Kuhmagen. Im Vergleich zu einem gleichitrigen reinen Cellulose-Erntebindegarn liegt im mit 1 % Stärke-modifizierten Produkt der Festigkeits- bzw. Masseverlust nach 3 Tagen Inkubationszeit im Pansen einer überwiegend mit Kohlehydraten ernährten Kuh um ca. 35 % höher. Höhere Stärkeanteile führen zu keiner weiteren Beschleunigung. Weitere Angaben zu Stärke-modifizierten Foliebändchen 3500 dtex<sup>71</sup> enthält Abb. 6.

**Cellulose/Stärke – Foliebändchen 3500 dtex (7)**

Stärketyp (Amylosegehalt [%])	x <sup>1)</sup> [%]	y [%]	Spinnndruck [bar]	Festigkeit u. [cN/tex]	Dehnung u. [%]	x <sup>2)</sup> [%]	y [%]	Nuttscherviskosität [Pa.s]
-----	10	0	9-10	20,6	6,0	10	0	3787
Kartoffelstärke (21)	10	1	5,5	18,9	5,1			
Kartoffelstärke (21)	10	3	7,5 - 8,5	14,0	4,1			
Kartoffelstärke (21)	10	5	9,0 - 10,0	9,6	3,0	6,66	3,33	1666
CMS-Ultramylopektin Standard	10	5	10,0 - 10,5	10,9	4,2	6,66	3,33	1611
Amyloisstärke Hylon VII (70)	10	5	9,5 - 11,5	14,1	4,4	6,66	3,33	640
Maistasstärke Cerestar (23)	10	5	9,5 - 11,0	10,3	3,6	6,66	3,33	580
vernetzte Maistasstärke EMSORB-OM	10	5	10,0 - 10,5	14,2	6,5	6,66	3,33	1368
thermoplastische Stärke Basis Hylon VII (70)	10	5	9,0 - 10,5	13,0	5,2	6,66	3,33	752

Spinnlösung: x % Cellulose + y % Stärke

1) DP Cellulose 650  
2) DP Cellulose 554

Abb. 6

Es ist deutlich zu erkennen, daß bis zu zusätzlichen 5 % Stärke gemessen am Spinnndruck keine Viskositätssteigerung trotz real 50 % höherem Polymergehalt der Lösung zu verzeichnen ist und bei geringen Stärkezusätzen sogar technologisch interessante viskositätssenkende Effekte resultieren.

Festigkeit und Dehnung werden nicht nur von der Stärkekonzentration, sondern auch vom Stärketyp beeinflusst. Stärken mit höherem Amylosegehalt sind für den Erhalt vertretbarer textil-physikalischer Werte vorteilhaft.

Bei dem Einsatz thermoplastifizierter Stärke verschwinden die bei nativen Stärken in den transparenten Folien im Polarisationsmikroskop häufig noch sichtbaren geordneten Strukturen des kurzkettigen Amylopektins, die neben den amorphen Anteilen des langkettigen Amylopektins und der unverzweigten Amylose in nativen Stärken vorhanden sind.

Der dry-wet-Spinnprozeß der Cellulose-N-Oxid-Lösung erlaubt in ausgezeichneter Weise eine sichere Fadenbildung auch bei hohen Konzentrationen an feindispersen N-Oxid-unlöslichen Komponenten in der Spinnlösung.

Wir haben dies zunächst mit N-Oxid-unlöslichem Chitosan, das aus essigsaurer Lösung feinstverteilt gefällt wurde, für Konzentrationen bis zu 100 % bezogen auf den Cellulosegehalt einer 10 %igen N-Oxid-Lösung studiert und ab ca. 5 % Chitosanzusatz bei vertretbaren Festigkeitseinbußen die bereits erwähnte fungizide Hemmwirkung kationischer Polyelektrolyte gegenüber speziellen Pilzen festgestellt.

Eingehendere Arbeiten wurden und werden bei uns zur Einlagerung von anorganischen Partikeln durchgeführt.

Die Fadenbildung gelingt bei Korngrößen  $\leq 1/10$  des Fadendurchmessers mit guter Spinnbarkeit noch bei Masseanteilen der Zweitkomponente von  $> 100$  % bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung.

Abb. 7 zeigt den Festigkeits- und Dehnungsverlauf in Abhängigkeit von der Konzentration der Modellschubstanz TiO<sub>2</sub> in einer 9%igen Celluloselösung bei einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 1 µm am Beispiel eines 800 dtex(80) Cellulosefilamentes mit einem Kapillarfadendurchmesser von etwa 30 µm.



### Widerstandsänderung gasförmig-flüssig bei verschiedenen Lösungsmitteln

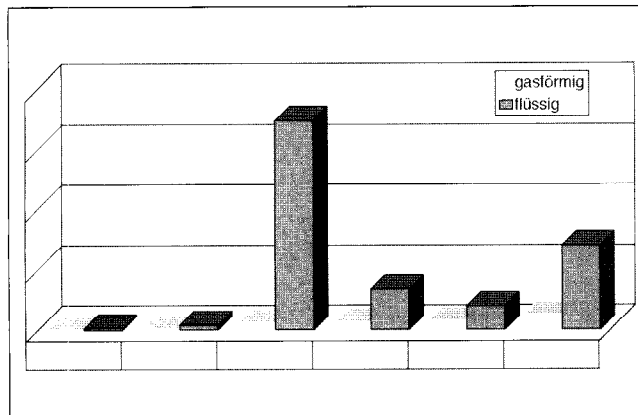


Abb. 11

In den bisher betrachteten Fällen wurde vor der Verformungsstufe die zweite Komponente molekular oder feindispers in der kontinuierlichen Phase der N-Oxid-Cellulose-Lösung verteilt. Abschließend nun kurze Ausführungen über die umgekehrte Verfahrensweise, bei der die N-Oxid-Cellulose-Lösung als disperse Phase in einer Schmelze oder Lösung einer organischen Polymermatrix vorliegt und zu Cellulosemikrofaser < 0,3 dtex mit einem Durchmesser < 1 µm und Faserlängen von einigen mm verformt wird. Bei diesem Arbeitsprinzip werden die dispersen Teilchen der N-Oxid-Cellulose-Lösung im Scherfeld einer Düse oder Rührers zu Strömungsfäden verzogen und in dieser Form koaguliert. Erfolgt dabei die Verfestigung des Strömungsfadens durch eindringendes Fällmittel, so stimmt nach den Ergebnissen der Röntgenweitwinkelstreuung die Mikrofaserverstruktur mit einem normalen Lyocellfaden überein. Verfestigt sich jedoch der Strömungsfaden durch reinen Entzug des N-Oxids, so bilden sich wie wir überraschend feststellten deutlich abweichende einheitlichere Kristallitstrukturen aus<sup>9)</sup>.

Die Koagulation durch Fällmitteleinwirkung wird beispielsweise praktiziert, wenn die N-Oxid-Cellulose-Lösung in geschmolzenem Polyethylenoxid emulgiert und in diesem Zustand über eine Luftstrecke mit Verzug in Wasser versponnen wird. Aus dem so entstehenden Matrixfibrillenfaden werden nach Auswaschen der Polyethylenoxidmatrix die parallelisierten Cellulosemikrofaser freigesetzt.

Die sich vom normalen Lyocellprozeß grundsätzlich unterscheidende Fadenverfestigung durch Entzug des N-Oxids wird u. a. durch Kontakt mit Säureamidbindungen, die hochaffin gegenüber N-Oxid sind, erreicht. Hierzu wird entweder

die N-Oxid-Cellulose-Lösung oberhalb von 72° C in einer Schmelze eines Urethan-, Amid- oder Harnstoffgruppen enthaltenen Polymeren geschert, oder die mit DMF, einem geeigneten Lactam o. ä. verdünnte N-Oxid-Cellulose-Lösung bei Zimmertemperatur in einer Lactam-, DMF- oder DMAC-Lösung eines beliebigen löslichen Polymeren intensiv verrührt. Die entstehende Cellulosemikrofaserdispersion kann nach Fällung des Zweitpolymeren z. B. in einen cellulosemikrofaserverstärkten Film oder auch nach Verdünnung durch Abfiltration in ein CellulosemikrofaserVLies umgewandelt werden<sup>9)</sup>.

Ein großer Teil der hier erwähnten Arbeiten wurden durch das BMWi, das Wissenschaftsministerium des Freistaates Thüringen und in besonderem Maße durch die Agentur für nachwachsende Rohstoffe gefördert. Wir danken für diese wertvolle Unterstützung.

### Literatur

- [1] Angaben Weltenergieerat 1995
- [2] H. G. Schlegel, Microbiol. Rev. 103 (1992), 347-354
- [3] H. A. Krässig, Schriftenreihe des Fonds der chem. Industrie (1985) 24, 16-21
- [4] M. G. Northolt, Lenzinger Ber. 59 (1985) 71-76
- [5] E. Taeger, Ch. Michels, A. Nechwatal, Das Papier 45 (1991) 8, 6-9
- [6] R. D. Gilbert, P. A. Patton; Progress in Polym. Sci 9 (1983) 2/3, 115-131
- [7] Ch. Michels, R. Maron, E. Taeger; Lenzinger Ber. 74 (1994), 57-60
- [8] K.-P. Mieck, H. Langner, A. Nechwatal; Lenzinger Berichte 74 (1994), 61-68
- [9] B. Riedel, C. Knobelsdorf, K.-P. Mieck, E. Seyfarth, E. Taeger; Vortrag Int. Chemiefaser, Tagung 1996, Dornbirn; Chem. Fib. Int. 6 (1996), 454-455
- [10] M. Nicolai, A. Nechwatal, K.-M. Pieck; Textilveredlung 31 (1996), 96-1000