



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades

**Nebenbestandteile von
Chemiezellstoffen und ihre
Veränderung im Herstellungsprozess
von Celluloseacetat und Filtertow**

Universität Hamburg
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Department Biologie

Martin Zenker
aus Berlin

HAMBURG, 2010

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. R. PATT
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Priv.-Doz. Dr. B SAAKE
Tag der Disputation: 18. Februar 2010

Hamburg, den 04. Februar 2010



A. Temming
Professor Dr. Axel Temming
Leiter des Departments Biologie

Meiner Familie

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift stellt die Ergebnisse des gleichnamigen Forschungsprojektes vor, welches von der Rhodia Acetow GmbH finanziert wurde. Das Forschungsvorhaben wurde im Zeitraum vom Mai 2005 bis März 2008 am Institut für Holztechnologie und Holzbiologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts ehemals Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. B. Saake für die intensive Betreuung der Arbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. J. Puls und den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Cellulose und Hemicellulosen“ am Institut für Holztechnologie und Holzbiologie danke ich für die Hilfe bei der praktischen Umsetzung sowie für die wertvollen Hinweise und Ratschläge.

Den Auftraggebern des Forschungsprojektes Dr. P. Rustemeyer und Dr. A. Stein von der Rhodia Acetow GmbH danke ich aufrichtig für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Herrn Dr. S. Willför vom Laboratory of Wood and Paper Chemistry an der Åbo Akademi University in Turku (Finnland) möchte ich für die herzliche Aufnahme im Rahmen des von der COST Action E41 unterstützten Forschungsaufenthaltes danken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	3
2.1 Chemiezellstoffe für die Celluloseacetatherstellung	3
2.1.1 Vorhydrolysesulfatzellstoff	3
2.1.2 Sulfitzellstoff	6
2.1.3 Chemiezellstoff aus Baumwolllinters	9
2.2 Nebenbestandteile in Chemiezellstoffen	11
2.2.1 Bedeutung für Celluloseacetatlösungen	13
2.3 Celluloseacetatherstellung	15
2.3.1 Einführende Worte	15
2.3.2 Aktivierung der Zellstoffe	18
2.3.3 Katalysatoren der Acetylierung	20
2.3.4 Essigsäureprozess	25
2.3.5 Methylenchloridverfahren	32
2.3.6 Heterogenes Verfahren	34
2.3.7 Verarbeitung von Celluloseacetat zu Filtertow	36
2.3.8 Alternative Entwicklungen	38
2.4 Märkte und Verwendung von Celluloseacetat	41

3	Spezieller Teil - Ergebnisse und Diskussionen	46
3.1	Isolierung und Charakterisierung der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen	46
3.1.1	Hemicellulosegehalte der Ausgangszellstoffe	46
3.1.2	Extraktion der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen	52
3.1.3	Molmassen der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen	64
3.1.4	Substituenten der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen	83
3.2	Isolierung und Charakterisierung der Hemicellulosen aus Celluloseacetat und Filtertow	94
3.2.1	Hemicellulosegehalte in CA und Filtertow	96
3.2.2	Extraktion der Hemicellulosen aus Celluloseacetat und Filtertow	99
3.2.3	Molmassen der Hemicellulosen in CA und Filtertow	103
3.2.4	Substituenten der Hemicellulosen in CA und Filtertow	107
3.3	Ausschleusung von Kohlenhydraten aus dem Celluloseacetat-herstellungsprozess - Analyse der Prozesswässer	112
3.3.1	Trockengehalte der Prozesswässer	114
3.3.2	Monosaccharidzusammensetzung der Prozesswasserlyophilisate	115
3.3.3	Bestimmung von Oligomeren und Monomeren in den Prozesswässern	120
3.4	Untersuchungen des Restlignins	125
3.4.1	Mikrokappazahl	125
3.4.2	Alternative Versuche zur Ligninbestimmung	134
3.5	Untersuchungen der Extraktstoffe	138
3.5.1	Aceton-/DCM-Extrakte der Chemiezellstoffe	140
3.5.2	Extraktstoffe in Celluloseacetat und Filtertow	148
4	Experimenteller Teil - Material und Methoden	153
4.1	Probenmaterialien	153
4.1.1	Zellstoffe	153
4.1.2	Celluloseacetate	153
4.1.3	Filtertow	154

4.1.4	Prozesswässer	154
4.2	Allgemeine Probenvorbereitung	155
4.2.1	Vorbehandlung des Filtertows	155
4.2.2	Anreicherung von Haze aus CA-Acetonlösungen	155
4.2.3	Deacetylierung der Celluloseacetate	156
4.2.4	Mahlung der Zellstoffe	157
4.2.5	Gefriertrocknung der Prozesswässer	157
4.3	Hemicellulosenextraktion	157
4.3.1	R-10- und R-18-Werte der Zellstoffe	157
4.3.2	Alkalische Extraktion der Hemicellulosen aus Chemie- zellstoffen	158
4.3.3	Alkalische Hemicellulosenextraktion an CA und Filter- tow	159
4.4	Kohlenhydratanalytik	159
4.4.1	Hydrolysen	159
4.4.2	Monosaccharid-HPAEC	161
4.4.3	Boratkomplex-HPAEC	167
4.4.4	Methanolyse-GC	168
4.4.5	Oligosaccharid HPAEC	170
4.5	Ligninbestimmung	176
4.5.1	Mikrokappazahl	176
4.5.2	UV-Spektroskopie an den Zellstoffhydrolysaten	176
4.5.3	Nitrosomethode	176
4.6	Extraktstoffbestimmung	177
4.6.1	Gravimetrische Extraktstoffbestimmung	177
4.6.2	Silylierung und GC der Extraktstoffe	177
4.7	SEC	179
4.7.1	SEC der Hemicellulosen in DMSO/Wasser/LiBr	179
4.7.2	SEC der Zellstoffe in LiCl/DMAc	180
4.8	Cuen-Viskositäten	182
4.9	NMR	182
4.9.1	NMR der Hemicellulosen	182
4.9.2	NMR der Prozesswässer	183

4.10 FTIR	183
4.10.1 Cellulosekristallinitäten	184
4.10.2 Acetylierungsgrad	184
5 Zusammenfassung	185
Literaturverzeichnis	189

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozessfließbild der Celluloseacetatherstellung	26
2.2	Reaktor zur heterogenen Acetylierung	35
3.1	Vergleich der Hemicellulosegehalte und der niedermolekularen Celluloseanteile der untersuchten Chemiezellstoffe	51
3.2	Kristallinitätsindizes der Zellstoffe vor und nach der Mahlung	54
3.3	Xylan- und Mannangehalte der Chemiezellstoffe nach den alkalischen Extraktionen	56
3.4	Einfluss der Mahlung auf die Molmassenverteilungen des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 (A) und des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes (B)	67
3.5	Molmassen der Xylane und des Xyloglucans im Falle des Baumwolllinters aus den alkalischen Extrakten der sechs Chemiezellstoffe	70
3.6	Molmassenverteilungen der Xylane aus dem 14 % KOH-Extrakt der Chemiezellstoffe	71
3.7	Vergleich der Molmassenverteilungen der Xylane, die mit verschiedenen alkalischen Lösungen aus den Nadelholzsulfitzellstoffen 2 (A) und 3 (B) extrahiert wurden	72
3.8	Konzentrationssignal (RI) und Kalibrierkurven des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 in der LiCl/DMAc-SEC	77
3.9	Angepasste Molmassenkalibrierfunktionen für die SEC der untersuchten Chemiezellstoffe in LiCl/DMAc	79

3.10 FTIR/ATR Spektrum der Celluloseacetatprobe CA-NS3 vor und nach der Deacetylierung mit wässriger Ammoniumhydroxidlösung	95
3.11 Xylan- und Glucomannangehalte des Ausgangszellstoffes Nadelholz Sulfit 3, des Celluloseacetates CA-NS3 und des daraus gesponnenen Filtertows.	98
3.12 Einfluss der Extraktion mit 14 %iger KOH und 18 %iger NaOH auf die Hemicellulosegehalte der deacetylierten Celluloseacetate und des Filtertows	100
3.13 Hemicellulosen- und Celluloseanteile der alkalischen Extrakte aus den deacetylierten CA-Proben und dem Filtertow	102
3.14 Molmassenverteilungen der deacetylierten CA-Proben und ihrer Ausgangszellstoffe	103
3.15 Molmassenverteilungen der mit 14 %iger KOH extrahierten Xylane aus den CA-Proben, dem Filtertow und dem jeweiligen Ausgangszellstoff	106
3.16 Veränderung des 4-O-MeGlcA-Gehaltes im Xylan der 18 % NaOH-Extrakte vom Ausgangszellstoff Nadelholzsulfit 3 über das Celluloseacetat CA-NS3 bis zum Filtertow	109
3.17 Flussdiagramm der CA-Herstellung und CA-Wäsche	113
3.18 Chromatogramme der Oligomer-HPAEC an den deacetylierten Lyophilisaten der Karussellwäscherproben (A) und des Wassers der Walzenpresse (B)	122
3.19 Schema der Kappazahlveränderung durch die CA- und Filtertowherstellung	133
3.20 Reaktionsmechanismus der kolorimetrischen Nitrosoligninbestimmung	135
3.21 UV-Absorptionsspektren der Chemiezellstoffe in Cadoxen (A) sowie die Variation zwischen drei identischen Messungen der UV-Absorptionsspektren des Nadelholzsulfitzellstoffes 2 in Cadoxen (B)	137
3.22 Reaktionen an Doppelbindungen von Extraktstoffen während der Zellstoffbleiche	139

3.23	Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der Chemiezellstoffe durch die Extraktion mit Aceton und DCM	142
3.24	Gaschromatogramm des Acetonextraktes vom Laubholz-VH-Sulfatzellstoff nach der Silylierung	143
3.25	Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile im Aceton- und DCM-Extrakt der untersuchten Zellstoffe	145
3.26	Quantitativer Vergleich der Zellstoffe bezüglich der Extraktstoffgruppen im Acetonextrakt	147
3.27	Acetonextraktgehalte der deacetylierten Celluloseacetate und ihrer Ausgangszellstoffe	150
3.28	Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile in den Celluloseacetaten und ihrer Ausgangszellstoffe sowie zwischen den CA-Proben	151
3.29	Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile im Acetonextrakt vom Filtertow, Celluloseacetat CA-NS3 und dem Ausgangszellstoff Nadelholz Sulfit 3	152
4.1	HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches, Trennung mit 20 mM NaOH	163
4.2	HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches mit Frontingeffekt	164
4.3	HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches ohne Frontingeffekt	165
4.4	Vollständige Trennung der Monosaccharide im HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches einschließlich Fucose	166
4.5	Gradient der Boratkomplex-HPAEC	167
4.6	HPAEC-Trennung von Xylooligomeren und Cellooligomeren auf einer Dionex PA200-Säule	173
4.7	HPAEC-Trennung von Xylooligomeren eines niedermolekularen Buchenxylans überlagert mit Xylo- und Cellooligomerstandards	173
4.8	Unzureichende HPAEC-Trennung der Mannooligomere	174

4.9 HPAEC-Trennung der Mannooligomere 175

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften typischer Chemiezellstoffe für die Celluloseacetaterzeugung	11
2.2	Nomenklatur von Celluloseacetaten	16
2.3	Weltweite Produktionszahlen von Celluloseacetat nach Sortimenten	41
3.1	R-18- und R-10-Werte sowie Hemicellulosen- und niedermolekulare Celluloseanteile der Chemiezellstoffe.	47
3.2	Xylose-, Mannose- sowie Xylan- und Glucomannananteil der Ausgangszellstoffe	50
3.3	Auflistung der alkalischen Extraktionen an den Chemiezellstoffen	52
3.4	Ausbeuten der alkalischen Extraktionen: A = gravimetrisch bestimmter Extraktanteil vom Ausgangszellstoff; B = extrahierter Hemicellulosenanteil vom Ausgangszellstoff (aus HPAEC rechnerisch bestimmt); C = Anteil der rechnerisch bestimmten Hemicellulosen am gravimetrisch bestimmten Extrakt	61
3.5	SEC-Wiederfindungsraten der Hemicellulosen bezüglich des Gesamtextraktes	63
3.6	Anteile von Xylan, Glucomannan und Cellulose in den filtrierten DMSO/Wasser/LiBr-Lösungen der Zellstoffextrakte (18%ige NaOH) für die SEC	66
3.7	Molmassen (Mw) und Dispersitäten (D) der gemahlenden und ungemahlenden Zellstoffe sowie der durch die Mahlung aufgetretene Molmassenabbau (MA)	68

3.8	Molmassen [g/mol] der Xylane bzw. des Xyloglucans im Falle des Baumwolllinters aus den alkalischen Extrakten der Chemiezellstoffe	69
3.9	Cuen-Viskositäten η der Ausgangszellstoffe und die daraus errechneten DP_w -Werte sowie die DP_w -Werte auf Basis der SEC/MALLS in LiCl/DMAc	78
3.10	Gesamthemicellulosenmolmassen im Vergleich zu den Xylanmolmassen der 14 % KOH-Extrakte	81
3.11	4-O-MeGlcA-Gehalte [mol%] der aus den Chemiezellstoffen extrahierten Xylane	86
3.12	Galaktose- und Mannosegehalte in den alkalischen Extrakten des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes	91
3.13	Anteile der Monosaccharide zueinander in verschiedenen alkalischen Lintersextrakten	93
3.14	Hemicellulosegehalte der originalen und deacetylierten Celluloseacetatproben	96
3.15	Hemicellulosegehalte der Celluloseacetatproben im Vergleich zu ihren Ausgangszellstoffen	97
3.16	Molmassen und relativer Molmassenabbau der Xylane aus den alkalischen Extrakten der drei Celluloseacetatproben und des Filtertows	104
3.17	4-O-MeGlcA-Gehalte in der Xylane aus den Celluloseacetatproben und dem Filtertow	108
3.18	Galaktose- und Mannosegehalte in alkalischen Extrakten des Celluloseacetates CA-LK	111
3.19	Trockengehalte der Prozesswasserproben	114
3.20	Monosaccharidzusammensetzung der Prozesswassertrockensubstanzen, normiert auf 100 %	116
3.21	4-O-MeGlcA-Gehalte im Xylan der Prozesswässer, bestimmt durch saure Hydrolyse-HPAEC sowie durch Methanolyse-GC .	118
3.22	Monomer- und Oligomergehalte in den deacetylierten Lyophilisaten aus den zwei Karussellwäscherstufen	124

3.23	Mikrokappazahlen der ungemahlene und gemahlene Chemiezellstoffe	127
3.24	Mikrokappazahlen der acetonextrahierten und anschließend gemahlene Chemiezellstoffe im Vergleich mit den nicht extrahierten Zellstoffen	128
3.25	Mikrokappazahlen der Celluloseacetate und des Filtertows . . .	130
3.26	Normen für die gravimetrische Bestimmung der Extraktstoffgehalte in Zellstoffen	140
3.27	Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der untersuchten Chemiezellstoffe	141
3.28	Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der deacetylierten Celluloseacetate und des deacetylierten Filtertows	149
4.1	Rohstoffe und Herstellungsverfahren der untersuchten Chemiezellstoffe	154
4.2	Herstellungsverfahren und Ausgangszellstoffe der untersuchten CA-Proben	154
4.3	Komponenten der Dionex HPAEC	162
4.4	Gradientenprofil der Holzzuckertrennung auf CarboPac PA10-Säulen	166
4.5	Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung von Trisilylmethylglycosiden holzstämmiger Monosaccharide auf einer HP1 GC-Säule	169
4.6	Gradientenprogramme für die Oligomertrennung auf CarboPac PA200-Säulen	172
4.7	Interne Standards der Extraktstoff-GC zur Quantifizierung der Stoffgruppen in den Aceton- bzw. DCM-Extrakten	178
4.8	Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung von silylierten Extraktstoffen auf einer Zebron ZB1-Säule	179
4.9	Temperaturprogramm für die Injektion der silylierten Extraktstoffe in die GC mittels Kaltaufgabesystem	179
4.10	Elutionsvolumina als Schnittgrenze zwischen Cellulosehauptpeak und niedermolekularer Flanke	182

Abkürzungsverzeichnis

4-O-MeGlcA	4-O-Methylglucuronsäure
Ara	Arabinose
atro	absolut trocken
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid
CA	Celluloseacetat(e)
CA-LK	Codierung für die Celluloseacetatprobe aus Laubholzvorhydrolysesulfatzellstoff
CA-LS	Codierung für die Celluloseacetatprobe aus Laubholzsulfatzellstoff
CA-NS3	Codierung für die Celluloseacetatprobe aus Nadelholzsulfatzellstoff 3
CE	Cellulose Ester
Cuen	Kupfer-Ethylendiamin; auch CED: cupri-ethylenediamine
DCM	Dichlormethan
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	degree of polymerisation; Anzahl der Monomerbausteine eines Oligomers oder Polymers

DS	degree of substitution - Substitutionsgrad
ECF	elemental chlorine free
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
Fuc	Fucose
Gal	Galaktose
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
GGM	Galaktoglucomannan
Glu	Glucose
GM	Glucomannan
GVZ	Grenzviskositätszahl
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPAEC	High Performance Anion Exchange Chromatographie; Anionenaustauschchromatographie
ICR	infrared crystallinity ratio, Kristallinitätsindex
ISO	International Organization for Standardization; Interna- tionale Organisation für Normung
k. A.	keine Angaben
LCC	lignin-carbohydrate-complex; Lignin-Kohlenhydrat-Komplex
lutro	lufttrocken
MALDI	matrix-assisted laser desorption

Man	Mannose
MEA	Monoethanolamin
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
MWCO	molecular weight cut off
n. b.	nicht bestimmt
p. a.	pro analysi; für die Analyse
PAD	pulsed amperometric detector
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglycol
PL	Polymer Laboratories, Firmenteil der Varian Inc.
PSS	Polymer Standards Service GmbH
PTFE	Polytetrafluorethylen
RC	Regeneratcellulose
rel%	Relativprozent
RI	refractive index; Brechungsindex
SCAN	standardisierte Testmethoden für die Skandinavische Zellstoff- und Papierindustrie
SEC	Size Exclusion Chromatography; Größenausschlusschromatographie
SSL	spent sulfite liquor; Sulfitablauge
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TMCS	Trimethylchlorosilan

TMS	Tetramethylsilan
TMS-Na	Natrium-(trimethylsilyl)propionat
VH-Sulfat	Vorhydrolyse-Sulfatverfahren
Xyl	Xylose
ZS	Zellstoff(e)

1

Einleitung und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Analyse und Charakterisierung von Nebenbestandteilen in Chemiezellstoffen zur Celluloseacetatproduktion und ihre Veränderungen durch die Herstellungsprozesse von Cellulose-2,5-Acetat und Filtertow. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Hemicellulosen, lipophile Extraktstoffe und Restlignin. Das Hauptaugenmerk lag auf der mengenmäßig bedeutendsten Gruppe der Nebenbestandteile, den Hemicellulosen.

Da die Nebenbestandteile in den Chemiezellstoffen, Celluloseacetaten und Filtertow nur in sehr geringen Mengen auftreten, wurden im Rahmen dieser Arbeit spezielle Methoden für die quantitative Isolierung und die anschließenden Analysen entwickelt bzw. adaptiert.

Untersucht wurden sechs industriell hergestellte Chemiezellstoffe für die Celluloseacetatproduktion, davon ein Laubholzsulfit-, ein Laubholzvorhydrolysesulfat- und drei Nadelholzsulfitzellstoffe sowie ein Baumwollinters. Alle Zellstoffe zeichneten sich durch die für Celluloseacetatherstellung nötige hohe Reinheit aus.

Der Literaturüberblick zu den Nebenbestandteilen in Chemiezellstoffen in Kapitel 2.2 zeigt, dass es diesbezüglich nur wenige Veröffentlichungen mit Hinblick auf die Celluloseacetatproduktion gibt. Von den Nebenbestandteilen werden fast ausschließlich nur die Hemicellulosen betrachtet. Die im Rahmen

der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen erweitern das Bild der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen, indem die Hemicellulosegehalte, -molmassen und -substituenten für verschiedene Zellstoffe zur Celluloseacetatherstellung untersucht wurden. Zusätzlich wurden Extraktstoffe charakterisiert und quantifiziert und Restligningehalte bestimmt.

Die Herstellung und die Eigenschaften von Celluloseacetat werden von den Nebenbestandteilen der Chemiezellstoffe beeinflusst. Aus diesem Grund sind in Abschnitt 2.2.1 des „Allgemeinen Teils“ die wichtigsten Literaturstellen zu den Auswirkungen von Nebenbestandteilen auf die Celluloseacetateigenschaften zusammenfassend dargestellt.

Eigene Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Hemicellulosen in Celluloseacetaten und Filtertow ausführlicher als in den zitierten Quellen des Allgemeinen Teils zu charakterisieren und um zu verstehen, welche Veränderungen die Hemicellulosen durch die Celluloseacetatherstellung erfahren. Die Analysen zu Extraktstoffen und Ligningehalten ergänzen das Bild der Nebenbestandteile in Celluloseacetat und Filtertow.

Für die Untersuchungen zu den Veränderungen der Nebenbestandteile durch den Celluloseacetatherstellungsprozess standen drei Cellulose-2,5-Acetate in Form von typischen Flakes¹ zur Verfügung. Diese wurden sortenrein aus dem Laubholzsulfit-, dem Laubholzvorhydrolysesulfat- und einem der drei Nadelholzsulfitzellstoffe industriell hergestellt. Des Weiteren wurde ein Filtertow untersucht, welches aus dem Celluloseacetat des Nadelholzsulfitzellstoffes gesponnen wurde.

Für die Charakterisierung der Hemicellulosen, die bei der Celluloseacetatflakeherstellung aus dem Prozess ausgeschleust werden, standen Prozesswässer aus verschiedenen Stufen der Celluloseacetatfällung und -wäsche einer Celluloseacetatprobe zur Verfügung. Das Kapitel 2.3 soll das Wissen um die Herkunft aller untersuchten Proben aus den Prozessen der Celluloseacetatherstellung vermitteln, indem die grundlegenden technologischen Informationen zu den industriell bedeutsamen Prozessen ausführlich dargestellt werden.

¹Als Flake (bzw. Flakes) wird festes Celluloseacetatgranulat bezeichnet.

2

Allgemeiner Teil

2.1 Chemiezellstoffe für die Celluloseacetat-herstellung

In den folgenden Abschnitten wird neben dem Vorhydrolysesulfatverfahren und dem sauren Sulfitverfahren als gängige Verfahren zur Chemiezellstoffherzeugung aus Holz auch die Aufarbeitung von Baumwollrohlinters vorgestellt. Zellstoffe aus allen drei Verfahren können heutzutage für die Celluloseacetatproduktion eingesetzt werden (Saka, 2004; Saka & Matsumura, 2004). Daneben wurden eine Reihe von anderen Verfahren entwickelt, die geeignet scheinen, hochqualitative Chemiezellstoffe zu erzeugen. Diese Verfahren haben jedoch bis heute keine industrielle Bedeutung erlangt. Dazu gehören der Organosolvaufschluss (Peter, 1986), das Formacellverfahren (Lummitsch, 1998), die Vorhydrolyse-ASAM- und Vorhydrolyse-ASA-Verfahren (Patt *et al.*, 1994; Kordsachia *et al.*, 2004) sowie das MEA-Verfahren (Claus *et al.*, 2004).

2.1.1 Vorhydrolysesulfatzellstoff

Das Verfahren zur Vorhydrolyse von Holz mit anschließender Sulfatzellstoffkochung wurde in den 1940er Jahren in Deutschland entwickelt (Sixta, 2006a). Die wichtigsten Vorteile gegenüber dem Sulfitverfahren sind ein breiterer Rohstoffeinsatz und höhere Produktqualität bezüglich α -Cellulose-, Extrakt-

stoff- und Aschegehalt (Sixta *et al.*, 1992). Die Vorhydrolyse kann sowohl mit als auch ohne Chemikalien erfolgen. Zum Einsatz kommen Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Dampf, Salzlösungen und Sulfitablauge. Beim Einsatz von höher konzentrierten Säuren können niedrige Temperaturen, bei verdünnten Säuren müssen mittlere und beim Einsatz von Wasser hohe Temperaturen während der Vorhydrolyse angewendet werden (Rydholm, 1965a).

Durch die Vorhydrolyse werden die Hemicellulosen zu großen Teilen autokatalytisch und säurekatalytisch gespalten und die Abbauprodukte teilweise mit dem Vorhydrolysat extrahiert. Gleichzeitig werden säurelösliche Anteile des Lignins gelöst. Im Falle einer wässrigen Vorhydrolyse ergibt sich der saure pH-Bereich durch die Freisetzung organischer Säuren aus dem Holz, wie z. B. Essigsäure aus den Acetylgruppen der Hemicellulosen oder Glucuronsäure aus dem Xylan. Die Resthemicellulosen sind in ihrem Polymerisationsgrad stark reduziert, so dass sie durch die anschließende alkalische Kochung viel leichter extrahiert werden können und in der Folge Zellstoffe mit sehr hohen Cellulosegehalten entstehen (Rydholm, 1965a; Sixta, 2006b).

Noch vor einigen Jahren war es gängige Technik, die Vorhydrolyse entweder mit verdünnter Schwefelsäure (0,1-0,5 %) bei 90-140 °C oder mit Wasser bei 165-175 °C durchzuführen (Sixta *et al.*, 1992). Heutzutage wird die Vorhydrolyse aus wirtschaftlichen Gründen ohne den Zusatz von Mineralsäuren hauptsächlich mit Wasserdampf realisiert (Sixta, 2006b). Die Verwendung von flüssigem Wasser zur Vorhydrolyse hat nach Patrick (1997) erhebliche energetische Nachteile.

Die Steuerung der Vorhydrolyse ist entscheidend für den Cellulosegehalt des finalen Zellstoffes. Auf der einen Seite soll der säurehydrolytische Hemicellulosenabbau in kurzer Zeit möglichst intensiv erfolgen, auf der anderen Seite besteht unter stark sauren Bedingungen und bei hohen Temperaturen die Gefahr der Ligninkondensation.

An die Vorhydrolyse schließt sich eine Sulfatkochung oder eine Soda-Anthraquinonkochung an. Während der Kochung werden die Fasern delignifiziert und die restlichen Hemicellulosen bis auf geringe Reste gelöst. In der jüngeren Literatur gibt es nur wenige ausführliche Beschreibungen industri-

eller Vorhydrolysesulfatprozesse. Ein Beispiel ist das Visbatch®-Verfahren, welches die Dampfvorhydrolyse mit einer Sulfatbatchkochung kombiniert; es wurde ausführlich von Sixta (2006c) beschrieben.

Nach der Kochung wird der Zellstoff gebleicht. In diesem Prozessschritt muss das Restlignin entfernt und ein hoher Weißgrad erreicht werden. Gleichzeitig kann durch die Steuerung der Prozessparameter die Viskosität des Zellstoffes gezielt beeinflusst werden (Hinck *et al.*, 1985). Bleichsequenzen können sehr unterschiedlich aufgebaut sein. Je nach umwelt- und genehmigungstechnischen Auflagen sind diverse ECF- und TCF-Varianten denkbar. Von Hinck *et al.* (1985) wurden einige Bleichsequenzen von Vorhydrolysesulfatzellstoffen für die Celluloseacetatproduktion aufgeführt: XDEDH, CEHXDED, CHEDXD, CHDXD, XCEHDED¹. Es ist fraglich, ob unter Berücksichtigung von Umweltschutzaspekten diese Sequenzen, vor allem die Chlorbleichen, in der heutigen Zeit noch Anwendung finden.

Eine Kaltalkaliextraktion des Zellstoffes kann zum Erreichen sehr geringer Resthemicellulosegehalte während der Bleiche angebracht sein (Sixta, 2006d). Dieser Prozessschritt wird im folgenden Abschnitt über Sulfitzellstoffe ausführlicher dargestellt.

Bezüglich der umweltschonenderen TCF-Bleichen berichtete Patrick (1997) über eine (OO)A(ZQ)P-Sequenz im Anschluss an eine Visbatch®-Kochung von Eukalyptus. Nach einer zweistufigen Sauerstoffdelignifizierung (OO) erfolgt in dieser TCF-Sequenz eine saure Wäsche des Zellstoffes (A) und als nächstes eine Ozonstufe (Z), unmittelbar gefolgt von der für die abschließende Peroxidbleiche (P) nötigen Komplexierung der Schwermetalle (Q). Eine ECF-Bleiche mit Chlordioxid und entsprechenden alkalischen Extraktionsstufen sei prozesstechnisch auch denkbar gewesen.

Eigenschaften typischer Vorhydrolysesulfatzellstoffe für die Celluloseacetatproduktion zeigt Tabelle 2.1 auf Seite 11.

¹X = Kaltalkaliextraktion, D = Chlordioxid, C = Chlorierung, E = Heißalkaliextraktion, H = Hypochlorit

2.1.2 Sulfitzellstoff

Die industrielle Herstellung der ersten holzstämmigen Chemiezellstoffe, die für die Celluloseacetatproduktion geeignet waren, wurde mit dem Sulfitverfahren realisiert (Hinck *et al.*, 1985).

Der Prozess hat jedoch Grenzen bezüglich der Verarbeitbarkeit bestimmter Holzarten. Besonders geeignet sind harzarme Holzarten, insbesondere Laubhölzer. Harzreiche Nadelhölzer wie Kiefer, Lärche und Douglasie sind mit herkömmlichen Sulfitverfahren nur sehr schlecht oder nicht aufschließbar (Sixta, 2006e).

Die Chemiezellstoffherstellung mit Hilfe des Sulfitverfahrens unterscheidet sich in den Prozessparametern deutlich von der Papiersulfitzellstoffherzeugung. Ziel ist es, die Hemicellulosen so weit wie möglich zu entfernen bzw. in der Bleiche extrahierbar zu machen. Die hauptsächlichen Unterschiede bestehen in schnelleren Temperaturanstiegen, höheren Kochtemperaturen, höheren Aciditäten v. a. zum Ende der Kochung hin und weniger gebundenem Schwefeldioxid in der Aufschlusslösung (Hinck *et al.*, 1985).

Um die entsprechend niedrigen pH-Werte erreichen zu können, muss der Level des gebundenen SO_2 niedrig sein. Infolge der hohen Temperatur reagieren die Hydrogensulfitionen zu kohlenhydratstämmigen Carboxyl- und Sulfonsäuren sowie mit dem Lignin zu Lignosulfonsäuren. Diese organischen Säuren liegen dissoziiert vor und verursachen einen Anstieg der Acidität. Denn ein schnelles Aufheizen des Kochers führt zu einem Entweichen von SO_2 aus dem Kocher, so dass der Überschuss an den organischen sauren Gruppen nur gering durch die Hydrogensulfitionen abgepuffert werden kann, die sich durch das Lösen von SO_2 in Wasser bilden. Damit werden die sauren Bedingungen eingestellt, die zur Hydrolyse der Kohlenhydrate und zu entsprechend geringen Resthemicellulosegehalten führen. Der Gehalt an freiem SO_2 liegt um 7%. Diese sauren Bedingungen müssen sehr genau abgestimmt sein, da auch die Cellulose hydrolytisch gespalten wird und sich folglich die intrinsische Viskosität des Zellstoffes verringert. Außerdem steigt unter diesen stark sauren Bedingungen die Gefahr einer ausgeprägten Ligninkondensation.

Die Kochtemperaturen zur Herstellung von Sulfitchemiezellstoffen bewegen sich zwischen 135 °C und 150 °C. Sie werden ebenfalls unter Beachtung der Viskositätsverluste und der Ligninkondensation auf die gewollte Hemicellulosenhydrolyse abgestimmt.

Zusammenfassend sind der SO₂-Gesamtgehalt, gebundenes SO₂, die Kochtemperatur und die Kochzeit die entscheidenden Prozessparameter bei der Herstellung von Chemiezellstoffen mit Hilfe des Sulfitprozesses. Wie bei der Papierzellstoffherstellung können Natrium, Ammonium, Magnesium und Calcium als Kationen der Aufschlusslösung zum Einsatz kommen.

Nach der Sulfitzellstoffkochung haben die Zellstoffe noch Hemicellulosegehalte, die den erforderlichen Reinheiten zur Celluloseacetatproduktion noch nicht entsprechen. Aus diesem Grund werden diese Zellstoffe zu Beginn der Bleiche mit Alkali extrahiert, um Hemicellulosen und niedermolekulare Cellulose zu entfernen. Nach Rydholm (1965b) und Sixta (2006d) müssen Heiß- und Kaltalkaliextraktionen zum Einsatz kommen, um bei Sulfitzellstoffen die gewünschten Reinheitsgrade zu erreichen.

In der Kaltalkaliextraktion werden Hemicellulosen bei Temperaturen von 20 °C bis 40 °C unter Zusatz von 5-10 %iger Natronlauge entfernt. Um diese Stufe möglichst effizient zu gestalten, muss der Zellstoff eine Stoffdichte von mehr als 35 % haben und im Anschluss intensiv gewaschen werden. Die Position der Kaltalkaliextraktion in einer Bleichsequenz ist variabel. Da mit ihr auch alkalilösliches Lignin entfernt wird, ist sie für den Beginn der Bleichsequenz prädestiniert (Sixta, 2006d).

Im Gegensatz zur Kaltalkaliextraktion hat der Zellstoff während einer Heißalkaliextraktion niedrigere Stoffdichten um 10-18 %, in einigen Fällen auch 25-30 %. Die Temperaturen sind höher und bewegen sich gewöhnlich zwischen 70 °C und 120 °C, in extremen Fällen bis 140 °C (Sixta, 2006d). Neben den Hemicellulosen, die in der Heißalkaliextraktion durch alkalisches Peeling abgebaut und extrahiert werden, kann in dieser Stufe auch chloriertes Lignin entfernt werden, sofern eine Chlorierung vorher stattgefunden hat. Von Hinck *et al.* (1985) wurden folgende Beispiele für die Bleichsequenzen von Sulfitchemiezellstoffen zur Celluloseacetatproduktion aufgeführt: CE°CHD,

CE°DED, E°CEHD ². Allerdings dürfte in der heutigen Zeit die industrielle Bedeutung von Chlorierungsstufen aufgrund von Umweltschutzaspekten stark zurückgegangen sein. Die Heißalkaliextraktion hat jedoch weiterhin eine maßgebliche Funktion zur Entfernung von Resthemicellulosen aus Sulfitzellstoffen (Sixta, 2006d).

Christov *et al.* (1998) weisen darauf hin, dass im Bereich der Sulfitzellstoffbleiche eine Reihe von Prozessmodifikationen und Weiterentwicklungen eingeführt wurden. Dazu gehören die Anwendung einer Sauerstoffdelignifizierung als Vorbleiche, der Einsatz von Chlordioxid und einige biotechnologische Entwicklungen, wie der Einsatz von Xylanasen in der Bleiche. Einige aktuellere Bleichsequenzen mit der Angabe spezifischer Chemikalieneinsätze wurden von Christov *et al.* (1998) aufgeführt: OD1E0D2H, OD1E0D2P und XyOD1E0D2P ³.

Anders als bei der Sulfatzellstoffkochung ist das Entfernen von Extraktstoffen beim Sulfitprozess aufwendiger. Während der Kochung werden nur 50-60 % der lipophilen Extraktstoffe, hauptsächlich die Fettsäuren, durch Esterspaltung und Sulfonierung entfernt. Deshalb dient die Heißalkaliextraktion auch dazu, den Extraktstoffgehalt zu verringern. Durch die alkalischen Bedingungen werden Harz- und Fettsäuren verseift und unter Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen zusammen mit den unverseifbaren Substanzen aus dem Zellstoff gelöst (Hinck *et al.*, 1985).

Ebenfalls im Zusammenhang mit der Entfernung von Extraktstoffen während der Bleiche steht die Einführung von Chlordioxid als Bleichchemikalie für Sulfitzellstoffe (Dence, 1996a). Die negativen Erscheinungen bei der Chlorierung von Extraktstoffen in einer reinen Chlorbleiche, wie zusätzliche Hydrophobierung und Molmassenanstieg der Extraktstoffe, können durch den Einsatz von Chlordioxid beseitigt werden.

Sulfitzellstoffe für die Celluloseacetatherstellung sollten die auf Seite 11 in Tabelle 2.1 aufgeführten Qualitätsmerkmale aufweisen.

²E° = Heißalkaliextraktion unter Druck, D = Chlordioxid, C = Chlorierung, E = Heißalkaliextraktion, H = Hypochlorit

³Xy = Xylanase, O = Sauerstoff, D1/D2 = Chlordioxid, E0 = sauerstoffverstärkte Alkaliextraktion, H = Natriumhypochlorit, P = Wasserstoffperoxid

2.1.3 Chemiezellstoff aus Baumwolllinters

Wegen ihrer hohen Reinheit bei gleichzeitig hohem Polymerisationsgrad der Cellulose sind Baumwolllinters besonders gut für die Celluloseacetatherstellung geeignet. Ihr hoher Preis und gewisse Preisinstabilitäten haben jedoch dazu geführt, dass ihre Bedeutung als Rohstoff seit dem zweiten Weltkrieg stark zurückgegangen ist. Heute werden sie nur noch selten und ausschließlich für hochwertige Celluloseacetatprodukte, wie Folien oder Celluloseacetatplastik eingesetzt (Serad, 1994). Der Anteil von Baumwolllinters an der weltweiten Chemiezellstoffproduktion betrug in den 1980ern 5-10 % (Hinck *et al.*, 1985). Nach neueren Zahlen von Sixta (2006f) sei ihr Marktanteil dagegen 12-15 %.

Trockene Rohlinters haben einen Reinheitsgrad bezogen auf Cellulose von 75 bis 85 %. Der Hauptanteil von Verunreinigungen sind Samenschalenreste, die bei der mechanischen Abtrennung der Linters von den Baumwollsamensamen herrühren. Die rein chemischen Nebenbestandteile ergeben in Summe rund 9 % und verteilen sich in circa gleichen Teilen auf Fette und Wachse, Pektine, Proteine und Asche (Temming *et al.*, 1972).

Zu den Aufarbeitungsschritten gehören alkalische Druckkochung und mehrstufige Bleiche sowie mechanische Reinigungsschritte. Die Monografie von Temming *et al.* (1972) gibt einen groben Überblick über die Lintersaufarbeitung zu technischen Chemiezellstoffen. Vor der eigentlichen Kochung werden die Linters in Hydrozyklonen und Sortierern mechanisch von Fremdstoffen wie Sand und Samenschalen gereinigt. In der anschließenden alkalischen Kochung werden Pektine, andere nichtcellulose Polysaccharide und teilweise die Extraktstoffe entfernt. Es handelt sich im weitesten Sinne um eine Heißalkaliextraktion, die auch „kier-boiling“ genannt wird (Rydholm, 1965b). Die Bedingungen einer solchen Kochung sind aus den Arbeiten von Tikhonovskaya *et al.* (1998); Polyutov *et al.* (2000b) und Polyutov *et al.* (2000a) ersichtlich. Demnach werden nach dem klassischen Verfahren die Linters mit 2-4 %iger NaOH bei Temperaturen zwischen 130 °C und 160 °C vier bis sechs Stunden gekocht.

An die Zellstoffkochung schließt sich eine mehrstufige Bleiche an, die vorausgehend oder nachfolgend durch mechanische Reinigungen in Hydrozyklonen unterstützt wird (Temming *et al.*, 1972; Polyutov *et al.*, 2000a). Gol'tsev *et al.* (1978), Tikhonovetskaya *et al.* (1998) und auch Polyutov *et al.* (2000a) erwähnen Natriumhypochlorit als gängiges Bleichmittel in der Industrie. Nach den Ausführungen von Temming *et al.* (1972) und Rashidova *et al.* (2003) kommen auch Chlor, Chlordioxid und Wasserstoffperoxid zum Einsatz.

Einige Weiterentwicklungen der Kochung und der Bleiche werden in der Literatur erwähnt. So zählen Polyutov *et al.* (2000a) einige Entwicklungen auf und weisen darauf hin, dass es zum Erreichen bestimmter Endqualitäten noch verfahrenstechnischen Spielraum gibt. Dazu gehören die sauerstoffverstärkte Alkalikochung oder der Zusatz von Kupfersubstanzen, Natriumthiocyanat oder organischen Lösungsmitteln zu der Kochlauge. Des Weiteren berichten Polyutov *et al.* (2000b) von einer zweistufigen Kochung als Kombination einer konventionellen alkalischen und einer essigsäuren Stufe. Nabiev *et al.* (1999) untersuchten den Einsatz von Wasserstoffperoxid neben Natronlauge in der Kochlösung zur kombinierten Kochung und Bleiche. Rashidova *et al.* (2003) diskutierten den Einsatz von Mikrowellen zur Verstärkung der Wasserstoffperoxidbleiche. Es ist jedoch unklar, in welchem Maße diese Alternativen industriell angewendet werden. Rashidova *et al.* (2003) geben den Hinweis, dass einige Alternativen zur klassischen Kochung bereits im Pilot- oder Industriemaßstab umgesetzt seien.

Neben dem Erreichen eines hohen Weißgrades wird sowohl in der Bleiche als auch in der Kochung die intrinsische Viskosität der Cellulose gezielt reduziert. Die Endviskosität richtet sich nach dem Verwendungszweck des entsprechenden Celluloseacetates und ist gewöhnlich höher als die der holzstämmigen Zellstoffe. Wie aus Tabelle 2.1 auf Seite 11 ersichtlich ist, haben fertig gebleichte Baumwollinters nur sehr geringe Hemicellulosegehalte. Der Extraktstoffgehalt liegt dagegen in der gleichen Größenordnung wie bei den holzstämmigen Chemiezellstoffen.

2.2 Nebenbestandteile in Chemiezellstoffen

Chemiezellstoffe für die Celluloseacetatherstellung müssen hohen Reinheitskriterien entsprechen (Saka & Matsumura, 2004). Wegen des großen negativen Einflusses der Nebenbestandteile von Zellstoffen auf die Produkteigenschaften und die Verarbeitbarkeit von Celluloseacetaten unterscheiden sich die für die Celluloseacetatproduktion geeigneten Chemiezellstoffe vor allem durch ihre hohe Reinheit von anderen Chemiezellstoffen, z. B. für die Visko-seproduktion (Saka & Matsumura, 2004). Typische Qualitätsparameter von Chemiezellstoffen für die Celluloseacetaterzeugung sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Eigenschaften typischer Chemiezellstoffe für die Celluloseacetaterzeugung, nach Sixta (2006f) und Saka & Matsumura (2004)

Parameter	Sulfitzellstoff	Vorhydrolyse-sulfatzellstoff	Baumwollinters
R ₁₀ [%]	93,3 - 97,1	96,4 - 98	98,5 - 98,9
R ₁₈ [%]	96,1 - 98,5	98,2 - 99	99,2 - 99,8
Mannan [%]	1,2 ^a	0,2 - 0,5 ^b	0
Xylan [%]	1,1 - 2,6	1,0 - 1,4	0,4
Acetonextrakt [%]	0,05	0,05	0,06
DCM-Extrakt [%]	0,01 - 0,08	0,01 - 0,08	0,02 - 0,03
Kappazahl	0,2	0,2	0,1
Viskosität [ml/g]	750 - 950	650 - 750	1220
Weißgrad [%-ISO]	91 - 96	90 - 94	90,5

^aNadelholz

^bLaubholz

In der Literatur gibt es nur vereinzelt Darstellungen zu den Nebenbestandteilen in Chemiezellstoffen. Hauptsächlich beschränken sich diese auf die Untersuchungen der Hemicellulosen. So untersuchten Sears *et al.* (1978)

die Hemicellulosen in Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffen aus *Abies balsamea* und *Picea mariana*. Gardner & Chang (1974) veröffentlichten Daten zu Hemicellulosen aus einem Nadelholzsulfit und einem Laubholzkraftzellstoff zur Celluloseacetatherstellung. Laver & Wilson (1993) untersuchten die Kohlenhydratzusammensetzung von Viskosefasern und einem Chemiezellstoff mit Hilfe von saurer Hydrolyse und anschließender Anionenaustauschchromatographie. Diese älteren Arbeiten müssen jedoch bezüglich der Genauigkeit der eingesetzten Analytik kritisch hinterfragt werden.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen können vereinzelt Hinweise über Chemiezellstoffe wie Gehalte, Molmassen und Substituenten der Hemicellulosen gefunden werden. Dazu gehören die Arbeiten von Wilson & Tabke (1974) über Hemicellulosen aus Kiefer-Chemiezellstoffen, von Gamrith & Strutzenberger (1992) über Untersuchungen der Hemicellulosen im Viskoseprozess, die Arbeit von Gübitz *et al.* (1998) über Lignin-Hemicellulosenkomplexe in einem Nadelholzchemiezellstoff ebenso wie die Veröffentlichung von Christov *et al.* (2000) über die enzymunterstützte Bleiche eines Eukalyptus-Sulfitchemiezellstoffes. Die Molmassenwerte eines mit DMSO extrahierten Xylans aus einem Nadelholzchemiezellstoff wurden in der Arbeit von Jacobs & Dahlman (2001) veröffentlicht. Ebenfalls im Zusammenhang mit der Viskoseproduktion stellen Mais & Sixta (2004) die Ergebnisse der Charakterisierung von Hemicellulosen aus Buchen-Magnesiumsulfitzellstoff und Eukalyptus-Vorhydrolysesulfatzellstoff vor. Eine speziellere Aufgabenstellung verfolgten Freese *et al.* (2006) mit dem Vergleich der Hemicellulosenverteilung über den Faserquerschnitt zwischen einem Nadelholzvorhydrolysesulfat-Chemiezellstoff und einem Eukalyptus-Bisulfitchemiezellstoff. Über einige Aspekte von Hemicellulosen und ihren Anteil am alkalilöslichen Material von Chemiezellstoffen bei der Viskoseherstellung berichtet die Arbeit von Fischer & Schmidt (2008).

Anorganische Bestandteile in Chemiezellstoffen werden üblicherweise in Form des Ascheanteils angegeben. Saka & Matsumura (2004) veröffentlichten solche Werte für verschiedene Chemiezellstoffe. Auswirkungen auf bestimmte Celluloseacetateigenschaften oder auf den Herstellungsprozess sind in der Literatur nicht beschrieben. Einzig in Zusammenhang mit Gelpartikeln in

Celluloseacetatlösungen in Aceton wurde von Bradway (1954) ein erhöhter Anorganikaanteil festgestellt.

Extraktstoffgehalte in verschiedenen Chemiezellstoffen wurden von Gruber *et al.* (2002) im Rahmen eines Ringversuchs ermittelt. Christoffersson *et al.* (2002) veröffentlichten Extraktstoffgehalte verschiedener Viskosezellstoffe. Auf die Bedeutung der Extraktstoffe für die Celluloseacetatqualität wurde von Saka & Matsumura (2004) hingewiesen. Danach beeinflussen Extraktstoffe vor allem die Farbe des Celluloseacetates. Die Transparenz von Celluloseacetatfolien wird durch hohe Extraktstoffanteile ebenfalls negativ beeinflusst (Law *et al.*, 2004). Außerdem vermuten Hinck *et al.* (1985), dass Extraktstoffe zu Ablagerungen in den Filtertowspinn Düsen führen, was die prozesstechnische Bedeutung dieser Nebenbestandteile unterstreicht.

Die Nebenbestandteile von Baumwolllinters sind in der Monografie von Temming *et al.* (1972) erwähnt und teilweise mit Mengenangaben belegt. Zusätzliche Informationen über die Mengen von Hemicellulosen geben die Arbeiten von Olsen (1938) und Abou-State *et al.* (1985a). Eine ausführliche chemische Charakterisierung der Hemicellulosen und auch der Extraktstoffe, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, konnte in der Literatur weder durch eigene noch durch Recherchen anderer Autoren gefunden werden (Saka, 2004).

2.2.1 Bedeutung für Celluloseacetatlösungen

Für die Celluloseacetateigenschaften spielen insbesondere die Hemicellulosen eine entscheidende Rolle. Die Weiterverarbeitung von Celluloseacetat zu wirtschaftlich bedeutsamen Endprodukten wie Filtertow oder Folien wird durch den Lösungszustand in organischen Lösungsmitteln wie Aceton stark beeinflusst. Die Hemicelluloseacetate können z. B. in Aceton zu Gelbildungen führen, was weitere Produktionsschritte wie Lösungfiltration oder Spinnprozesse negativ beeinflusst. Aus diesem Grund gibt es eine Reihe von Arbeiten, die sich mit den Auswirkungen der Hemicellulosen auf die Lösungseigenschaften von Celluloseacetaten in acetonischen Lösungen beschäftigt haben.

So behandeln die Arbeiten von Steinmann & White (1954); Watson & Henderson (1957); Richter & Herdle (1957); Malm & Tanghe (1963); Wells *et al.* (1963); Neal (1965) und Wilson & Tabke (1974) die Einflüsse von Hemicellulosen auf die Lösungsviskosität von Celluloseacetat in Aceton. Hintergrund dieser Arbeiten ist das Phänomen der sogenannten Falschviskosität bei Celluloseacetaten aus holzstämmigen Zellstoffen. Im Vergleich zu Celluloseacetaten aus Baumwolllinters zeigen diese eine mit steigender Lösungskonzentration stärker ansteigende Viskosität bei gleichem Polymerisationsgrad der Celluloseacetate.

Viele Autoren fanden heraus, dass ein hoher Mannangehalt in Chemiezellstoffen zu einem starken Anstieg der Falschviskosität führt (Steinmann & White, 1954; Watson & Henderson, 1957; Richter & Herdle, 1957; Wells *et al.*, 1963; Malm & Tanghe, 1963; Wilson & Tabke, 1974). Dabei haben nach Wilson & Tabke (1974) höhermolekulare Glucomannane einen größeren Effekt als niedermolekulare. Wells *et al.* (1963) konnten zusätzlich nachweisen, dass auch alkaliresistente Xylanfraktionen an diesem Effekt beteiligt sind. Ihr Einfluss sei jedoch wesentlich geringer. Neal (1965) erklärte die verschiedenen Einflüsse der Mannane und Xylane auf die Lösungsviskosität mit deren Quellungszustand. Demnach waren bei seinen Untersuchungen Fraktionen mit hohem Xylananteil nur leicht, Fraktionen mit hohem Mannananteil dagegen stark gequollen. Die stark gequollenen Mannanacetatgele beeinflussen die Viskosität bei hohen Lösungskonzentrationen stärker als die nur leicht gequollenen Xylanacetate.

Die Falschviskosität hat große Bedeutung für die Verspinnung von Celluloseacetat, weil durch die höhere Viskosität die Konzentration der Lösung für den jeweiligen Spinnprozess angepasst werden muss (Richter & Herdle, 1957).

Ein weiterer negativer Einfluss der Hemicellulosen auf Celluloseacetatlösungen in Aceton ist die auftretende Lösungsstrübung, die auch als Haze bezeichnet wird. Arbeiten diesbezüglich veröffentlichten Bradway (1954); Sperling & Easterwood (1960); Conca *et al.* (1963); Neal (1965); Gardner & Chang (1974) und Wilson & Tabke (1974). Die Lösungsstrübung wird von gequollenen Partikeln bzw. Gelen verursacht, die größere Anteile von Xylan und

Mannan enthalten können. Nach Gardner & Chang (1974) wird die Gelbildungsneigung hauptsächlich durch die Struktur der jeweiligen Hemicellulosen bestimmt. Danach bilden unsubstituierte Hemicellulosen mikrokristalline, acetonunlösliche Acetate, die zu einer Lösungsstrübung führen. Die Ergebnisse von Wilson & Tabke (1974) zeigen, dass Substituenten im Hemicellulosemolekül die Löslichkeit verbessern und damit weniger zum Haze beitragen. Neal (1965) stellte in diesem Zusammenhang fest, dass leicht gequollene Polymerpartikel einen Brechungsindex haben, der von dem des Lösungsmittels stärker abweicht. Deshalb seien sie wesentlich für die Trübung verantwortlich.

Die detaillierten Aussagen der hier zitierten Publikationen zu den Auswirkungen von Hemicellulosen auf die Lösungseigenschaften von Celluloseacetat in Aceton wurden von Zenker (2005) ausführlich dargestellt. Eine genauere Charakterisierung der Hemicellulosen in Celluloseacetaten bezüglich ihrer Molmassen oder Substituenten wurde in keiner der genannten Arbeiten durchgeführt.

Mithilfe der SEC versuchten verschiedene Autoren die Aggregationsphänomene von Celluloseacetat in Lösungsmitteln wie THF oder Aceton weiterführend aufzuklären (Tanghe *et al.*, 1970; Alexander & Muller, 1971; Russo & Serad, 1977; Ueda *et al.*, 1988a,b; Funaki *et al.*, 1993; Fleury *et al.*, 1994). Einen Überblick über die in diesen Quellen beschriebenen Auswirkungen von Hemicellulosen auf die SEC von Celluloseacetaten sowie eigene Untersuchungen zu diesem Thema gibt Zenker (2005).

2.3 Celluloseacetatherstellung

2.3.1 Einführende Worte

Die Umsetzung von Cellulose zu Celluloseacetat erfolgt durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen. Nach dem Substitutionsgrad eines Celluloseacetates unterscheidet man Cellulosemonoacetat, Cellulosediacetat und Cellulosetriacetat. Die Substitutionsgradbereiche der einzelnen Gruppen sind in Tabelle 2.2 dargestellt. Die industrielle Herstellung von Celluloseacetaten mit DS-Werten kleiner 3 erfolgt immer über das Triacetat (vgl. Abschnitt

2.3.4). Aus diesem Grund wird das Triacetat auch als „primary acetate“ bezeichnet, das industriell weitaus bedeutsamere Cellulosediacetat dagegen mit „secondary acetate“ (Gupta, 2007; Zugenmaier, 2008). Industriell am bedeutsamsten ist wegen seiner Löslichkeit in Aceton das Cellulosediacetat.

Tabelle 2.2: Nomenklatur von Celluloseacetaten (Rustemeyer, 2004b)

Bezeichnung	Abkürzung	DS
Celluloseacetat	CA	0,1 - 3,0
Cellulosemonoacetat	CMA	0,6 - 1,4
Cellulosediacetat	CDA	2,2 - 2,7
Cellulosetriacetat	CTA	2,8 - 3,0

Es gibt verschiedene Reagenzien mit denen die Acetylierung durchgeführt werden kann: Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid oder Methyl- bzw. Ethylacetat. Der Einsatz von Essigsäure führt auch unter Einsatz eines Katalysators nur zu geringen Substitutionsgraden. Acetylchlorid reagiert mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure. Aus diesem Grund wird z. B. Pyridin als basisches Lösungsmittel zum Neutralisieren der gebildeten Säure eingesetzt. Die Veresterung von Cellulosefasern aus Zellstoffen durch Acetylchlorid erfolgt ebenfalls nicht vollständig. Bei der Verwendung von Methylacetat oder Ethylacetat können laut Yamakawa *et al.* (2003) hohe Substitutionsgrade erreicht werden.

In den industriellen Prozessen wird gewöhnlich Essigsäureanhydrid als Acetylierungsreagenz verwendet, was zu maximal möglichen Substitutionsgraden nahe an 3 führen kann (Krässig, 1993).

Für die Celluloseacetatproduktion gibt es eine Reihe von Herstellungsprozessen, die je nach Hersteller mehr oder weniger variieren. Zusammenfassend betrachtet können alle Verfahren in eine von den vier folgenden Kategorien eingeordnet werden (Hinck *et al.*, 1985):

- Low-Catalyst-Prozess
- High-Catalyst-Prozess
- Methylenchloridprozess

- Heterogener Prozess

Steinmeier (2004) subsumiert den Low und High Catalyst Prozess unter dem Begriff „Essigsäureprozess“ und erwähnt zusätzlich den „Medium Catalyst Prozess“ als eine weitere Variante aus dieser Gruppe.

Da sich die Cellulosemoleküle bei den genannten Prozessen nicht in Lösung befinden, sondern in der Zellwand der Zellstofffasern, handelt es sich im engeren Sinne um heterogene Acetylierungsprozesse. Homogene Acetylierungsvarianten, nach Auflösung der Cellulose in entsprechenden Lösungsmitteln und anschließender Reaktion mit dem Acetylierungsreagenz, haben keine industrielle Bedeutung. Heinze *et al.* (2006a) und Philipp *et al.* (1986) geben eine gute Übersicht über die Lösungsmittelsysteme, die für die homogene Acetylierung von Cellulose geeignet sind. Da diese nur von labortechnischer Bedeutung sind, wird hier nicht weiter auf sie eingegangen.

An dieser Stelle muss die Verwendung der Begriffe homogen und heterogen im Zusammenhang mit der Celluloseacetatherstellung näher erläutert werden. Bei der Acetylierung von Cellulose bedeutet der Begriff „homogen“, dass sich die Cellulosemoleküle während der Acetylierung in Lösung befinden, und „heterogen“, dass die Cellulose in fester Form ungelöst vorliegt. Im Unterschied dazu werden die industriellen Herstellungsverfahren nach heterogenen und homogenen Prozessen derart unterschieden, dass sich bei homogenen Prozessen das Celluloseacetat erst während der Acetylierung in einem Lösungsmittel von der Cellulosefaser löst. Beim heterogenen Prozess bleibt das Celluloseacetat durch die Anwesenheit eines Nichtlösungsmittels dagegen ungelöst. Da sich die Cellulose bei den homogenen Prozessen während der Acetylierung schon ab einem bestimmten Substitutionsgrad löst, läuft der restliche Teil der Acetylierung homogen ab. Außerdem bleiben die Celluloseacetatmoleküle nach Beendigung der Reaktion in Lösung, so dass die in der Industrie übliche Bezeichnung „Homogene Prozesse“ zumindest teilweise gerechtfertigt ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die industriell gebräuchlichen Begriffe verwendet.

Die Herstellung von Celluloseacetat kann in drei Prozessstufen eingeteilt werden: Zellstoffaktivierung, Acetylierung und Hydrolyse. Die letzte Prozessstufe erfolgt nur im Falle von nicht vollsubstituierten Celluloseacetaten.

2.3.2 Aktivierung der Zellstoffe

Alle industriellen Celluloseacetatprozesse basieren auf der heterogenen Acetylierung von cellulosischen Fasern. Homogene Acetylierungsprozesse an gelöster Cellulose haben keine Bedeutung. Aus diesem Grund spielen bei der Veresterung topochemische Aspekte und die Fasermorphologie eine entscheidende Rolle. Die Reaktivität eines Chemiezellstoffes bei der Acetylierung hängt in erster Linie von der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen für das Acetylierungsreagenz ab. Das Acetylierungsreagenz muss in die Faser diffundieren und die Energiebarriere der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen überwinden (Krässig, 1993). Höhere Temperaturen haben darauf einen positiven Einfluss. Auch der Wassergehalt des Zellstoffes spielt dabei eine wesentliche Rolle. Da bei zu geringem Wassergehalt die Verhornung der Faser eintritt und dadurch die Diffusion der Acetylierungschemikalien stark eingeschränkt ist, sollte der Wassergehalt von Chemiezellstoffen für die Celluloseacetatproduktion nicht unter 5 % sinken (Hinck *et al.*, 1985). LaNieve (2007) gibt den Wassergehalt mit Werten zwischen 6 % und 7 % etwas höher an. Des Weiteren wird bei der Trocknung der Zellstoffe darauf geachtet, dass die Trocknungstemperatur nicht größer als 65 °C bis 70 °C ist (Saka & Matsumura, 2004).

Selbst Zellstoffe von besonders hoher Reinheit können aufgrund ihrer geringen Reaktivität für die Acetylierung ungeeignet sein (Jayme & Schenck, 1948). In der industriellen Praxis werden aus diesem Grund Zellstoffe auf ihre Eignung für die Celluloseacetatherstellung geprüft. Rosenthal & White (1960) haben eine Eignungsprüfung beschrieben, bei der die Lichttransmission der Zellstoffacetylierungsdispersion während der Reaktion gemessen wird. Die Zunahme der Lichttransmission über den Verlauf der Acetylierung erlaubt den Vergleich der Acetylierungsgeschwindigkeiten von Zellstoffen. Auch Hedin *et al.* (1967) stellten eine Methode zum Vergleich der Acetylierbarkeit

von Zellstoffen vor. Dabei werden die Zellstoffe im Labor acetyliert und anschließend die Lösungseigenschaften der resultierenden Celluloseacetate getestet. Die Methode von Pen *et al.* (2003) basiert auf einer Prozedur, bei der in einem Mikroreaktor Cellulose acetyliert wird und mit Hilfe der Temperaturkurve der Reaktion auf die Reaktivität des Zellstoffes geschlossen wird.

Die Bedeutung der Reaktivität für die Herstellung von Celluloseacetat spiegelt sich in der Tatsache wieder, dass die industriellen Prozesse mit einer Aktivierung des Zellstoffes beginnen (Steinmeier, 2004). Außerdem gibt es Entwicklungen auf Seiten der Zellstoffherstellung, durch bestimmte Maßnahmen die Reaktivität eines Zellstoffes zu erhöhen. Krässig (1993) erwähnt die Zugabe von niedermolekularem chemisch inertem Polyethylenglycol (PEG) zur Zellstoffsuspension vor der Entwässerung und Zellstofftrocknung. Bei der Trocknung wird das PEG in die Cellulosefaser eingelagert und behindert dadurch die Verhornung. Eine andere Variante besteht z. B. darin, den Zellstoff nach der Kaltkaliextraktionsstufe der Bleiche mit Ethylen- oder Propylenoxid bis zu einem sehr geringen Substitutionsgrad von 0,05 bis 0,3 zu verethern (Sears *et al.*, 1982). Die Ethylen- bzw. Propylengruppen verhindern ebenfalls die Verhornung. Es wurde nicht berichtet, ob die beiden genannten Maßnahmen tatsächlich industrielle Anwendung finden.

Der Einsatz von Enzymen zur Verbesserung der Aktivität von Chemiezellstoffen wurde von Henriksson *et al.* (2005) und Engström *et al.* (2006) untersucht. Diese Arbeiten zeigten, dass Endoglucanasen durch ihren hydrolytischen Celluloseabbau einen positiven Effekt auf die Reaktionsfähigkeit von Chemiezellstoffen haben. Vor allem der von Rahkamo *et al.* (1998b) beobachtete gute Abbau von Cellulose II sei für die Zugänglichkeit von Derivatisierungsreagenzien entscheidend. Obwohl dieser Mechanismus nur an Viskosezellstoffen und an deren Umwandlung zu Cellulosexanthogenat untersucht wurde, vermuten die Autoren, dass er auch für die Herstellung von Cellulosederivaten verwendet werden könnte.

In den industriell dominierenden Essigsäureprozessen wird die Aktivierung des Zellstoffes nach dessen mechanischer Desintegration mit reiner oder verdünnter Essigsäure durchgeführt (Malm *et al.*, 1952). Dabei wirkt Essigsäure ausschließlich in den amorphen Regionen der Cellulose in der Weise,

dass dort ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen zerstört werden (Akim, 1978). Außer durch einen größeren Wasseranteil in der Essigsäure kann die Aktivierung auch durch erhöhte Temperaturen verbessert werden (Steinmeier, 2004). Es gibt eine Reihe verfahrenstechnischer Varianten dieser Celluloseaktivierung, die in verschiedener Weise mit der Desintegration des trockenen Zellstoffes in Hammermühlen oder zusammen mit der Aktivierungslösung in Hydropulpern einhergehen können (Hummel, 2004). Nach einem Beispiel von Serad (1994) wird geflufter Zellstoff mit einer Essigsäure-Wassermischung für rund eine Stunde bei 25-40 °C vermischt.

Zusätzlich wird bei vielen bestehenden Prozessen der Acetylierungskatalysator Schwefelsäure während der Aktivierung zugegeben, so dass die Zellstoffaktivierung nach Steinmeier (2004) in drei Schritte eingeteilt werden kann:

- mechanische Zerkleinerung der trockenen Zellstoffblätter/-ballen
- Quellung des Zellstoffes in (verdünnter) Essigsäure - Aktivierung
- Zugabe der Schwefelsäure

Die Zugabe der Schwefelsäure hat einen positiven Effekt auf die Aktivierung. Dabei ist die gleichmäßige Verteilung des Katalysators wichtiger als die eingesetzte Menge (Malm *et al.*, 1952).

2.3.3 Katalysatoren der Acetylierung

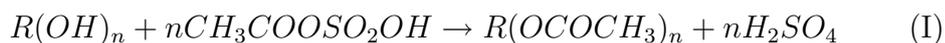
Schwefelsäure

Schwefelsäure ist seit Beginn der großindustriellen Herstellung von Celluloseacetat der bedeutendste Katalysator für die Acetylierung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid (Malm *et al.*, 1946; Steinmeier, 2004). Die Funktionsweise dieses Katalysators bei der Acetylierung war Gegenstand vieler Arbeiten und kontroverser Diskussionen (Malm *et al.*, 1946; Malm & Tanghe, 1955; Akim, 1962; Laamanen & Sihtola, 1964; Sihtola & Laamanen, 1964; Akim,

1967; Tanghe & Brewer, 1968). Der Grund dafür ist das besondere Verhalten der Schwefelsäure bei der Acetylierungsreaktion, welches im Folgenden beschrieben werden soll.

Nach Malm *et al.* (1946) reagiert Schwefelsäure mit Cellulose in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid zu Cellulosesulfat. Es sind hauptsächlich die primären Hydroxylgruppen, die sulfatiert werden. Die Schwefelsäuregruppen werden im Verlauf der Acetylierung durch Acetylgruppen in einer Transveresterungsreaktion ausgetauscht oder durch die Zugabe von Wasser im Hydrolyseschritt wieder abgespalten (Malm & Tanghe, 1955).

Akim (1962) untersuchte mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen die Acetylierung von Cellulose im System Methylenchlorid, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen deutete er in der Weise, dass Schwefelsäure in der Acetylierungsmischung mit Essigsäureanhydrid zu Monoacetylschwefelsäure reagiert. Diese wiederum reagiert mit den Hydroxylgruppen der Cellulose zu Celluloseacetat und freier Schwefelsäure. Die durch die Reaktion freigewordene Schwefelsäure bildet dann erneut mit Essigsäureanhydrid Monoacetylschwefelsäure. Die Gleichung I zeigt den von Akim (1962) vermuteten Reaktionsmechanismus.



Auch Laamanen & Sihtola (1964) versuchten mittels Leitfähigkeitsmessungen die Reaktionen von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid aufzuklären. Sie konnten zeigen, dass sich in einem schnellen Reaktionsschritt Monoacetylschwefelsäure bildet, welche mit einem weiteren Molekül Essigsäureanhydrid langsam zu Diacetylschwefelsäure reagiert. In einer weiteren Arbeit zeigten die Autoren Sihtola & Laamanen (1964), dass Monoacetylschwefelsäure in Acetyl-Kation und Hydrosulfation dissoziiert und entwickelten eine Theorie bei der Hydrosulfationen letztendlich mit Hydroxylgruppen der Cellulose zu Cellulosesulfat reagieren. Des Weiteren geben die Autoren drei hypothetische Möglichkeiten der Umesterung zu Celluloseacetat an.

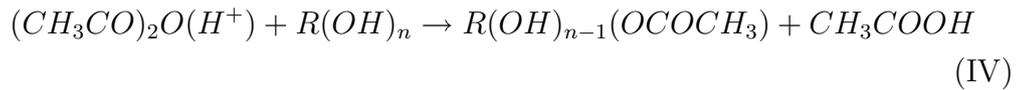
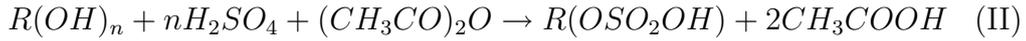
Daraufhin hat Akim (1967) seine eigene Theorie von 1962 erweitert und geht davon aus, dass der Mechanismus der Acetylierung von der Zusammensetzung der Acetylierungslösung und von der Reaktivität des Zellstoffes abhängt. Aufgrund seiner Versuche vermutet auch er, dass in Zellstoffen mit guter Reaktivität Cellulosesulfat durch die direkte Reaktion von Schwefelsäure mit Cellulose gebildet wird. In Zellstoffen mit schlechter Reaktivität reagiert die Schwefelsäure dagegen mit Essigsäureanhydrid zu Acetylschwefelsäure, welche dann zu Cellulosesulfat reagiert. Die Umesterung vom Cellulosesulfat zu Celluloseacetat würde dann durch einen Zwischenschritt über Sulfoacetat stattfinden. Dieser Zwischenschritt wird von Akim (1967) jedoch nicht weiter spezifiziert. Unklar bleibt bei dieser Erklärung, warum Schwefelsäure nur bei Vorhandensein von Essigsäureanhydrid mit Cellulose reagiert.

Im vorangegangenen Abschnitt 2.3.2 wurde erwähnt, dass die Zugabe der Schwefelsäure schon während der Aktivierung des Zellstoffes durchgeführt werden kann. Das hat entscheidende Vorteile im Vergleich zu der Zugabe zusammen mit dem Acetylierungsreagenz Essigsäureanhydrid, was nach den soeben gemachten Aussagen zu einer sofortigen Reaktion zu Cellulosesulfat führt. So kann sich die Schwefelsäure im Zuge der Aktivierung homogen in den Fasern verteilen und reagiert nicht sofort an der Faseroberfläche, sondern bei Zugabe des Essigsäureanhydrids in der gesamten Faser (Rosenthal & White, 1960; Rosenthal, 1967).

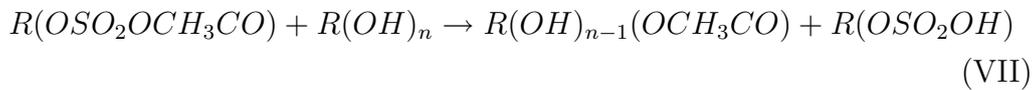
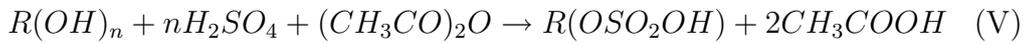
Tanghe & Brewer (1968) zeigten, dass unter bestimmten Bedingungen sowohl Schwefelsäure als auch Acetylschwefelsäure in Acetylierungslösungen aus Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure vorhanden sind. Sie formulierten die Bemerkung, dass es nicht entscheidend sei, ob die Cellulosesulfatestergruppen direkt durch Schwefelsäure oder über Acetylschwefelsäure entstehen, sondern dass es weitaus bedeutsamer ist, mit welcher Geschwindigkeit das Celluloseacetatsulfat in Lösung geht, da bei diesem Schritt die noch nicht derivatisierten Hydroxylgruppen aus dem Wasserstoffbrückenverbund der Cellulose zugänglich werden.

Bis heute ist der exakte Acetylierungsmechanismus bei der Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator nicht vollständig aufgeklärt, so dass zwei verschiedene Modelle der Reaktion akzeptiert sind (Steinmeier, 2004):

Modell 1, Reaktionsgleichungen II bis IV:



und Modell 2, Reaktionsgleichungen V bis VII:



Durch die Kombination des Katalysators Schwefelsäure mit den Hydroxylgruppen der Cellulose ist es beim Einsatz dieses Katalysators nicht möglich vollständig acetyliertes Celluloseacetat herzustellen, da immer ein Rest Schwefelsäure gebunden bleibt, der erst durch den Zusatz von Wasser im Hydrolyseschritt wieder abgespalten wird (Malm & Tanghe, 1955). Aus

diesem Grund liegt der maximal mögliche Acetyl-DS in Celluloseacetaten, die mit Hilfe des Schwefelsäurekatalysators hergestellt werden, knapp unter 3 (Malm *et al.*, 1946).

Neben der Katalyse der Acetylierung von Cellulose wird durch Schwefelsäure auch die hydrolytische Spaltung der Cellulosemoleküle katalysiert (Malm *et al.*, 1958). Es ist üblich einen Teil der Gesamtmenge der Schwefelsäure während der Zellstoffaktivierung zur Essigsäure hinzuzugeben, so dass eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators gewährleistet wird (Steinmeier, 2004). Schon in diesem Schritt findet ein Molmassenabbau der Cellulose auf das gewünschte Maß statt. Am vollständig acetylierten Celluloseacetat verläuft der säurehydrolytische Polymerabbau dagegen deutlich langsamer (Shimamoto *et al.*, 1998).

Perchlorsäure und andere Katalysatoren

Auch Perchlorsäure war als Katalysator für industrielle Celluloseacetatherstellungsprozesse relevant (Malm *et al.*, 1961). Vor allem im Methylenchloridprozess und im Heterogenen Prozess wurde Perchlorsäure als Katalysator für die Acetylierung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid eingesetzt (Steinmeier, 2004). Sie ist in ihrer katalytischen Wirkung stärker im Vergleich zu Schwefelsäure (Malm *et al.*, 1961). Anders als bei Schwefelsäure gibt es bei Perchlorsäure keine Hinweise, dass sie während der Acetylierung chemisch an die Cellulose gebunden vorliegt (Rosenthal, 1967). Deshalb ist es möglich, mit diesem Katalysator vollständig acetylierte Cellulose (DS = 3) herzustellen (Edgar, 2004).

Die Reaktionsrate der Acetylierung wird hauptsächlich durch die Konzentration der Perchlorsäure im Acetylierungsgemisch bestimmt (Akim, 1967).

Da Perchlorsäure extrem korrosiv ist und eine Explosionsgefahr durch entstehende Perchlorate im Säurerückgewinnungssystem besteht, wird sie heutzutage nicht mehr als Katalysator verwendet.

Neben der hauptsächlich verwendeten Schwefelsäure und der Perchlorsäure ist auch Zinkchlorid als Katalysator für die Celluloseacetylierung mittels Essigsäureanhydrid geeignet (Krässig, 1993). Zinkchlorid wirkt als Lewissäure

und führt zu vollständig acetyliertem Celluloseacetat. Der Einsatz von Zinkchlorid im industriellen Maßstab ist jedoch wegen der relativ hohen benötigten Mengen unökonomisch (Edgar, 2004). Eine weitere die Acetylierung katalysierende Lewissäure ist die Ortho-Titansäure, bei deren Anwendung es zu keinem Celluloseabbau kommt (Nikolskii *et al.*, 1973).

Des Weiteren wurde von der Kombination von Schwefelsäure mit Phosphorsäure, von der Kombination von Schwefelsäure mit Dialkylphosphiten und von der Kombination von Schwefelsäure mit Perchlorsäure als mögliche binäre Acetylierungskatalysatoren berichtet (Brewer & Wininger, 1982a,b; Nikolskii *et al.*, 1973).

Eine kurze Zusammenfassung anderer Katalysatoren gibt Edgar (2004). Demnach sind auch Titanalkoxide, Sulfaminsäure sowie Sulfate mit Cadmium-, Aluminium- oder Ammoniumkationen denkbar. Für die vollständige Acetylierung benötigen diese Katalysatoren im Allgemeinen Reaktionstemperaturen von über 50 °C. Bei Reaktionstemperaturen von über 90 °C eignen sich auch Sulfonsäuren sowie die erwähnten Mischungen aus Schwefelsäure und Phosphorsäure bzw. Dialkylphosphiten.

2.3.4 Essigsäureprozess

Der Essigsäureprozess ist weltweit bei weitem das am meisten angewendete Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat (Edgar, 2004). Schon seit dem Aufbau größerer Produktionskapazitäten zur Celluloseacetatherstellung nach dem ersten Weltkrieg dominierte dieses Verfahren, obwohl es zur damaligen Zeit eine Reihe anderer aussichtsreicher Prozessentwicklungen gab (Partridge, 1931).

Beim Essigsäureprozess wird Cellulose in Essigsäure mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator acetyliert. Abbildung 2.1 zeigt die verschiedenen Stufen des Essigsäureprozesses zur Herstellung von Cellulosediacetat aus Chemiezellstoff.

Die Einteilung der industriellen Essigsäureprozesse basiert nach Steinmeier (2004) auf der Menge des Katalysators Schwefelsäure. Bis zu einer Schwefelsäuremenge von 2 %, bezogen auf den Zellstoff, handelt es sich um Low-

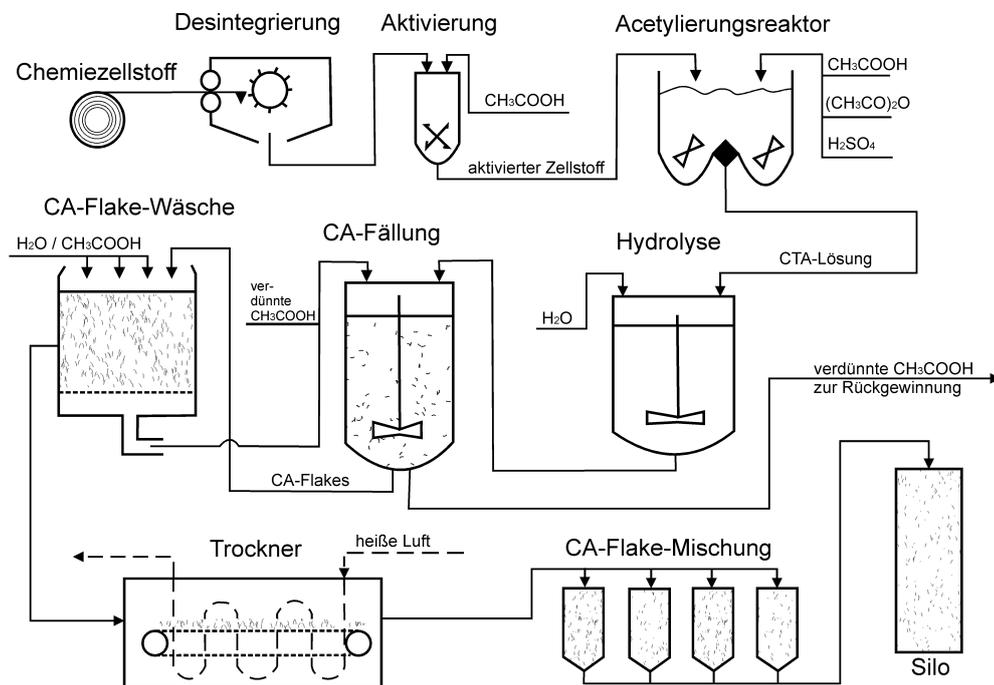


Abbildung 2.1: Prozessfließbild der Celluloseacetherstellung; nach LaNieve (2007)

Catalyst-Prozesse. Bei Medium-Catalyst-Prozessen ist die Menge an Schwefelsäure auf 4 % bis 8 % erhöht. High-Catalyst-Prozesse zeichnen sich durch einen Einsatz von 11 % bis 15 % Schwefelsäure aus. Durch den größeren Massenabbau der Cellulose bei höheren Katalysatorkonzentrationen arbeiten High-Catalyst-Prozesse bei geringeren Temperaturen als Low-Catalyst-Prozesse (Steinmeier, 2004).

Die größten Mengen Celluloseacetat werden in diskontinuierlich arbeitenden Batchanlagen hergestellt. Nur 15 % der weltweiten Celluloseacetatflakeproduktion gehen auf kontinuierliche Prozesse zurück (Hummel, 2004). Um die Reaktorvolumina kontinuierlich arbeitender Anlagen bei hoher Produktionskapazität unter Kontrolle zu behalten, müssen höhere Reaktionsraten erreicht werden. Aus diesem Grund arbeiten kontinuierliche Prozesse üblicherweise nach dem High-Catalyst-Verfahren (Steinmeier, 2004).

Acetylierung

Nach der Desintegration des trockenen Zellstoffes und dessen Aktivierung mit Hilfe von Essigsäure (vgl. Abschnitt 2.3.2) beginnt die Acetylierung durch die Zugabe von Essigsäureanhydrid zum Reaktionsgemisch. Die Schwefelsäure kann in diesem Schritt ebenfalls zugegeben werden oder wird schon während der Zellstoffaktivierung partiell oder vollständig mit der Essigsäure dosiert. Die verwendete Menge an Essigsäureanhydrid übersteigt in der Regel die für die vollständige Acetylierung stöchiometrisch benötigte Menge um 10 % bis 40 %. Vor der eigentlichen Celluloseacetylierung reagiert zunächst ein Teil des Essigsäureanhydrids spontan mit dem im Zellstoff vorhandenen Restwasser zu Essigsäure.

In der Folge werden die Hydroxylgruppen der Cellulose acetyliert. Der Reaktionsmechanismus und die Wirkungsweise des Katalysators Schwefelsäure bei dieser Reaktion ist in den Gleichungen II bis VII im Kapitel 2.3.3 dargestellt. Die primären Hydroxylgruppen werden generell schneller acetyliert als die sekundären. Bei Raumtemperatur beträgt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten 10:1. Durch den Katalysator Schwefelsäure verringert sich der Unterschied in der Acetylierungsgeschwindigkeit zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen auf rund 2:1 (Malm *et al.*, 1953). Die Acetylierung beginnt in den amorphen Bereichen der Cellulose und endet in der Auflösung der kristallinen Bereiche. Die Cellulose liegt zunächst suspendiert bzw. dispergiert im Reaktionsmedium Essigsäure/Essigsäureanhydrid vor. Damit wird die Reaktionsrate in dieser Phase der Acetylierung durch den Stoffübergang des Essigsäureanhydrids und des Katalysators in die Zellstofffasern bestimmt (Treece & Johnson, 1993).

Für eine gleichmäßige Acetylierung ist eine gute Durchmischung notwendig. Aus diesem Grund kommen entweder Rührwerke in den Reaktionsbehältern zum Einsatz oder die Acetylierung erfolgt in drehbaren Trommeln (Hummel, 2004).

Mit fortschreitender Acetylierung steigt die Viskosität des Reaktionsmediums. Das sich im Laufe der Acetylierung bildende Cellulose-triacetat löst sich im Reaktionsmedium und die Reaktionsrate ist in dieser Phase direkt

durch die Essigsäureanhydrid- und Schwefelsäurekonzentration sowie durch die Temperatur bestimmt (Treece & Johnson, 1993).

Die Cellulose wird bis zur vollständigen Umsetzung aller Hydroxylgruppen acetyliert. Durch die Bildung von Sulfatestergruppen zwischen Schwefelsäure und Cellulose liegt der maximal mögliche Acetylsubstitutionsgrad nur zwischen 2,91 und 2,96 und nicht bei dem maximalen DS von 3. Die Details zu diesen Reaktionsvorgängen wurden in Abschnitt 2.3.3 dargestellt. Die geringen Anteile der Sulfatestergruppen tragen dabei entscheidend zu der guten Löslichkeit des Triacetates in Essigsäure bei (Treece & Johnson, 1993).

Zum Ende der Acetylierungsreaktion liegt eine hochviskose, durchsichtige Lösung vor. Ziel ist es, eine gelfreie, klare Lösung mit einer bestimmten Zielviskosität zu erreichen (LaNieve, 2007). Da die Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Cellulose exotherm ist, muss die Reaktionslösung gekühlt werden, da ansonsten bei erhöhten Temperaturen die Cellulose bzw. das Celluloseacetat zu stark abgebaut wird (Steinmeier, 2004). Denn eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C verdoppelt zwar die Acetylierungsgeschwindigkeit, hat aber einen noch stärkeren Polymerabbau zur Folge (Malm *et al.*, 1957). Aus diesem Grund wird in industriellen Anlagen entweder der Acetylierungsreaktor gekühlt oder die niedrigen Temperaturen werden durch die Zugabe von kalter Essigsäure und Essigsäureanhydrid erreicht. Typische Temperaturen sind nach Hummel (2004) 25 °C bis 35 °C für die aktivierte Cellulose und -20 °C bis 0 °C für das zuzugebende Acetylierungsgemisch aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure, so dass sich Temperaturen zwischen 45 °C und 85 °C am Ende der Acetylierung einstellen.

Nach Abschluss der Acetylierung wird Wasser oder wässrige Essigsäure zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Der Wassergehalt beträgt nach der Zugabe 5 % bis 20 % Malm & Tanghe (1955). Dieser Schritt hat drei Ziele: zum Ersten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, zum Zweiten wird der Großteil der Sulfatestergruppen wieder abgespalten (Malm *et al.*, 1946) und zum Dritten wird dem System Wasser zugeführt, welches für die anschließende Hydrolyse notwendig ist. Außerdem wird durch den Wassergehalt in der Essigsäure vor allem bei hohen Temperaturen die Hydroly-

se des Celluloseacetatpolymers verlangsamt (Malm & Tanghe, 1955; Malm *et al.*, 1966). Gewöhnlich wird bei High-Catalyst-Prozessen ein Teil der vorhandenen Schwefelsäure in diesem Prozessschritt neutralisiert, um für die nachfolgende Hydrolyse eine entsprechend niedrige Konzentration einzustellen (Steinmeier, 2004). Malm *et al.* (1946) testeten mit Erfolg Magnesiumcarbonat und Calciumacetat zur Neutralisation der Schwefelsäure nach der Acetylierung.

Bei der Trocknung des Celluloseacetates werden Farbe und thermische Stabilität durch hohe Restsulfatgehalte negativ beeinflusst (LaNieve, 2007; Treece & Johnson, 1993). Deshalb ist es von großer Bedeutung, dass durch die Zugabe von Wasser die Sulfatestergruppen wieder abgespalten werden und so diese Eigenschaften des Celluloseacetates verbessert werden. Des Weiteren wird ein Zusammenhang zwischen der Gelbildungsneigung von Cellulosediacetat in Aceton und den Sulfatgruppen vermutet (Ueda *et al.*, 1988a). Der Gehalt an Restsulfatgruppen bewegt sich normalerweise im ppm-Bereich. Zum Beispiel lag der von Zenker (2005) an industriell hergestellten Cellulosediacetatproben bestimmte Schwefelgehalt zwischen 100 und 200 ppm.

Hydrolyse

Nach dem Stoppen der Acetylierung beginnt durch die Zugabe von Wasser bzw. wässriger Essigsäure die säurehydrolytische Abspaltung von Acetylgruppen vom gebildeten Cellulose-triacetat. Ziel ist es, ein Celluloseacetat mit geringerem Substitutionsgrad zu erhalten. Hauptsächlich werden acetonlösliche Cellulosediacetate mit DS-Werten um 2,5 hergestellt. Bei der Herstellung von Cellulose-triacetat entfällt dieser Prozessschritt.

Der Hydrolyseschritt ist für die Herstellung von Celluloseacetaten mit DS-Werten kleiner 3 notwendig, da bei direkter heterogener Acetylierung bis zum gewünschten DS die Löslichkeiten in ansonsten passenden Lösungsmitteln nicht gegeben sind. So löst sich direkt zum Cellulosediacetat acetylierte Cellulose nicht in Aceton und das normalerweise wasserlösliche Cellulosemonoacetat nicht in Wasser. Der Grund dafür ist nicht vollständig aufgeklärt. Eine ungleichmäßige Substituentenverteilung und die vollständige Substituti-

on der primären Hydroxylgruppen könnten dafür verantwortlich sein (Heinze *et al.*, 2006b).

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt von der Temperatur und den Mengen an Schwefelsäure und Wasser ab. Mit steigender Temperatur oder bei höherer Schwefelsäurekonzentration wird die Hydrolyse beschleunigt. Größere Wasseranteile haben nur einen geringen Anstieg der Hydrolyserate zur Folge, verringern jedoch den DP-Abbau des Celluloseacetates (Hiatt & Rebel, 1971). Sabinin *et al.* (1969) fanden heraus, dass die Hydrolyserate von CTA bei konstanter Wasserkonzentration direkt proportional zur Schwefelsäurekonzentration ist bzw. bei konstanter Schwefelsäurekonzentration direkt proportional zur Wasserkonzentration.

Die Hydrolyse des Cellulosetriacetates läuft in industriellen Anlagen bei Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C und Wassergehalten zwischen 5 % und 15 % ab (Steinmeier, 2004). Die Schwefelsäurekonzentration liegt in den Lösungen zwischen 0,1 % und 1 %, die Hydrolysezeiten können zwischen drei und zehn Stunden betragen (Hummel, 2004). Um den Hydrolysefortschritt zu überprüfen, werden aus dem Prozess üblicherweise Celluloseacetatproben genommen und deren Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln getestet (Edgar, 2004).

Eine Besonderheit stellt die Hochtemperaturhydrolyse dar, welche auch in kontinuierlichen Herstellungsprozessen angewendet werden kann (Edgar, 2004). Sie läuft bei Temperaturen zwischen 120 °C und 170 °C ohne den Katalysator Schwefelsäure ab (Steinmeier, 2004). Dazu wird die gesamte Schwefelsäure nach der Acetylierung mit Magnesiumacetat neutralisiert und das Reaktionsgemisch mit Dampf aufgeheizt (Hummel, 2004). Bei der Hochtemperaturhydrolyse werden Hemicellulosenacetate bevorzugt abgebaut, was zu Celluloseacetaten mit verringerten Mikrogelanteilen führt (Steinmeier, 2004).

Wenn der gewünschte DS erreicht ist, wird die Hydrolyse gestoppt. Hummel (2004) stellt dazu drei Möglichkeiten vor. Zum einen kann die Hydrolyse durch Neutralisation der Schwefelsäure mit einer geeigneten Base wie Ammoniak, Natrium- oder Magnesiumacetat beendet werden. Eine alternative Möglichkeit des Hydrolyseabbruchs stellt die direkte Fällung des Celluloseacetates mit verdünnter Essigsäure dar. Dabei wird die Temperatur durch

die Zugabe der kalten Essigsäure stark abgesenkt, so dass die Hydrolyserate dementsprechend verlangsamt wird. Bei der Hochtemperaturhydrolyse besteht außerdem die Möglichkeit, die Hydrolyse durch Flashen der Lösung zu beenden. Es reicht dabei aus, die Temperaturen auf 50 °C bis 60 °C zu verringern, da bei der Hochtemperaturhydrolyse kein Katalysator mehr vorhanden ist.

Fällung, Wäsche und Trocknung des Celluloseacetates

Das auf einen bestimmten DS-Wert hydrolysierte Celluloseacetat liegt in Form einer viskosen Lösung mit einer CA-Konzentration von 12 % bis 18 % vor. Um einen Teil der nur wenig verdünnten Essigsäure an dieser Stelle des Prozesses zurückzugewinnen ist es möglich, die Celluloseacetatlösung aufzukonzentrieren. Hummel (2004) erwähnt Flash-Evaporation und Extraktion als gängige Methoden dafür.

Im darauffolgenden Prozessschritt wird das Celluloseacetat aus der essigsäuren Lösung gefällt. Dabei wird Wasser als Fällungsmittel für Cellulosediacetat eingesetzt. Wichtig für die Weiterverarbeitung des gefällten Celluloseacetates ist eine gleichmäßige und für die nachfolgende Wäsche optimale Textur, um Essigsäure und Salze entfernen zu können (Edgar, 2004).

Wenn die Lösung unter Rühren mit Wasser oder verdünnter Essigsäure versetzt wird, fällt das Celluloseacetat in Pulverform aus. Nach Steinmeier (2004) ist ein Vorteil dieser Fällungsmethode, dass so unerwünschte Verunreinigungen von dem Celluloseacetat getrennt werden. In getrockneter Form hat dieses sogenannte Low-Density-Acetate eine Schüttdichte zwischen 200 kg/m³ und 300 kg/m³. Eine spezielle Methode der Fällung von CA in Pulverform wurde von Kuo & Bogan (1980) für die verbesserte Weiterverarbeitung zu Celluloseacetatplastik entwickelt. Die Fällung erfolgt dabei mit wässriger Essigsäure unter Verwendung eines Koagulants wie Isopropylacetat. Die resultierenden Pulverpartikel haben eine höhere Dichte und können Weichmacher besser aufnehmen als konventionell gefällte CA-Pulver.

Zur Herstellung von Celluloseacetat in Flakeform wird die Polymerlösung durch Düsen in Wasser oder verdünnte Essigsäure extrudiert. Das austreten-

de Celluloseacetat wird entweder durch rotierende Messer mechanisch abgeschert oder durch senkrecht zur Austrittsrichtung strömende verdünnte Essigsäure abgerissen (Garetto & Canciani, 1968; LaNieve, 2007). Die resultierenden Flakes haben eine Größe von bis zu 5 mm. Im Gegensatz zum Low-Density-Acetat hat dieses High-Density-Acetat doppelt so hohe Schüttdichten zwischen 400 kg/m^3 und 600 kg/m^3 (Hummel, 2004).

Nach der Fällung liegt das Cellulosediacetat in 25-30%iger Essigsäure suspendiert vor. Celluloseacetatflakes müssen anschließend noch härten. Dieser Schritt wird als Reife bezeichnet und bewirkt, dass die Essigsäure aus dem Inneren der Flakes durch die schon ausgehärtete äußere Schicht diffundiert (Hummel, 2004).

Wenn die Fällung mit der Reife abgeschlossen ist, wird das Celluloseacetat mit deionisiertem Wasser gewaschen (Edgar, 2004). Unabhängig von der Ausführung der Waschanlagen wird fast ausschließlich im Gegenstromprinzip gearbeitet (LaNieve, 2007). Die 30%ige Essigsäure wird sukzessive gegen niedriger konzentrierte Essigsäure ausgetauscht, bis am Ende des Waschprozesses das CA nur noch mit Wasser in Kontakt steht. Zum Einsatz können Waschtürme, Karussellwäscher und bänderförmige Extraktoren kommen (Hummel, 2004).

Nach dem Waschen wird das Celluloseacetat auf einen Feuchtegehalt zwischen 2% und 5% getrocknet. Dazu werden die Flakes zunächst entwässert und mit Hilfe von Walzenpressen, Schneckenpressen oder Zentrifugen auf einen Wassergehalt von 35% bis 45% ausgepresst. Anschließend werden die Flakes in einem Luftstrom mit einer Temperatur von unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bei atmosphärischem Druck in Bandtrocknern, Drehtrommeltrocknern oder Vakuumtrocknern getrocknet.

2.3.5 Methylenchloridverfahren

Beim Methylenchloridverfahren wird bei der Acetylierung anstelle von Essigsäure Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Erfindung dieser Art der Acetylierung geht auf Hofmann (1938) zurück und ist auch als Dormagenprozess der Firma Bayer bekannt geworden (Steinmeier, 2004).

Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel hat einige Vorteile gegenüber der Verwendung von Essigsäure. So ist für die vollständige Acetylierung deutlich weniger Schwefelsäure als Katalysator nötig als im Essigsäureprozess, was auch auf die sehr gute Löslichkeit des Cellulosetriacetates in Dichlormethan zurückzuführen ist (Balsler *et al.*, 2002). Die geringeren Mengen an benötigter Schwefelsäure haben einen höheren maximalen Substitutionsgrad zur Folge, da am Ende der Acetylierung weniger Sulfatgruppen an der Cellulose gebunden vorliegen (Gupta, 2007). Für die Herstellung von Cellulosetriacetat mit einem Acetylgruppengehalt sehr nahe am maximal möglichen Wert von 44,8 % wird jedoch Perchlorsäure als Katalysator eingesetzt (Serad, 1994).

Des Weiteren ergibt sich der Vorteil, dass wegen des niedrigen Siedepunktes von Dichlormethan die Acetylierungswärme durch das Verdampfen und Kondensieren des Lösungsmittels außerhalb des Acetylierungsreaktors leicht abgeführt werden kann. Dadurch treten bei der Acetylierung weniger lokale Überhitzungen auf, was einen verminderten Polymerabbau zur Folge hat (Musaev *et al.*, 1992). Nach den Beschreibungen von Hofmann (1938) können demzufolge mit dem Methylenchloridverfahren höhere Viskositäten der Celluloseacetatlösung erreicht werden. Musaev *et al.* (1992) hat an industriell hergestellten Cellulosediacetaten die Polydispersitäten verglichen. Nach dem Methylenchloridprozess hergestellte Celluloseacetate zeigten geringere Polydispersitäten.

Ein verfahrenstechnischer Vorteil besteht darin, dass deutlich geringere Mengen Essigsäure zurückgewonnen werden müssen als beim Essigsäureprozess (Balsler *et al.*, 2002).

Der Methylenchloridprozess wurde vor allem zur Herstellung von Cellulosetriacetat verwendet (Serad, 1994; Gupta, 2007). Anfang der 1960er Jahre wurden ungefähr 15 % der weltweiten Produktion von Celluloseacetatflakes mit Hilfe des Methylenchloridprozesses hergestellt. Danach ist die Bedeutung dieses Prozesses stark zurückgegangen. Nach Steinmeier (2004) sind die Gründe dafür die höheren Anlageninvestitionskosten und die geringere Produktivität im Vergleich zum Essigsäureprozess. Außerdem führten kontinuierliche Verbesserungen im Essigsäureprozess dazu, dass der Qualitätsvor-

sprung von Celluloseacetat, welches im Methylenchloridprozess hergestellt wird, im Vergleich zu Celluloseacetat aus dem Essigsäureprozess nicht aufrechterhalten werden konnte. Nach Steinmeier (2004) wurde im Jahr 2003 die letzte arbeitende Methylenchloridanlage in Großbritannien geschlossen.

2.3.6 Heterogenes Verfahren

Beim Essigsäure- und Methylenchloridprozess löst sich das entstehende Celluloseacetat in der Acetylierungslösung. Wenn während der Acetylierung das sich bildende Celluloseacetat nicht gelöst wird, handelt es sich um den sogenannten „Heterogenen Prozess“, der auch als „Fibrous acetylation process“ oder „Non solvent process“ bezeichnet wird.

Um Zellstofffasern auf heterogenem Weg zu acetylieren, wird dem Acetylierungsgemisch anstelle des Lösungsmittels Essigsäure entweder teilweise oder vollständig ein Nichtlösungsmittel für Celluloseacetat zugegeben. Toluol, Benzen, Tetrachlorkohlenstoff oder Lösungsmittel auf Petroletherbasis wie Hexan sind für diesen Zweck geeignet (Steinmeier, 2004; Balsler *et al.*, 2002).

Der eigentliche Produktionsprozess beginnt mit der mechanischen Desintegrierung des trockenen Zellstoffes. Im Unterschied zum Essigsäureprozess wird der Wassergehalt des luftgetrockneten Zellstoffes verringert, um die Zersetzung des Essigsäureanhydrids zu minimieren. Zur Aktivierung der Cellulose wird der Zellstoff in Essigsäure mit oder ohne Katalysatorzusatz eingeweicht oder mit einer solchen Lösung besprüht. Nach der Aktivierung wird die überflüssige Lösung abgetrennt.

Der Acetylierungsreaktor besteht aus einer perforierten Trommel, welche von einem Metallmantel umgeben ist (Abbildung 2.2). Der Zellstoff befindet sich in der Reaktortrommel, die während der Acetylierung gedreht wird. Im Reaktor befindet sich ein Gemisch aus Essigsäureanhydrid, dem Katalysator sowie dem Nichtlösungsmittel, gegebenenfalls mit bestimmten Anteilen von Essigsäure. Bei der Acetylierung herrschen ähnliche Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen wie beim Essigsäureprozess Balsler *et al.* (2002). Wenn die Acetylierung abgeschlossen ist, wird die Acetylierungslösung durch

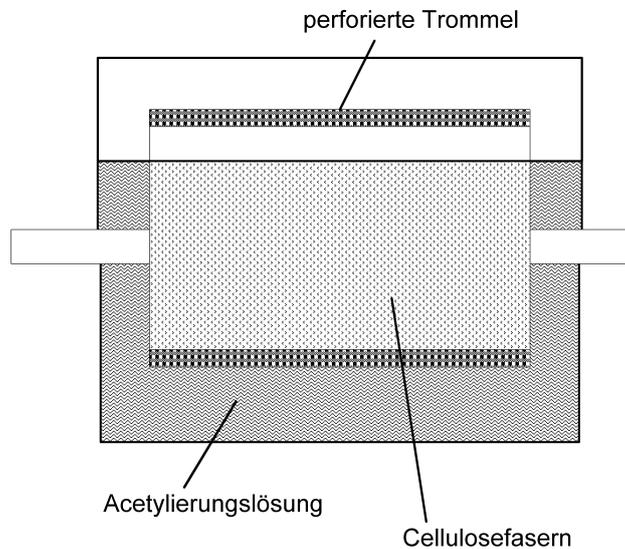


Abbildung 2.2: Reaktor zur heterogenen Acetylierung; Zeichnung nach Balsler *et al.* (2002)

essigsäureanhydridfreie Lösung verdrängt und die Fasern werden von der Lösung abgetrennt.

Als Katalysator ist Perchlorsäure besser geeignet als Schwefelsäure, da es bei diesem Prozess schwierig ist, die Sulfatestergruppen von der Cellulose wieder abzuspalten. Nach Geurden (1967) kann die Desulfatierung durch den Kontakt des fertigen Cellulosetriacetates mit siedender verdünnter Essigsäure gewährleistet werden. Anschließend werden die Triacetatfasern mit Wasser pH-neutral gewaschen und getrocknet.

Das heterogene Verfahren ist ausschließlich zur Herstellung von Cellulosetriacetat geeignet. Die Hydrolyse von Cellulosetriacetat zu acetonlöslichem Celluloseacetat ist im heterogenen System nicht möglich, was als wesentlicher Nachteil dieses Prozesses gesehen wird, da die Acetonlöslichkeit von entscheidender industrieller Bedeutung ist (Geurden, 1967). Außerdem wird eine längere Acetylierungszeit und ein größeres Flottenverhältnis als bei den homogenen Prozessen benötigt. Als Vorteil des Prozesses erwähnt Geurden (1967) einen besseren Wärmeübergang der Acetylierungswärme in die Lösung und eine bessere Temperatursteuerung des Prozesses, da die Ace-

tylierungslösung über Wärmetauscher außerhalb des Reaktors gekühlt werden kann. Außerdem entfällt der CA-Fällungsschritt, was die entsprechende zusätzliche Ausrüstung einspart. Der Hauptvorteil des heterogenen Prozesses liegt jedoch in der fast vollständigen Rückgewinnung des Essigsäureanhydrids durch Destillation.

Nach Steinmeier (2004) wurde die erste Anlage zur heterogenen Herstellung von Cellulosetriacetat 1911 in den USA in Betrieb genommen. Der weltweite Marktanteil heterogen hergestellter Cellulosetriacetatflakes hat 10% nie überschritten und machte damit in den Hochzeiten dieses Prozesses nicht mehr als 1% der gesamten Menge produzierter Celluloseacetatflakes aus. Die letzte noch operierende Anlage wurde in den späten 1990ern geschlossen.

Eine andere Art der heterogenen Acetylierung, die jedoch keine industrielle Bedeutung erlangt hat, besteht in der Umsetzung von Cellulose mit dampfförmigem Essigsäureanhydrid (Hiatt & Rebel, 1971). Nach der Imprägnierung mit in Essigsäure gelöstem Zinkchlorid ist die Acetylierung von Zellstofffasern zu CTA auch mit Hilfe von dampfförmigen Essigsäureanhydrid möglich (Kido *et al.*, 1962).

2.3.7 Verarbeitung von Celluloseacetat zu Filtertow

Das Hauptanwendungsgebiet für Celluloseacetat ist die Verwendung als Filtermaterial für Zigarettenfilter in Form von Filtertow. Im Jahr 2003 betrug die weltweit produzierte Menge an Filtertow rund 600 000 t (Rustemeyer, 2004a). Ebenso wie bei der Verarbeitung von Celluloseacetat zu textilen Fasern wird bei der Filtertowherstellung das Celluloseacetat aus einer Lösung versponnen. Die Celluloseacetatfilamente werden dabei nach dem Trocken-spinnprozess hergestellt. Schmelzspinnverfahren sind vor allem zur Herstellung gröberer, textiler Fasern geeignet, wohingegen Nassspinnprozesse keine industrielle Bedeutung haben (Smart & Zellner, 1971).

Für Filtertow wird acetonlösliches Celluloseacetat mit Substitutionsgraden um 2,5 verwendet. Aceton eignet sich als Lösungsmittel zur Herstellung der Spinnlösung besonders gut, da es nicht als gesundheitsschädlich eingestuft ist und durch den niedrigen Siedepunkt beim Spinnen leicht verdunstet.

Zur Herstellung der Spinnlösung werden Celluloseacetatflakes unter intensivem Rühren in Aceton gelöst. Geringe Mengen von Wasser, gewöhnlich 5 %, werden dem Aceton zugesetzt (LaNieve, 2007). Dadurch verbessert sich die Löslichkeit des Celluloseacetates, was in der Folge zu einer verminderten Viskosität der Polymerlösung führt (Malofeeva & Aver'yanova, 1977). Die Celluloseacetatkonzentration in der Spinnlösung beträgt gewöhnlich zwischen 20 % und 30 % (LaNieve, 2007). Zur Mattierung der Fasern wird der Spinnlösung Titandioxid als weißes Pigment zugegeben (Rustemeyer, 2004a).

Vor dem eigentlichen Spinnprozess wird die Celluloseacetatlösung gefiltert. Partikel und Gelanteile werden dabei abgetrennt, um ein Verstopfen der Spinn Düsen zu verhindern. Während unlösliche Partikel nach Rustemeyer (2004a) auf Titandioxidagglomerate, Zellstofffaserreste oder Rindenverunreinigungen aus dem Ausgangszellstoff zurückgehen, werden die Gelanteile hauptsächlich durch acetonunlösliche Hemicellulosenacetate und Celluloseacetat mit geringerem oder höherem Substitutionsgrad verursacht (Bradway, 1954; Sperling & Easterwood, 1960; Neal, 1965; Wilson & Tabke, 1974).

Die Verspinnung und anschließende Weiterverarbeitung bis zum fertigen Filtertow wurde von Rustemeyer (2004a) beschrieben. Demnach wird die gefilterte Spinnlösung temperiert und durch Spinn Düsen extrudiert. Dabei verdunstet das Aceton und die entstehenden Filamente beginnen zu trocknen und zu schrumpfen. Das verdunstende Aceton wird mittels eines Luftstromes von den trocknenden Filamenten abtransportiert und in einer Destillationskolonne zurückgewonnen. Um elektrostatische Aufladungen des Filtertows zu vermeiden, werden während des Spinnens pharmazeutische Mineralöle auf das Filtertow aufgetragen. Die Menge dieses Spinnöls kann bis zu 1 % des fertigen Filtertows ausmachen.

Ungefähr 10 000 Einzelfilamente werden zu einem Filtertowband von circa 5 cm Breite zusammengeführt und in einem weiteren Prozessschritt gekräuselt. Dabei werden die Filamente zickzackförmig deformiert und verbleiben in dieser gekräuselten Form. Der Grad dieser Kräuselung ist ein entscheidender Qualitätsparameter für das fertige Filtertow, da dadurch die notwendige Elastizität bei der Zigarettenfilterproduktion erreicht wird und die entsprechende Struktur für den Zigarettenfilter entsteht. Nach der Kräuselung

wird das Filtertow auf eine Restfeuchte von 5 % bis 6 % getrocknet und kann dann zu Zigarettenfiltern weiterverarbeitet werden.

2.3.8 Alternative Entwicklungen

Mit der wachsenden Bedeutung von Celluloseacetat als textile Kunstfaser wurde in den 1940er Jahren versucht, die relativ teuren Baumwollinters durch preisgünstigere holzstämmige Zellstoffe zu ersetzen (Jayme & Schenck, 1948). Entsprechende Prozessentwicklungen bei der Zellstoffherstellung waren nötig, um für die Acetylierung die erforderliche Reinheit und Reaktivität der Zellstoffe zu erreichen. Auch die Acetylierungsprozesse wurden für den Einsatz der neuen Rohstoffe optimiert. Inzwischen ist der Einsatz von holzstämmigen Chemiezellstoffen für die Celluloseacetatproduktion Stand der Technik (Saka & Matsumura, 2004).

Da die Chemiezellstoffpreise in den letzten Jahrzehnten stetig angestiegen sind (Durbak, 1993), wurden verschiedene Anstrengungen auf dem Gebiet der Forschung und Entwicklung unternommen, um ökonomisch günstigere Rohstoffquellen zu erschließen.

So wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um Chemiezellstoffe mit geringeren Reinheitsgraden verwenden zu können und die Acetatherstellung so anzupassen, dass die nachfolgende Verarbeitung, insbesondere die Löslichkeit in Aceton, nicht beeinträchtigt wird. Campbell *et al.* (1973) stellten einen Acetylierungsprozess vor, bei dem es durch Erhöhung der Temperaturen bei der Hydrolyse auf über 125 °C möglich wurde, entsprechende Zellstoffe zu verwenden. Wie Ueda *et al.* (1988b) zeigen konnten, werden bei diesem Prozess die Hemicelluloseacetate stärker abgebaut und in den Waschsritten ausgeschleust, so dass die negativen Eigenschaften der Hemicelluloseacetate im Celluloseacetat nicht zur Geltung kommen.

Chemiezellstoffe mit höheren Hemicellulosegehalten eignen sich auch für die Herstellung von Cellulosetriacetat, wenn bei der Acetylierung bestimmte organische Lösungsmittel, wie z. B. Dichloressigsäure zum Acetylierungsgemisch hinzugegeben werden (Saka & Ohmae, 1996; Saka & Takanashi, 1998;

Saka *et al.*, 1998). Unter zusätzlicher Anwendung erhöhter Schwefelsäurekonzentrationen konnten Shashidhara & Guruprasad (2005) nach diesem Verfahren Zellstoff mit einem α -Cellulosegehalt von nur 79 % acetylieren.

Barkalow *et al.* (1989) acetylierten erfolgreich Refiner-Holzstoff mit Hilfe des Essigsäureprozesses und nach dem heterogenen Prozess. Das Celluloseacetat wurde von dem acetylierten Lignin und den Hemicellulosenacetaten durch selektive Lösung in Dichlormethan/Methanol getrennt. Die Reinheit des resultierenden Celluloseacetates lag jedoch lediglich bei 84 %.

Sato *et al.* (2003) entwickelten einen Prozess, bei dem Celluloseacetat in direktem Anschluss an den Holzaufschluss mittels drucklosem Acetosolvverfahren hergestellt werden kann. Während des Holzaufschlusses, der TCF-Bleiche und während der Acetylierung ist bei diesem Verfahren konzentrierte Essigsäure das eingesetzte Lösungsmittel. Nach den Ausführungen der Autoren führte die Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid zu relativ gut in Aceton löslichen Celluloseacetaten mit DS-Werten zwischen 2,5 und 2,8. Die gute Acetylierbarkeit und die relativ gleichmäßige Verteilung der Acetylgruppen an den C-2, C-3 und C-6 Positionen der Anhydroglucoseringe sei auf die Acetylierung während der Zellstoffkochung bis zu einem Substitutionsgrad von 0,25 zurückzuführen.

Vor allem in der jüngeren Vergangenheit sind Einjahrespflanzen und landwirtschaftliche, cellulosische Abfallprodukte als Rohstoffe zur Celluloseacetatherstellung in den Brennpunkt der Untersuchungen gerückt. So haben Biswas *et al.* (2006) Celluloseacetat aus Maispflanzenabfällen, Reis- und Weizenstroh synthetisiert. Mohammadi-Rovshandeh & Sereshti (2005) acetylierten Reisstroh zur Gewinnung von thermoplastischem Material. Zhang & Chen (2007) verbesserten die Acetylierbarkeit von Stroh durch die Vorbehandlung dieser Biomasse mittels Dampfexplosion und Detergenzien und konnten so Celluloseacetat mit einem Substitutionsgrad von 2,8 und DP-Werten größer 120 herstellen. Peres de Paula *et al.* (2008) acetylierten Sisalcellulose ebenfalls bis zu einem Substitutionsgrad von 2,8 nach einem von Biswas *et al.* (2005) entwickelten heterogenen Acetylierungsprozess mit Iod als Katalysator. Zuckerrohrbagasse ist schon wesentlich früher als cellulosischer Rohstoff für Celluloseacetat untersucht worden (Abou-State *et al.*, 1984, 1985a,b).

Neuere Arbeiten wie die von Cerqueira *et al.* (2007) und Shaikh *et al.* (2009) beschäftigen sich weiterführend mit diesem Thema.

Ein weiterer innovativer Ansatz ist der Einsatz von Altpapier zur Celluloseacetatherstellung. Filho *et al.* (2008) stellten Membranen aus Celluloseacetat her, welches aus recyciertem, druckfarbenfreiem Zeitungspapier gewonnen wurde. Diese Membranen zeigten ähnliche Eigenschaften wie solche aus herkömmlichem Celluloseacetat.

Neben der Suche nach alternativen Rohstoffen wurden in den letzten Jahren auch neue Herstellungsmöglichkeiten entwickelt. Die Möglichkeiten der homogenen Acetylierung wurden durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten erweitert (Wu *et al.*, 2004). Allerdings scheinen die nötigen Reaktionsbedingungen, wie geringe Cellulosekonzentrationen und lange Acetylierungszeiten, sowie die relativ teuren ionischen Flüssigkeiten noch nicht praktikabel für einen industriellen Einsatz zu sein. Abbott *et al.* (2005) untersuchten Celluloseacetylierungen in billigeren ionischen Flüssigkeiten, konnten jedoch nur für kurzkettige Cellulose vollständige Acetylierung erreichen. Cao *et al.* (2007) stellten über homogene Acetylierung in 1-Allyl-3-Methylimidazoliumchlorid (AmimCl) acetonlösliches Celluloseacetat aus Maisblättercellulose her. Die Autoren untersuchten auch den für industrielle Anwendungen wichtigen Aspekt der Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit nach der Acetylierung.

Des Weiteren wurde von lösungsmittelfreien Acetylierungsverfahren berichtet. So stellten Yan *et al.* (2006) ein Verfahren vor, bei dem Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Sulfat und Zirkoniumoxid als Katalysator bis zu Substitutionsgraden von 1,8 umgesetzt wurde. Ebenfalls lösungsmittelfrei konnten Biswas *et al.* (2005) Cellulose mit Essigsäureanhydrid unter Einsatz von Iod als Katalysator acetylieren. Dieser neuartige, äußerst effektive Prozess ist nach Memmi *et al.* (2005) auch vielversprechend bei der Verwendung verschiedener landwirtschaftlicher cellulosischer Materialien.

Der Einsatz alternativer, kostengünstiger Rohstoffe, wie hemicellulosenreiche Chemiezellstoffe, Holzstoffe, Acetosolv-Zellstoff oder Einjahrespflanzen führt im Allgemeinen nicht zu qualitativ hochwertigen Celluloseacetaten. Im

Zusammenhang mit den aktuellen Diskussionen über die vermehrte Nutzung nachwachsender Rohstoffe kann Celluloseacetat jedoch weiter an Bedeutung gewinnen (Thoen & Busch, 2006; Mohanty *et al.*, 2003). Ein zusätzlicher Vorteil dieses Materials ist in diesem Kontext die biologische Abbaubarkeit, deren Geschwindigkeit und Mechanismus allerdings stark vom Substitutionsgrad abhängt, aber auch bei höheren DS-Werten erreicht werden kann (Puls *et al.*, 2004; Ach, 1993).

2.4 Märkte und Verwendung von Celluloseacetat

Celluloseacetat ist ein vielseitig einsetzbares Material. Vor allem Cellulosediacetat und Celluloseetriacetat haben wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Die Verwendungsmöglichkeiten reichen von textilen Fasern, Filtertow für Zigarettenfilter, Plastikwerkstoffen, Folien und Filmen bis hin zu Membran- und Filtermaterialien. In Tabelle 2.3 sind die Marktvolumina der wichtigsten Verwendungen für Celluloseacetate von 1970 bis 2002 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Weltweite Produktionszahlen von Celluloseacetat nach Sortimenten, Angaben in 10^3 t nach Rustemeyer (2004c) und LaNieve (2007).^a

Jahr	1970	1980	1990	1995	2002	Trend ^b
Textile Celluloseacetatfasern	426	344	200	109	104	(-)
Celluloseacetat Filtertow	154	335	465	552	596	(+)
CA-Filme	*38	42	*42	k. A.	*50	(+)
CA-Plastikwerkstoff	*83	84	*79	k. A.	*75	(-)
CA-Farben und -Lacke	*95	100	*92	k. A.	*80	(-)

^amit * gekennzeichnete Werte sind approximiert nach Rustemeyer (2004c)

^bMarkttrends für die Jahre nach 2002 (Rustemeyer, 2004c)

Cellulosediacetat erlangte am Anfang des 20. Jahrhunderts kommerzielle Bedeutung durch den Einsatz im Flugzeugbau. Dabei wurde dieses Material für die Imprägnierung der Leinenbespannung von Flugzeugflügeln eingesetzt. Mit dem Ausbruch des Ersten Weltkrieges und dem steigenden Bedarf an

Flugzeugen leisteten die Brüder Dreyfuss die entscheidende unternehmerische Pionierarbeit für den Aufbau der industriellen Celluloseacetatproduktion in Europa und Nordamerika (Drinker, 1921; LaNieve, 2007).

Die Verwendung von Celluloseacetat als Alternative zum Cellulosenitrat im Bereich von Lacken und Farben sowie zur Herstellung von Plastikwerkstoffen erfolgte somit in geringem Umfang schon vor 1920 (Mork, 1919). Bis 1950 war ein moderater Anstieg in diesen Marktsegmenten zu verzeichnen, der nach 1950 deutlich stärker verlief und in den Jahren um 1980 in jährlichen Produktionsvolumina um 100 000 t für Farben und Lacke und rund 84 000 t für Plastikwerkstoffe gipfelte.

Für die Plastikherstellung wird Cellulosediacetat verwendet. Typische Endprodukte sind Schraubenziehergriffe, Modeschmuck, Brillengestelle und Verpackungsmaterialien (Carollo & Grospietro, 2004). Die Variation des Acetylgruppengehaltes und des Polymerisationsgrades des Cellulosediacetates und der Zusatz von Weichmachern, Farben, UV-Absorbern oder Metallstaub lassen eine große Bandbreite an Eigenschaften der Endprodukte zu.

Noch vor dem zweiten Weltkrieg entwickelte sich parallel zu den Bereichen Farben und Lacke sowie Plastik der Markt von Cellulosetriacetatfilmen als Trägermaterial für photographische Filme. Polyethylenterephthalat hat Cellulosetriacetat als Rohstoff für photographische Filme stark zurückgedrängt. Nur auf dem Gebiet konventioneller Kleinbildfilme für Fotoapparate zeigt Cellulosetriacetat bessere Eigenschaften (Sata *et al.*, 2004). Um 1980 zeichnete sich in diesem Marktsegment bei weltweiten Produktionsmengen von unter 45 000 Jahrestonnen eine Stagnation des Wachstums ab.

Ein neues Einsatzgebiet für Cellulosetriacetat sind die Schutzfolien für lichtpolarisierende Platten aus beschichtetem Polyvinylalkohol (Sata *et al.*, 2004). Zusätzlich zu diesen Schutzfolien werden Cellulosetriacetatfolien zur optischen Kompensation in TN-TFT⁴-Flüssigkristallbildschirmen verwendet. Sie übernehmen dabei zwei Funktionen. Zum einen verringern sie den Nachteil, dass sich unter kleinen Blickwinkeln auf das Display die Farben verändern und eine Schwarz-Weiß-Umkehrung stattfindet. Zum anderen kompensieren sie die Doppelbrechung, die von den Flüssigkristallen im Flüssigkristalldis-

⁴Twisted Nematic - Thin Film Transistor

play ausgeht. In Weiterentwicklungen dieser Displaytechnik übernimmt die Folie zur optischen Kompensation gleichzeitig die Aufgabe der Schutzfolie auf der Polarisationsplatte (Sata *et al.*, 2004).

Mit der Verwendung von Cellulose-triacetatfolien in Flüssigkristallbildschirmen wurden wieder steigende Produktionsmengen entsprechender Celluloseacetate prognostiziert (Rustemeyer, 2004c).

Als Folienmaterial für Gießfolien eignet sich Cellulosediacetat. Mit entsprechenden Anteilen von Weichmachern wie z. B. Diethylphtalat und anderen Additiven können die Eigenschaften eingestellt werden (Law *et al.*, 2004). Konkurrenzmaterialien wie Polyester, Polypropylen oder Polyvinylchlorid verdrängen Celluloseacetat seit Ende der 1960er Jahre aus diesem Markt. Nach Angaben von Law *et al.* (2004) sanken die Verkaufszahlen von Cellulosediacetatgießfolien von über 20 000 t im Jahr 1968 auf unter 5 000 t im Jahr 1996. Denkbar ist, dass durch Umweltschutzaspekte, wie die Kompostierbarkeit und vor allem die Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen, die Nachfrage nach Celluloseacetatfolien in Zukunft wieder ansteigt.

Celluloseacetate für Membranen sind für viele Bereiche in Industrie und Wissenschaft von großer Bedeutung. Celluloseacetatmembranen werden vor allem in Form von Hohlfasern, aber auch als flache und röhrenförmige Membranen hergestellt. Nach Shibata (2004) werden als Ausgangsstoffe Cellulosediacetat und Cellulose-triacetat eingesetzt. Entsprechende Membranen finden in Wasserentsalzungsanlagen, zur Blutdialyse und zur Ultrafiltration von Trinkwasser sowie zur Herstellung von Membranfiltern für den Laborbedarf Anwendung.

Die Entwicklung von Spinntechnologien zur Herstellung textiler Celluloseacetatfasern eröffnete einen wachsenden Markt, der dazu führte, dass Ende der 1920er Jahre in Europa und Nordamerika eine ganze Reihe von Produktionsstandorten für Celluloseacetat entstanden. Textile Celluloseacetatfasern können aus Cellulosediacetat oder Cellulose-triacetat hergestellt werden. Cellulose-triacetatfasern sind thermoresistenter und im Vergleich zu Cellulosediacetatfasern kristalliner. Sie schrumpfen im Kontakt mit heißem Wasser, wohingegen sich Fasern aus Cellulosediacetat unter diesen Bedingungen ausdehnen (Law, 2004). Typische Celluloseacetatgarne bestehen aus 20 bis 160

Einzel filamenten. Die Garne werden hauptsächlich zu seidenartigen Futterstoffen verarbeitet, aber auch zu Samt und Satin. Ein Nachteil dieses Materials ist der Festigkeitsverlust bei längerem Wasserkontakt. Deshalb werden Celluloseacetatfasern mit anderen Materialien wie Baumwolle, Nylon oder Polyester kombiniert, um diesen Nachteil auszugleichen (Law, 2004). Neuere Entwicklungen gehen dahin, Celluloseacetatfasern auch für Unterwäsche und Sportbekleidung zu verwenden. Dabei werden beim Spinnvorgang antimikrobielle Substanzen in die Fasern gebracht, um sie vor geruchsbildenden Bakterien zu schützen (Law, 2004).

Die weltweite Produktion textiler Celluloseacetatfasern nahm in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg stark zu und kulminierte Ende der 1960er Jahre (Rustemeyer, 2004c). Sie wurden jedoch durch das Aufkommen von Nylon- und Polyesterfasern in ihrer Bedeutung zurückgedrängt (Rustemeyer, 2004c). 1970 betrug die weltweite textile Celluloseacetatfaserproduktion 426 000 t, nahm allerdings kontinuierlich in den folgenden Jahren ab, bis 2002 nur noch eine Produktionsmenge von 104 000 t erreicht wurde. Seit den 1990er Jahren ist dieser Markt relativ stabil (Kapkaev & Aizenshtein, 1998). Nach Aizenshtein (2004) wird der Bedarf an textilen Celluloseacetatfasern jedoch weiterhin fallen. Im Jahr 2001 nahmen die Celluloseacetatfasern einen Marktanteil von weniger als 0,25 % am gesamten Textilfasermarkt ein (Law, 2004).

Bezüglich der produzierten Menge hat Celluloseacetat für Zigarettenfilter die größte Bedeutung gewonnen. Ausgangsmaterial für diese Art Zigarettenfilter ist das sogenannte Filtertow, welches aus Cellulosediacetatfilamenten besteht. Filtertow wird im Prinzip wie textile Celluloseacetatfasern durch einen Spinnprozess erzeugt (Hummel, 2004). Weichmacher wie Essigsäureglycerinester können dem Filtertow zugesetzt werden, um das Adsorptionsverhalten der Filamente gegenüber Tabakrauchbestandteilen zu verbessern. Als Vorteile von Cellulosediacetat als Rohstoff für Zigarettenfilter werden von Rustemeyer (2004a) u.a. die prinzipielle Möglichkeit des biologischen Abbaus, seine Ungiftigkeit und sein gutes Adsorptionsvermögen für Phenole, Nitrosamine und Quinoline genannt.

Seit der Verwendung von Celluloseacetatfasern für Zigarettenfilter im Jahre 1957 (Crawford & Stevens, 1957) stieg das Marktvolumen stetig an und erreichte 2002 fast 600 000 t. Aizenshtein (2004) schätzt die Jahresproduktion für 2003 auf 610 000 t.

3

Spezieller Teil - Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Isolierung und Charakterisierung der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen

Wegen ihrer großen Bedeutung für die CA-Produktion wurden im Rahmen dieser Arbeit die Hemicellulosen von sechs Chemiezellstoffen extrahiert und bezüglich der Monosaccharidzusammensetzung und ihrer Molmassen charakterisiert. Die gewonnenen Informationen bildeten die Grundlage für den Vergleich zu den Hemicellulosen aus den entsprechenden Celluloseacetaten und zu den Hemicellulosestrukturen, die während der Celluloseacetatherstellung ausgeschleust werden.

3.1.1 Hemicellulosegehalte der Ausgangszellstoffe

Um den Hemicellulosegehalt und den Gehalt an niedermolekularer Cellulose abschätzen zu können, werden bei der Charakterisierung von Chemiezellstoffen R-10- und R-18-Werte ermittelt. Die Labormethode ist in der Zellcheming Vorschrift „ZC IV 39 67“ festgehalten (Zellcheming, 1967) und beschreibt die Vorgehensweise bei der Extraktion von Zellstoffen mit 10 %iger und 18 %iger Natriumhydroxidlösung. Näherungsweise gilt, dass mit 18 %iger NaOH die

Tabelle 3.1: R-18- und R-10-Werte sowie Hemicellulosen- und niedermolekulare Celluloseanteile der Chemiezellstoffe.

Zellstoff	R-18 [%]	R-10 [%]	Hemicellulosen [%] ^a	niedermolekulare Cellulose [%] ^b
Laubholz Sulfit	96,4	89,0	3,6	7,4
Laubholz VH-Sulfat	98,0	91,5	2,0	6,5
Nadelholz Sulfit 1	95,2	88,9	4,8	6,3
Nadelholz Sulfit 2	96,3	90,2	3,7	6,1
Nadelholz Sulfit 3	96,3	89,2	3,7	7,1
Baumwollinters	98,3	94,5	1,7	3,8

^aerrechnet aus den R-18-Werten als Differenz zu 100 %

^berrechnet aus der Differenz zwischen R-18 und R-10-Werten

Hemicellulosen und mit 10 %iger NaOH Hemicellulosen und niedermolekulare Cellulose extrahiert werden (Saka & Matsumura, 2004).

Die R-10- und R-18-Werte der sechs Ausgangszellstoffe lagen im Bereich von 88,9 % und 94,5 % bzw. zwischen 95,2 % und 98,3 % (Tabelle 3.1). Im Vergleich zu den von Saka & Matsumura (2004) aufgeführten Beispielen für typische Chemiezellstoffe der CA-Produktion sind die hier bestimmten Werte kleiner. Vor allem die R-10-Werte liegen um bis zu fünf Prozentpunkte niedriger. Die R-18-Werte befinden sich dagegen in der angegebenen Größenordnung. Die Unterschiede zu den Literaturangaben könnten durch Temperaturdifferenzen bei der Bestimmung entstanden sein. Die Zellchemingvorschrift gibt eine Extraktionstemperatur von 20 °C vor, wohingegen die Tappi Norm T 235, die Saka & Matsumura (2004) als Referenz angibt, 25 °C vorschreibt. In der Tappi Norm T 235 wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Extraktion im Falle von 10 % NaOH sehr temperaturabhängig ist. Grund dafür ist das Quellungsverhalten von Cellulose in wässrigen alkalischen Lösungen. Mit fallender Temperatur im Bereich von 50 °C bis -10 °C erhöht sich der Quellungszustand (Klemm *et al.*, 1998). Durch den höheren Quellungszustand der Zellstoffe könnte eine bessere Extraktion zustande gekommen sein, bei der nicht nur niedermolekulare, sondern auch höhermolekulare Cellulose gelöst wurde. Dass alle hier untersuchten Zellstoffe deutlich mehr niedermolekulare Celluloseanteile aufweisen, wäre bei der Vielfalt der

untersuchten Zellstofftypen eher unwahrscheinlich. Da die niedermolekulare Cellulose nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit stand, wurde dieser Punkt nicht tiefergehend betrachtet. Es sei nur erwähnt, dass Sixta (2000) zumindest für vergleichbare Sulfitchemiezellstoffe ebenfalls R-10-Werte von nur knapp über 90 % gefunden hat.

Grundsätzlich kann mit Hilfe der R-Werte keine Aussage über die qualitative Hemicellulosezusammensetzung der Zellstoffe getroffen werden. Aufgrund der niedrigen Hemicellulosegehalte in Chemiezellstoffen können sich große Differenzen zwischen dem Hemicellulosegehalt und dem alkalilöslichen Material ergeben (Fischer & Schmidt, 2008). Der Anteil niedermolekularer Cellulose und deren Molmasse beeinflussen diese Differenz maßgeblich.

Aufgrund dieser Tatsachen wurde eine Methode benutzt, die die Hemicellulosegehalte genauer und vor allem in Glucomannan und Xylan differenziert bestimmen konnte. Laver & Wilson (1993) konnten zeigen, dass es mittels saurer Hydrolyse und HPAEC-PAD möglich ist, den Hemicellulosegehalt von Chemiezellstoff trotz des enormen quantitativen Unterschiedes zwischen Glucose und den Hemicellulosenmonosacchariden akkurat zu bestimmen. Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit benutzt, um die Hemicellulosegehalte aller sechs Zellstoffe zu quantifizieren.

Für die Berechnung der Gehalte an Mannan und Xylan wurde die bei der Hydrolyse auftretende Wasseranlagerung an die Anhydrozucker der Hemicellulosenkette berücksichtigt.

Der Anteil an Glucomannan berechnete sich im Falle der laubholzstämmigen Zellstoffe „Laubholz Sulfit“ und „Laubholz VH-Sulfat“ nach dem von Timell (1967) angegebenen Verhältnis zwischen Mannose und Glucose von 3:2. Für die Zellstoffe aus Nadelholz wurde die Menge an Galaktoglucomannan nach dem entsprechenden Verhältnis zwischen Mannose und Glucose von 3:1 berechnet (Timell, 1967). Der Anteil an Galaktose ging vorerst nicht in die Rechnung ein, da in diesen Messungen keine Galaktose nachgewiesen wurde.

Die Hemicellulosen der Baumwolllinters unterscheiden sich grundlegend von denen der holzstämmigen Zellstoffe. In wissenschaftlichen Zeitschriften findet man eine Reihe von Publikationen, die die hemicellulosischen Polysac-

charide von Baumwollfasern¹ beschreiben. Informationen über Hemicellulosen aus Baumwolllinters sind sehr begrenzt. In der Arbeit von Olsen (1938) wird zumindest der Anteil nichtcellulosischer Polysaccharide als Pentosane mit einem Anteil von 0,2% angegeben. Andere Arbeiten, wie die von Abou-*State et al.* (1985a) oder Übersichtsbücher (Temming *et al.*, 1972), spezifizieren den nichtcellulosischen Polysaccharidanteil als γ -Cellulose mit Mengenanteilen von 0,1 bis 0,5%. Aussagen über die Struktur bzw. die Monosaccharidzusammensetzung dieser Fraktionen werden jedoch nicht gemacht. Aus diesem Grund wird sich in dieser Arbeit weitestgehend auf die Erkenntnisse über Hemicellulosen aus Baumwollfasern gestützt.

Ein Hauptteil der Hemicellulosenfraktion in Baumwollfasern besteht aus β -1,3-Xyloglucan. Die Xyloglucane sind aus den Monomeren Glucose, Xylose, Galaktose und Fucose aufgebaut, mit einem Verhältnis von ungefähr 2:1:0,3:0,1 (Buchala *et al.*, 1993). Hayashi & Delmer (1988) geben ein Verhältnis von 4:3 zwischen Glucose und Xylose mit schwankenden, geringeren Gehalten von Galaktose und Fucose an. Zusätzlich zum Xyloglucan wurde von Huwyler *et al.* (1979) auch eine geringe Menge an Arabinoxylan, Rhamnogalakturonan und Arabinogalaktan nachgewiesen. Während der Ontogenese der Baumwollfasern unterliegen die nichtcellulosischen Polysaccharide starken Schwankungen in ihrer Monosaccharidzusammensetzung. Außerdem nimmt ihr Gehalt insgesamt mit dem Wachstum der Sekundärwand 2 ab (Maltby *et al.*, 1979; Tokumoto *et al.*, 2002).

Wegen der Komplexität der Hemicellulosen in Baumwollfasern und fehlender Informationen über die Natur der Hemicellulosen in Linters wurde der Anteil der nichtcellulosischen Polysaccharide in der Baumwolllintersprobe vereinfacht dargestellt: Die Anteile der um die Wasseranlagerung korrigierten Werte für Xylose und Mannose wurden ausgewiesen. Der Xyloseanteil wurde mit dem Faktor 2,86 multipliziert, um den Glucosegehalt im Xyloglucan zu berücksichtigen. Im Lintershydrolysat waren wegen der geringen absoluten Mengen keine weiteren nichtglucosischen Monosaccharide nachweisbar.

¹Die Hauptmasse um die Samenkörner von Baumwolle bilden die eigentlichen Baumwollfasern, auch Lint genannt. Linters sind dagegen deutlich kürzere Fasern an diesen Samenkörnern (vgl. Temming *et al.* (1972)).

Tabelle 3.2: Xylose-, Mannose- sowie Xylan- und Glucomannananteil der Ausgangszellstoffe^a

Zellstoff	Xylose [%]	Mannose [%]	Xylan [%]	Glucomannan [%]
Laubholz Sulfit	1,5	0,3	1,3	0,5
Laubholz VH-Sulfat	0,9	0,5	0,8	0,8
Nadelholz Sulfit 1	1,2	1,4	1,1	1,7
Nadelholz Sulfit 2	2	1,1	1,8	1,3
Nadelholz Sulfit 3	1,7	1,4	1,5	1,7
Baumwolllinters	0,1	0,2	0,3 ^b	0,2 ^c

^aBestimmung nach saurer Hydrolyse mittels HPAEC

^bXyloglucan

^cAnnahme: reines Mannan

In weitergehenden Analysen der Hemicellulosen konnten jedoch auch die anderen in der Literatur erwähnten Zucker nachgewiesen werden (siehe Kapitel 3.1.4).

In Tabelle 3.2 sind die Anteile von Xylose und Mannose im Zellstoffhydrolysat und die daraus errechneten Xylan- und Glucomannananteile für die sechs untersuchten Zellstoffe aufgelistet. Danach besitzen alle Zellstoffe die für die CA-Produktion benötigten hohen Reinheitsgrade von über 96 % Cellulose. Erwartungsgemäß weisen die Baumwolllinters mit 0,5 % den geringsten Gesamthemicellulosegehalt auf. Die höchsten Hemicellulosegehalte haben die drei Nadelholzsulfitzellstoffe mit ca. 3 %. Die geringeren Hemicellulosegehalte der beiden Laubholzzellstoffe (1,6 % bzw. 1,8 %) sind hauptsächlich auf die geringere Glucomannanfraktion zurückzuführen. Im Xylananteil sind sich alle holzstämmigen Zellstoffe sehr ähnlich. Der Laubholz-VH-Sulfatzellstoff hat ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Xylan und Glucomannan. Das ist ein erster Hinweis darauf, dass dieser Zellstoff nicht nur aus Laubholz hergestellt wurde, sondern auch Nadelholzfraktionen enthalten könnte. Weiterführende Untersuchungen an den extrahierten Hemicellulosen werden diesen Verdacht erhärten (siehe Kapitel 3.1.4).

Vergleicht man die aufgeführten Hemicellulosenanteile in Tabelle 3.1 mit denen in Tabelle 3.2 so fällt auf, dass die mittels HPAEC bestimmten Hemi-

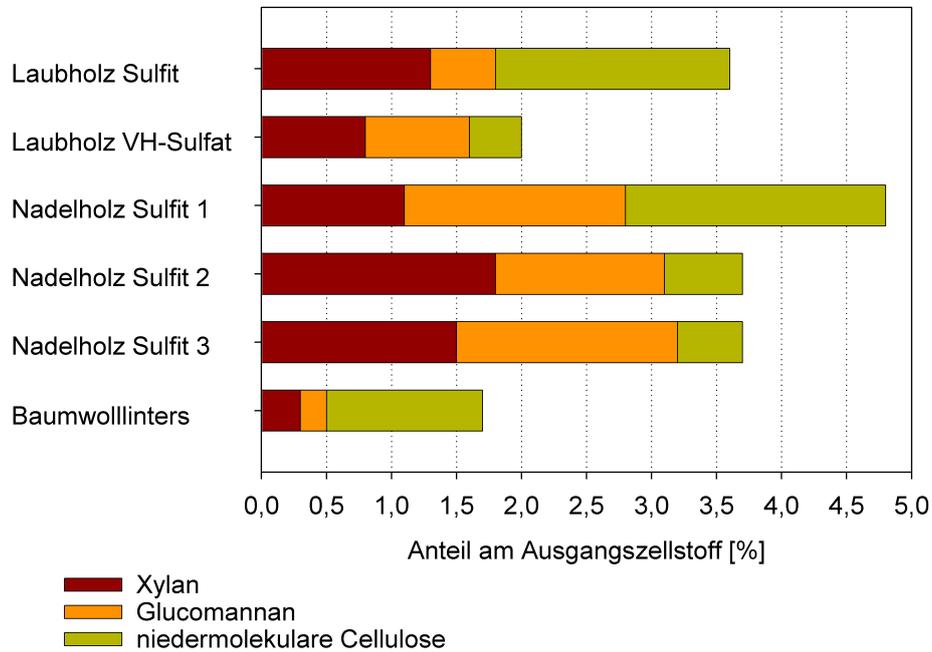


Abbildung 3.1: Vergleich der Hemicellulosegehalte und der niedermolekularen Celluloseanteile der untersuchten Chemiezellstoffe

cellulosegehalte stets niedriger sind als die durch die R-18-Werte ermittelten. Die größte absolute Abweichung wies mit 2 % der Nadelholzsulfitzellstoff 1 und die kleinste mit 0,4 % der Laubholzsulfatzellstoff auf. Dieser Vergleich wird für alle sechs Zellstoffe grafisch in Abbildung 3.1 verdeutlicht. Die Anteile der mit 18 %iger NaOH extrahierten Kohlenhydratmengen sind in dieser Abbildung als gesamte Querbalken dargestellt. Aus der Differenz zwischen den in der HPAEC bestimmten Hemicellulosenanteilen und den extrahierten Kohlenhydratgesamtmengen ergeben sich die Gehalte an niedermolekularer Cellulose.

Die Ergebnisse der HPAEC weisen eindeutig darauf hin, dass durch die Extraktion mit 18 % NaOH nicht nur Hemicellulosen aus den Zellstoffen extrahiert werden, sondern auch celluloseische Bestandteile. Ähnliche Ergebnisse fanden auch Fischer & Schmidt (2008) beim Vergleich von S-18-Werten eines Vorhydrolysesulfatchemiezellstoffes und eines Sulfitchemiezellstoffes mit

den entsprechenden Hemicellulosegehalten. Rahkamo *et al.* (1998a) fanden ebenfalls eine Differenz zwischen den S-18-Werten und den Hemicellulosegehalten bei einem Laubholz- und einem Nadelholzchemiezellstoff.

3.1.2 Extraktion der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen

Für die möglichst vollständige Isolierung der Hemicellulosen aus den sechs Chemiezellstoffen wurden verschiedene Extraktionsserien durchgeführt. Es wurde mit NaOH und KOH verschiedener Konzentrationen mit und ohne Zusatz von Borsäure gearbeitet. Außerdem wurden verschiedene Serien mit gemahlene Zellstoffen durchgeführt, um die Zugänglichkeit der Hemicellulosen zu erhöhen. Es sei an dieser Stelle schon erwähnt, dass nicht nur angestrebt wurde die Hemicellulosen vollständig zu entfernen, sondern sie möglichst mit wenig Celluloseverunreinigungen zu gewinnen, denn dieser Punkt wirkte sich maßgeblich positiv auf die nachfolgende Analytik aus. In Tabelle 3.3 sind die verschiedenen Extraktionsserien aufgelistet. Die Bewertung und Diskussion der einzelnen Extraktionen wird im darauf folgenden Kapitel durchgeführt.

Tabelle 3.3: Auflistung der alkalischen Extraktionen an den Chemiezellstoffen

Nummer	Extraktionsmittel	Borsäurezusatz	Zellstoff-Vorbereitung
1	NaOH, 10 %	-	geflufft
2	NaOH, 18 %	-	geflufft
3	NaOH, 10 %	1 molar	geflufft
4	NaOH, 14 %	1 molar	geflufft
5	NaOH, 10 %	1 molar	gemahlen
6	KOH, 14 %	-	geflufft
7	KOH, 14 %	-	gemahlen
8	KOH, 24,4 %	0,5 molar	gemahlen

Die Wahl der Extraktionsmittel richtete sich nach der optimalen Konzentration für die höchste Ausbeute bei alkalischen Extraktionen mit Natrium- oder Kaliumhydroxid. Nach Hamilton & Quimby (1957) ist 2,8 mol/l die optimale Konzentration, was einem Massenprozentanteil von 10 % bei NaOH

und 14 % bei KOH entspricht. Durch den Zusatz von Borsäure oder Boraten zu den alkalischen Extraktionslösungen kann die Extraktion von Glucomannanen verbessert werden. Auf die Xylanextraktion haben diese Zusätze nach Scott (1989) jedoch keine Wirkung, denn nur durch die cis-Stellung der Hydroxylgruppen am 2. und 3. Ringkohlenstoffatom der Mannose kann sich ein Boratkomplex bilden, der die Löslichkeit von Glucomannan erhöht (Jones *et al.*, 1956; Fengel & Wegener, 1984a).

Mahlung der Zellstoffe

Durch die Mahlung der Zellstoffe sollten fasermorphologische Einflüsse auf die Extraktion ausgeschlossen werden. Ziel war es, die kristallinen Bereiche der Cellulose mechanisch abzubauen, um die Hemicellulosen möglichst komplett entfernen zu können. Die Zerstörung von Cellulosekristallen durch Mahlung wurde schon von Hess *et al.* (1942) beobachtet. Rekristallisation kann bis zu einem bestimmten Maße auftreten, wenn die Cellulose in Wasser oder Säure dispergiert wird oder bei hoher Luftfeuchtigkeit gelagert wird (Howsmon & Marchessault, 1959).

Unnötig lange Zeiten für den Mahlprozess sollten vermieden werden, um die Gefahr von DP-Verringerungen bei den Hemicellulosen zu vermindern. Mittels FTIR wurde der Erfolg der Mahlung in Abhängigkeit von der Mahldauer überprüft. Nach Nelson & O'Connor (1964b) kann die Zugänglichkeit von Cellulose bzw. die Cellulosekristallinität durch die IR-Absorption bei 1372 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} abgeschätzt werden (siehe Gleichung 3.1).

$$\text{„infrared crystallinity ratio“ (ICR)} = \frac{a(1371\text{ cm}^{-1})}{a(2900\text{ cm}^{-1})} \quad (3.1)$$

Für Cellulose I wie auch für Cellulose II nehmen die ICR-Werte mit fallender Kristallinität und steigenden Feuchtezugänglichkeitswerten ab. Die Beträge der ICR-Werte für gemahlene Cellulose I und II geben die Autoren mit rund 0,45 bzw. 0,35 an.

Die Chemiezellstoffe wurden mit einer Schwingscheibenmühle zu einem feinen Pulver gemahlen. An diesen Pulvern wurden die FTIR-Messungen mit-

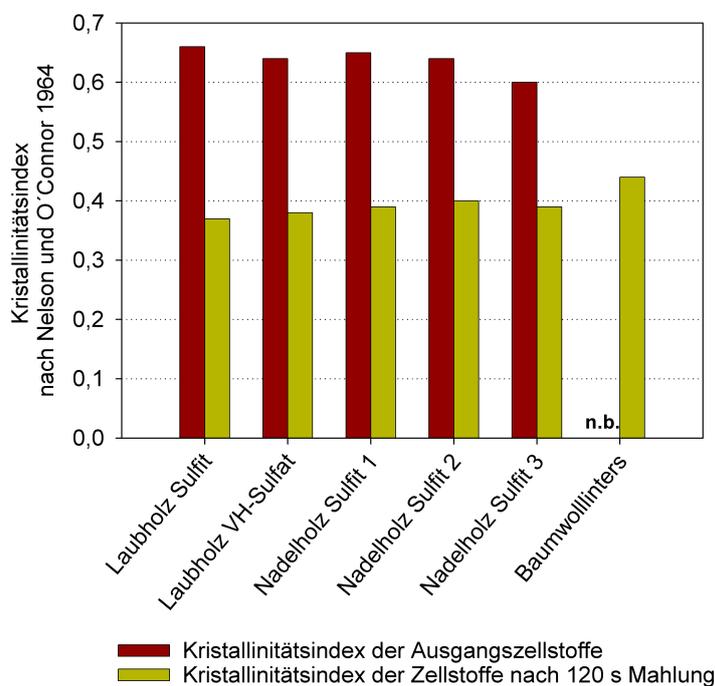


Abbildung 3.2: Kristallinitätsindizes der Zellstoffe vor und nach der Mahlung

tels KBr-Presslingen durchgeführt. Als Maß für die Kristallinität der Zellstoffe wurde der in Gleichung 3.1 beschriebene Kristallinitätsindex nach Nelson & O'Connor (1964b) vor und nach der Mahlung bestimmt.

Wie aus Abbildung 3.2 zu entnehmen ist, lag der ursprüngliche Kristallinitätsindex bei allen holzstämmigen Zellstoffen zwischen 0,6 und 0,66. Der Ausgangskristallinitätsindex der Baumwolllinters wurde nicht bestimmt. Nach einer Mahldauer von 120 Sekunden lagen die ICR-Werte für alle sechs Zellstoffe im Bereich zwischen 0,37 und 0,44. Eine längere Mahldauer von 300 Sekunden bewirkte nur eine geringe zusätzliche Absenkung der ICR-Werte. Daher wurde mit Rücksicht auf den Polymerisationsgradabbau der Hemicellulosen die Mahldauer von 120 Sekunden als Probenvorbereitung gewählt.

Nach dem Vergleich der ICR-Werte der gemahlten Zellstoffe mit den Daten von Nelson & O'Connor (1964b) konnte davon ausgegangen werden, dass bei allen sechs Zellstoffen die Kristallinität weitestgehend abgebaut wurde.

An den gemahlten Proben konnte somit untersucht werden, ob sich durch einen verringerten Kristallinitätsgrad der Zellstoffe die Hemicellulosen besser extrahieren lassen.

Vergleich der alkalischen Extraktionen

Um die Hemicellulosenextraktion durch die verschiedenen in Tabelle 3.3 aufgeführten alkalischen Lösungen bewerten zu können, wurden die extrahierten Zellstoffe auf ihren Resthemicellulosegehalt untersucht. Dafür kam die gleiche Analytik zum Einsatz wie bei den Ausgangszellstoffen. Nach zweistufiger saurer Totalhydrolyse wurden die nichtglucosidischen Monosaccharide mittels HPAEC quantifiziert und in Hemicellulosegehalte umgerechnet. Ein zweites Bewertungskriterium war die Reinheit des Hemicellulosenextraktes. Der Celluloseanteil in den Extrakten sollte möglichst niedrig sein, um deren Folgeanalytik, wie SEC und NMR, nicht negativ zu beeinflussen.

Die Xylan- und Glucomannangehalte der Zellstoffe nach den in Tabelle 3.3 aufgelisteten Extraktionen sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass die Extrahierbarkeit von Xylan und Glucomannan unterschiedlich war. Das Xylan ließ sich mit allen Extraktionsmitteln in etwa gleich gut extrahieren. Keine der alkalischen Lösungen zeichnete sich durch eine wesentlich höhere Extraktionswirkung aus. Auffällig war, dass bei allen holzstämmigen Zellstoffen unabhängig von der Extraktionslösung der Restxylangehalt ungefähr das gleiche Niveau, zwischen 0,3 % und 0,5 %, erreichte. Selbst die Mahlung der Zellstoffe verbesserte die Extraktion nicht.

Ähnliche Beobachtungen zur Extrahierbarkeit von Xylan machten Mais & Sixta (2004). Sie berichteten, dass 1 % bis 1,5 % Xylananteil in Laubholzchemiezellstoffen resistent gegen die Extraktion mit 10 %iger und 18 %iger NaOH sind. Die Extraktionsbedingungen waren ähnlich denen in der vorliegenden Arbeit; trotzdem war das Niveau des Restxylangehaltes deutlich höher. Der Grund dafür könnte sein, dass es sich um Viskosezellstoffe handelte, die sich in ihrer Kohlenhydratstruktur durch die etwas milderen Kochbedingungen von den Chemiezellstoffen für die Acetatproduktion unterscheiden. Gamrith & Strutzenberger (1992) haben ebenfalls beobachtet, dass sich Xylan

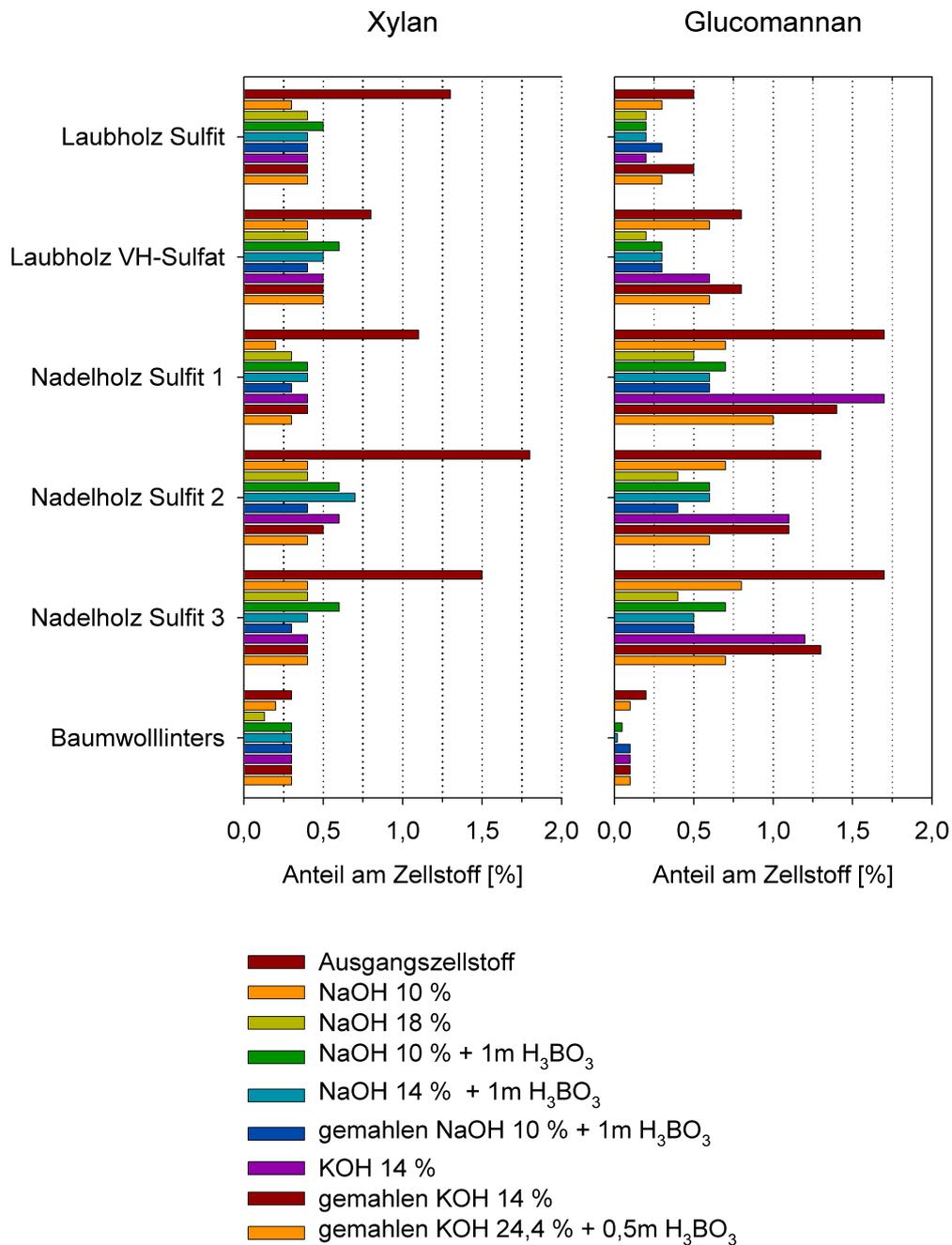


Abbildung 3.3: Xylan- und Mannangehalte der Chemiezellstoffe nach den alkalischen Extraktionen (Xyloglucan bzw. reines Mannan im Falle des Baumwollinters)

aus Sulfitchemiezellstoff nicht vollständig extrahieren lässt. Sie vermuten die Ursache in der physikalischen Bindung substituentenfreier Xylanketten an Cellulose in Form von kristallinen Strukturen. Da die kristallinen Strukturen durch die Mahlung der Zellstoffe weitestgehend zerstört wurden, und trotzdem keine verbesserte Xylanextraktion erreicht werden konnte, kann man davon ausgehen, dass die Kristallisation von Xylan an Cellulose nur zum Teil die Extraktionsbeschränkung verursacht.

Ergebnisse anderer Arbeiten zeigen, dass Hemicellulosen in Chemiezellstoffen auch für Enzyme nur teilweise zugänglich sind. Christov & Prior (1993) haben beschrieben, dass das Xylan in Sulfitchemiezellstoff für Xylanasen nicht vollständig abbaubar ist. Auch Rahkamo *et al.* (1998a) konnten die beschränkte Abbaubarkeit von Xylan und Mannan in Chemiezellstoffen mittels entsprechender Enzyme zeigen. Für Enzyme spielt jedoch auch die Zugänglichkeit zum Substrat eine entscheidende Rolle. Die Untersuchungen von Gübitz *et al.* (1998) zum Hemicellulosenabbau in einem hochreinen Nadelholz Chemiezellstoff mittels Enzympräparaten haben gezeigt, dass Teile von dem nicht abbaubaren Xylan durch die Cellulosematrix abgeschirmt waren. Eine andere Fraktion konnte auch nach nahezu vollständiger enzymatischer Hydrolyse des Zellstoffes nicht abgebaut werden. Die Autoren geben Hinweise, dass es sich bei dieser Fraktion um Lignin-Xylankomplexe handeln könnte.

Es könnte demnach der Fall sein, dass Xylan-Ligninkomplexe in den untersuchten Zellstoffen die Ursache für die Extraktionsbeschränkung sind. Faser-morphologische Aspekte und Kristallinität spielen offensichtlich nur bei enzymatischen Hemicelluloseabbauten eine bedeutende Rolle.

Die Extraktion von Xyloglucan aus Baumwolllinters konnte nur im Falle von NaOH ohne Zusatz von Borsäure deutlich nachgewiesen werden. 18 %ige NaOH erwies sich als besser geeignet als 10 %ige. Beachtet werden muss jedoch der geringe Absolutgehalt von Xyloglucan in Linters. Die Genauigkeit der Kohlenhydratanalytik würde hier nicht ausreichen, um kleine Unterschiede im Xyloglucangehalt signifikant zu bestimmen.

Deutliche Unterschiede in der Extraktionskraft der einzelnen alkalischen Lösungen zeigten sich beim Glucomannan (Abbildung 3.3). Im Vergleich zu

den KOH-Lösungen sind die NaOH-Lösungen erwartungsgemäß besser geeignet, die Glucomannane zu extrahieren. Dagegen erhöhte der Borsäurezusatz nicht die Lösekraft der NaOH-Lösung gegenüber den Glucomannanen, wie beispielsweise bei Scott (1989) beschrieben. Zeronian & Cabradilla (1973) haben jedoch bei Untersuchungen zum Einfluss von Alkali auf die Feinstruktur von Baumwolle gezeigt, dass der Borsäurezusatz zu NaOH zu einer verringerten Zugänglichkeit der Faserzellwand führt. Diese Verringerung der Faserzugänglichkeit könnte den positiven Extraktionseffekt der Mannan komplexierung kompensiert haben.

Mit 18 %iger NaOH wurden die niedrigsten Resthemicellulosegehalte erreicht. Beim Baumwollinters konnte nach dieser Extraktion kein Mannan mehr nachgewiesen werden. Bei den Laubholzcellulosen unterschied sich der Glucomannangehalt erheblich. Im Falle des Sulfitzellstoffes betrug er 40 % des Ausgangsgehaltes. Bei der VH-Sulfatprobe wurde er dagegen auf 25 % reduziert. Der Resthemicellulosegehalt der Nadelholzcellulose konnte durch 18 %ige NaOH auf 24 % bis 30 % des Ausgangsgehaltes gesenkt werden.

Kaliumhydroxid mit einer Konzentration von 14 % konnte nur geringe Mengen Glucomannan extrahieren. Durch den Zusatz von Borsäure und bei einer Konzentrationserhöhung auf 24,4 % war hingegen eine Extraktion möglich, die der mit 10 %iger NaOH ähnlich war. Auch Leopold (1961) konnte nachweisen, dass sich durch den Zusatz von Borsäure und bei entsprechend hoher Alkalinität der Kaliumhydroxidlösung Glucomannan aus Kiefernholzellulose extrahieren lässt. Entscheidend für die Glucomannanextraktion sind Alkalikonzentrationen, die eine maximale Quellung der Faser bewirken. Für KOH stellt sich das Quellungsmaximum bei einer Lösungskonzentration von 30 % ein (Fengel, 1980).

Ähnlich wie beim Xylan ist auch beim Glucomannan eine nicht extrahierbare Fraktion vorhanden, die sich beim Laub- und Nadelholzcellulose mengenmäßig unterscheidet. Der Restgehalt lag bei den Nadelholzcellulosen relativ einheitlich bei 0,4 % bis 0,5 %, bei den Laubholzcellulosen bei 0,2 %. Fischer & Schmidt (2008) fanden für alkaliunlösliche Glucomannananteile bei einem Laubholzsulfit- und einem Laubholzvorhydrolysesulfat-Chemiezellstoff

Werte in der gleichen Größenordnung. Auch die Mahlung der Zellstoffe konnte keine verbesserte Extraktion des Glucomannans bewirken.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass 18 %ige NaOH die höchste Extraktionskraft hatte. Der Zusatz von Borsäure zum NaOH brachte wider Erwarten keine Verbesserung der Mannanextraktion. Mit 14 %iger KOH konnten im Wesentlichen nur Xylane extrahiert werden. Erst die Erhöhung der Konzentration wie auch der Zusatz von Borsäure bewirkten eine verstärkte Extraktion von Mannan.

Durch die Mahlung der Zellstoffe wurde keine Verbesserung der Extraktion erreicht, so dass man davon ausgehen kann, dass fasermorphologische Aspekte und die Cellulosekristallinität keinen Einfluss auf die Extraktion von Xylan bzw. Glucomannan hatten.

Die nicht extrahierbaren Restmengen der Hemicellulosen in den Chemiezellstoffen könnten nach den Vermutungen von Gübitz *et al.* (1998) auf Lignin-Xylan- und Lignin-Glucomannankomplexe zurückzuführen sein.

Reinheit der alkalischen Zellstoffextrakte

Neben der Extraktionskraft der alkalischen Lösungen war für die Folgeanalytik die Reinheit der Extrakte von Bedeutung.

Um die Reinheit von Hemicellulosenextrakten bewerten zu können, genügt es im Allgemeinen, eine einstufige milde Hydrolyse durchzuführen. Durch die milde Hydrolyse werden nur die Hemicellulosen abgebaut. Celluloseverunreinigungen fallen unhydrolysiert als Hydrolyserückstand an und können gravimetrisch bestimmt werden.

Diese Methode konnte leider nicht angewendet werden, da die hydrolysierten Extraktmengen teilweise sehr gering waren und dementsprechend wenig Hydrolyserückstand anfiel, der nicht reproduzierbar bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund wurden die gravimetrisch bestimmten Mengen der Zellstoffextrakte mit den rechnerisch ermittelten Mengen der extrahierten Hemicellulosen verglichen. Die extrahierten Hemicellulosenmengen wurden mithilfe der Daten aus der Monosaccharid-HPAEC aus der Differenz

der Hemicellulosegehalte in den Ausgangszellstoffen und den extrahierten Zellstoffen berechnet.

In Tabelle 3.4 sind für die jeweiligen Bedingungen, unter denen die Zellstoffe extrahiert wurden, die gravimetrisch bestimmten Extraktionsausbeuten (Spalten A), die berechneten Hemicelluloseausbeuten (Spalten B) und die errechneten Reinheiten der Hemicellulosenextrakte (Spalten C) aufgeführt. Bei der gravimetrischen Bestimmung der Extrakte sind durch die Probenaufarbeitungsschritte Dialyse und Gefriertrocknung Extraktmengen teilweise verloren gegangen. Dadurch war die exakte gravimetrische Ermittlung des Extraktes nicht immer möglich. Des weiteren sind die rechnerisch ermittelten extrahierten Hemicellulosenanteile der Zellstoffe (Spalten B) relativ ungenau. Als Konsequenz daraus sind einige Werte für die Hemicellulosenreinheit (Spalten C) größer 100 %. Aus diesem Grund lassen die Angaben in Tabelle 3.4 nur eine grobe Einschätzung der Extraktreinheiten zu. Für einen detaillierten Vergleich der einzelnen Extraktionsreihen und deren Auswirkung auf die einzelnen Zellstoffe sind sie jedoch ungeeignet.

Wie erwartet, sind die höchsten Reinheiten der Extrakte bei den Extraktionen mit KOH und 18 %iger NaOH zu finden. Die Werte liegen in diesen Fällen bei rund 70 % bis 80 %, was für die Selektivität dieser Lösungsmittel spricht. Die 10 %igen NaOH-Extrakte haben im Durchschnitt die geringsten Hemicellulosenanteile mit Werten zwischen 20 % und 40 %. Der Zusatz von Borsäure zur 10 %igen NaOH ermöglichte eine selektivere Isolierung der Hemicellulosen im Vergleich zur reinen 10 %igen NaOH. Jedoch waren die Werte nicht größer als im Falle der 18 %igen NaOH.

Tabelle 3.4: Ausbeuten der alkalischen Extraktionen: A = gravimetrisch bestimmter Extraktanteil vom Ausgangszellstoff; B = extrahierter Hemicellulosenanteil vom Ausgangszellstoff (aus HPAEC rechnerisch bestimmt); C = Anteil der rechnerisch bestimmten Hemicellulosen am gravimetrisch bestimmten Extrakt

	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Extraktionsreihe	NaOH 10 %			NaOH 18 %			NaOH 10 % ^a			NaOH 14 % ^a		
Laubholz Sulfit	5,5	1,2	22	2,8	1,2	43	2,9	1,1	38	2,6	1,2	46
Laubholz VH-Sulfat	1,8	0,6	33	1,2	1	83	2,7	0,7	26	1,4	0,8	57
Nadelholz Sulfit 1	5,4	1,9	35	2,8	2	71	2,5	1,7	68	3,8	1,8	47
Nadelholz Sulfit 2	3,4	2	59	3,2	2,3	72	0,9	1,9	211	3,3	1,8	55
Nadelholz Sulfit 3	4,9	2	41	3,4	2,4	71	2,3	1,9	83	3,4	2,3	68
Baumwolllinters	1,1	0,2	18	0,3	0,37	123	0,3	0,15	50	0,4	0,18	45
Extraktionsreihe	NaOH 10 % ^{ab}			KOH 14 %			KOH 14 % ^b			KOH 24,4 % ^{cb}		
Laubholz Sulfit	3,1	1,1	35	1,6	1,2	75	1,1	0,9	82	1,3	1,1	85
Laubholz VH-Sulfat	2,2	0,9	41	0,5	0,5	100	0,7	0,3	43	0,9	0,5	56
Nadelholz Sulfit 1	3	1,9	63	1,9	0,7	37	1,3	1	77	1,9	1,5	79
Nadelholz Sulfit 2	2,5	2,3	92	1,9	1,4	74	1,1	1,5	136	0,9	2,1	233
Nadelholz Sulfit 3	2,4	2,4	100	1,9	1,6	84	0,8	1,5	188	1	2,1	210
Baumwolllinters	0,7	0,1	14	0,3	0,1	33	0,3	0,1	33	1,1	0,1	9

^aBorsäurezusatz 1 molar

^bZellstoff gemahlen

^cBorsäurezusatz 0,5 molar

Ein weiterer Anhaltspunkt für die Reinheit der Extrakte waren deren Wiederfindungsraten in der SEC in DMSO/Wasser/LiBr. Dieses Eluentensystem löst selektiv das Xylan. Nur geringe Mengen an niedermolekularer Cellulose und Glucomannan werden ebenfalls gelöst. Durch die Auswertung des RI-Konzentrations signals der SEC-Messungen wird die Wiederfindungsrate und damit näherungsweise der Xylangehalt der Probe bestimmt. Tabelle 3.5 zeigt die SEC-Wiederfindungsraten für die einzelnen Extrakte. Die höchsten Wiederfindungsraten im Bereich von 80 % bis 90 % wurden bei der Extraktionsreihe mit 14 %iger KOH bestimmt. Die Extrakte der 18 %igen NaOH und der NaOH mit Borsäurezusatz zeigen für die einzelnen Zellstoffe etwas geringere Ergebnisse in der Spanne von 40 % bis 65 %. Deutlich niedriger liegen alle Werte bei den Extrakten der gemahlten Zellstoffe. Der Grund dafür ist die Koextraktion von niedermolekularer Cellulose, deren Löslichkeit in den alkalischen Lösungsmitteln durch den Kristallinitätsabbau deutlich vergrößert wurde und damit den Extrakt verunreinigt bzw. die relativen Xylangehalte in den Proben verringert.

Tabelle 3.5: SEC-Wiederfindungsraten^a der Hemicellulosen bezüglich des Gesamtextraktes

Extraktionsmittel B = Borsäurezusatz	Laubholz Sulfit [%]	Laubholz VH-Sulfat [%]	Nadelholz Sulfit 1 [%]	Nadelholz Sulfit 2 [%]	Nadelholz Sulfit 3 [%]	Baumwoll- linters [%]
NaOH 10 %	35,5	35,7	27,5	54,8	34,7	16
NaOH 18 %	66,4	53,8	38,7	63,5	48,7	44,5
NaOH 10 % + 1 m B	49,5	48,9	50	65,4	50,6	n. b.
NaOH 14 % + 1 m B	51	48	45	65	48	49
NaOH 10 % + 1 m B ^b	17,2	28,6	14,8	40	19,5	28,9
KOH 14 %	86,8	80	79,5	88,8	88,2	70,7
KOH 14 % ^b	34,3	40,8	70,3	54,2	29,5	19,9
KOH 24,4 % + 0,5 m B ^b	41,7	45,5	41,5	40,3	28	6,5

^aSEC-Eluent: DMSO/Wasser/LiBr

^bZellstoff gemahlen

3.1.3 Molmassen der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen

Über die Molmassen von Hemicellulosen in Chemiezellstoffen gibt es nur wenige Veröffentlichungen. Deshalb kommt diesem Teil der Arbeit besondere Bedeutung zu. Die vorhandenen Literaturangaben werden im Folgenden vorgestellt und dienen als Grundlage für die Diskussion der eigens ermittelten Daten.

Sears *et al.* (1978) publizierten DP-Werte von Hemicellulosen aus Vorhydrolysesulfatzellstoff von *Abies balsamea* und *Picea mariana*. Die Autoren bestimmten die Molmassen für Xylan und Glucomannan mittels SEC der nitrierten Proben und alternativ mittels Viskosimetrie. Die SEC-DP-Werte betragen für beide Holzarten 12 beim Xylan bzw. 24 für Glucomannan. Das entspricht Molmassen von 1584 und 3888 g/mol. Diese durch die SEC-Messungen ermittelten Daten bewerteten die Autoren jedoch als fehlerhaft. Durch zusätzliche Viskositätsmessungen ermittelten sie für das Xylan einen DP-Wert von 37 und für das Glucomannan von 50 bzw. 43. Dies entspricht Molmassen von 4884 g/mol für Xylan und 8100 bzw. 6966 g/mol für Glucomannan.

Gamerith & Strutzenberger (1992) bestimmten die Molmasse eines Xylans aus Buchenchemiezellstoff für die Viskoseproduktion. Sie ermittelten Werte von rund 5000 g/mol. Ebenfalls für Viskosequalitäten eines Buchensulfitzellstoffes und eines Eukalyptus-Vorhydrolysesulfatzellstoffes geben Mais & Sixta (2004) die Molmassen für 10 % und 18 % NaOH-Extrakte mit Werten zwischen 5000 - 15 000 g/mol an. Die Werte wurden mit Hilfe von SEC-Messungen der Extrakte in 0,5 m NaOH auf Grundlage einer Eichung des Systems mit Pullulanstandards ermittelt. Wegen des ausgeprägten Unterschiedes im hydrodynamischen Volumen zwischen Xylan und Pullulan gleicher Molmasse sind die auf derartige Weise ermittelten Xylanmolmassen deutlich zu hoch (Saake *et al.*, 2001). Außerdem haben die Autoren keine Betrachtung zu dem Einfluss von Celluloseverunreinigung durchgeführt; im genannten Eluentensystem löst sich jedoch auch niedermolekulare Cellulose. Die Molmasse eines mit DMSO extrahierten Xylans aus einem Nadelholzchemiezellstoff,

hergestellt auf Natriumsulfitbasis, wurde von Jacobs & Dahlman (2001) mit 3300 g/mol angegeben. Gleichzeitig weisen die Autoren darauf hin, dass mit DMSO extrahierte Xylane kleinere Molmassen aufweisen als solche mit Alkali extrahierte.

Im Falle der Baumwollinters konnten keine Informationen bezüglich der Hemicellulosenmolmassen in der Literatur gefunden werden. Einen Anhaltspunkt bilden nur die Angaben für Hemicellulosen in Baumwollfasern. Nach Hayashi & Delmer (1988) hat Xyloglucan aus nativen Baumwollfasern eine Molmasse von rund 80 000 g/mol. Durch die Behandlung von Rohlinters mittels alkalischer Druckkochung und mehrstufiger Bleiche sollte die Molmasse des Xyloglucans im Chemiezellstoffinters deutlich geringer sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Molmassen der Hemicellulosen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Eine Strategie bestand darin, die Hemicellulosenmolmassen in der Größenausschlusschromatographie der in LiCl/-DMAc direkt gelösten Zellstoffe zu bestimmen. Die Hemicellulosen treten in den Molmassenverteilungen als niedermolekulare Fraktion auf, deren Molmassen mit Hilfe eines Laserlichtstredetektors (MALLS) bestimmt wurden. Mit dieser Methode konnten die Hemicellulosen als Gesamtfraktion erfasst werden.

Um detailliertere Aussagen bezüglich der Xylane zu erhalten, wurden die alkalischen Zellstoffextrakte mittels SEC in DMSO/Wasser/LiBr gemessen. Bei dieser Methode wurden die Molmassen der jeweiligen Xylanfraktion bestimmt. Glucomannan löste sich nur zu einem geringen Teil in diesem SEC-Eluent. Um nachzuweisen, dass sich fast nur das Xylan in DMSO/Wasser/LiBr löst, wurden die SEC-Proben der 18 % NaOH-Extrakte eingehender untersucht. Die in DMSO/Wasser/LiBr gelösten Proben wurden für die SEC filtriert und der lösliche Teil lyophilisiert, hydrolysiert und daran die Monosaccharidzusammensetzung bestimmt (vgl. Abschnitt 4.4.1). Tabelle 3.6 zeigt, dass sich hauptsächlich Xylan im SEC-Eluent löst. Der relative Xylananteil liegt für alle holzstämmigen Zellstoffe zwischen 77 % und 88 %. Bei den Baumwollinters ist am Verhältnis zwischen Xylose und Glucose von rund 1:1 deutlich die Natur des Xyloglucans zu erkennen.

Tabelle 3.6: Anteile von Xylan, Glucomannan und Cellulose in den filtrierten DMSO/Wasser/LiBr-Lösungen der Zellstoffextrakte (18 %ige NaOH) für die SEC

Zellstoff	Xylan [rel%]	Glucomannan [rel%]	Cellulose [rel%]
Laubholz Sulfit	87,8	6,1	6,1
Laubholz VH-Sulfat	82,6	14,1	3,3
Nadelholz Sulfit 1	77	11,5	11,5
Nadelholz Sulfit 2	87	9,6	3,4
Nadelholz Sulfit 3	85,5	11,1	3,4
Baumwollinters ^a	47,2	2,3	50,5

^aXyloglucan als Xylan ohne Glucose; sowie reines Mannan

Im Falle der gemahlene Zellstoffe konnte mit Hilfe der SEC in LiCl/DMAc ein durch den Mahlvorgang bedingter Molmassenabbau der Cellulose und der Hemicellulosen nachgewiesen werden. Ohne diesen Effekt für jeden Zellstoff im Molmassenprofil aufzeigen zu wollen, sei auf die Abbildung 3.4 verwiesen. Dort ist der Molmassenabbau exemplarisch für den Nadelholzsulfitzellstoff 3 (A) bzw. für den VH-Sulfatzellstoff (B) gezeigt. Wie man in beiden Fällen deutlich erkennen kann, hat sich der Hauptpeak der Molmassenverteilung zu kleineren Molmassen verschoben. Des weiteren weist nach der Mahlung der Cellulosepeak beim Nadelholzsulfitzellstoff 3 eine deutliche Schulter auf (Abb. 3.4 (A) Pfeil 1). Auch im Bereich der Hemicellulosenflanken besteht ein Unterschied zwischen dem Nadelholzsulfitzellstoff 3, wo ebenfalls eine Verschiebung zu sehen ist (Abb. 3.4 (A) Pfeil 2), und dem VH-Sulfatzellstoff, bei dem sich die Hemicellulosenflanke nicht zu kleineren Molmassen verschoben hat.

In Tabelle 3.7 sind die Molmassen, die Dispersitäten und der prozentuale Molmassenabbau durch die Mahlung für jeden Zellstoff aufgelistet. Die Ausgangszellstoffe haben Molmassen zwischen 350 000 und 670 000 g/mol. Dabei haben die beiden Laubholzzellstoffe jeweils die geringste und der Baumwollinters die größte Molmasse. Die drei Nadelholzzellstoffe haben dagegen Molmassenwerte im Bereich von 450 000 und 530 000 g/mol. Der prozentuale

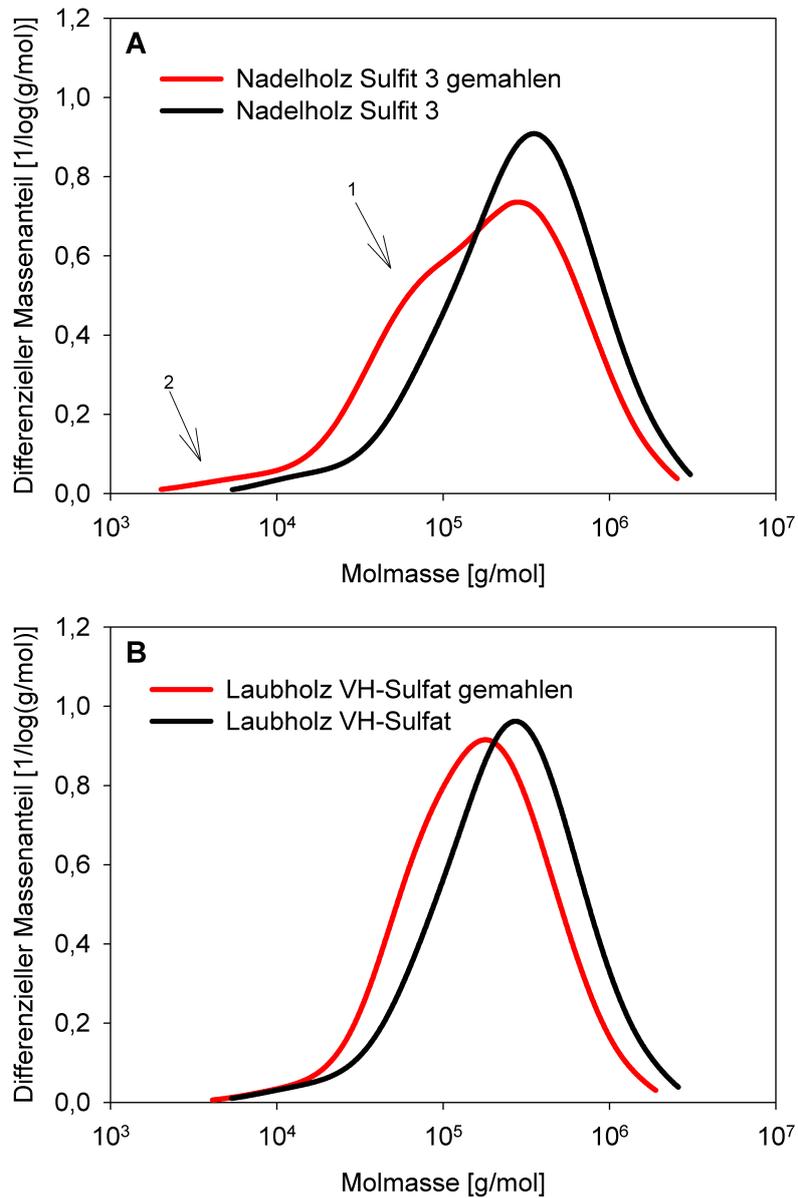


Abbildung 3.4: Einfluss der Mahlung auf die Molmassenverteilungen des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 (**A**) und des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes (**B**)

Tabelle 3.7: Molmassen (Mw) und Dispersitäten (D) der gemahlene und ungemahlene Zellstoffe sowie der durch die Mahlung aufgetretene Molmassenabbau (MA)

Zellstoff	Mw [g/mol]	D	MA [%]
Laubholz Sulfit	353 000	2,98	
Laubholz Sulfit, gemahlen	253 200	3,20	28
Laubholz VH-Sulfat	361 400	2,70	
Laubholz VH-Sulfat, gemahlen	249 100	2,77	31
Nadelholz Sulfit 1	457 600	2,91	
Nadelholz Sulfit 1, gemahlen	305 700	3,92	33
Nadelholz Sulfit 2	526 300	3,17	
Nadelholz Sulfit 2, gemahlen	354 100	3,66	33
Nadelholz Sulfit 3	459 500	3,21	
Nadelholz Sulfit 3, gemahlen	320 200	3,62	30
Baumwollinters	668 700	1,47	
Baumwollinters, gemahlen	399 100	2,37	40

Molmassenabbau durch die Mahlung beträgt für alle Zellstoffe rund 30 % und für den Baumwollinters 40 %. Die Dispersitäten haben sich teilweise deutlich vergrößert, was eine Verbreiterung der Molmassenverteilung bedeutet (Teraoka, 2002). Nur beim Laubholz-VH-Sulfatzellstoff ist die Dispersität annähernd gleich geblieben. Das ist ein Zeichen dafür, dass alle Molmassenbereiche gleichmäßig stark abgebaut wurden und dadurch die Breite der Molmassenverteilung ungefähr gleich geblieben ist. Abbildung 3.4 (B) unterstreicht diesen Sachverhalt grafisch.

Da durch die Mahlung nachweislich auch die Hemicellulosenmolmassen verringert wurden, werden im folgenden Abschnitt nur die Molmassen der Hemicellulosen betrachtet, die aus den ungemahlene Zellstoffen extrahiert wurden.

SEC der Hemicellulosen in DMSO/Wasser/LiBr

Mittels der SEC der alkalischen Zellstoffextrakte in DMSO/Wasser/LiBr nach der Methode von Saake *et al.* (2001) wurden die Molmassen der Xylanfraktionen in den Extrakten mittels universeller Kalibrierung bestimmt. In

Tabelle 3.8: Molmassen [g/mol] der Xylane bzw. des Xyloglucans im Falle des Baumwollinters aus den alkalischen Extrakten der Chemiezellstoffe

Extraktionsmittel	Laubholz Sulfit	Laubholz VH-Sulfat	Nadelholz Sulfit 1	Nadelholz Sulfit 2	Nadelholz Sulfit 3	Baumwollinters
NaOH 10 %	3470	5360	4340	4500	5100	28 040
NaOH 18 %	4170	5850	4980	5920	5940	37 000
NaOH 10 % ^a	4490	5930	5310	5500	5640	n. b.
NaOH 14 % ^a	3600	5350	4380	4480	5060	22 740
KOH 14 %	3700	5640	4500	4980	4970	22 500

^aBorsäurezusatz 1 molar

Tabelle 3.8 sind die ermittelten Molmassen für jeden Zellstoff aufgelistet. Die Molmassen der Xylane aus den holzstämmigen Chemiezellstoffen lagen zwischen 3500 und 6000 g/mol. Das Xyloglucan der Baumwollinters hatte Molmassen zwischen 22 000 und 37 000 g/mol. In Abbildung 3.5 sind die Daten zusätzlich grafisch dargestellt.

Bei jedem der Zellstoffe ist eine gewisse Streuung der Molmassenwerte zwischen den verschiedenen Extraktionsreihen vorhanden. Die Xylane des Vorhydrolysesulfatzellstoffes zeigten dabei die geringsten Abweichungen untereinander und hatten zudem die höchsten Molmassen mit Werten von 5400 bis 6000 g/mol. Das Xylan des Laubholzsulfitzellstoffes hatte die geringsten Molmassen zwischen 3600 und 4500 g/mol. Die Xylane der drei Nadelholzsulfitzellstoffe hatten Molmassen zwischen 4300 und 6000 g/mol, wobei der Nadelholzsulfitzellstoff 3 durchschnittlich die höchsten Molmassen innerhalb dieser Gruppe aufwies. Bei den Sulfitzellstoffen ist der Trend zu beobachten, dass mit steigendem Hemicellulosenanteil (vgl. Tabelle 3.2) auch die Molmassen der Xylane ansteigen. Ohne die genauen Herstellungsbedingungen der untersuchten Zellstoffe zu kennen, kann demnach vermutet werden, dass sich die Koch- und Bleichbedingungen der Sulfitzellstoffe auf die Molmas-

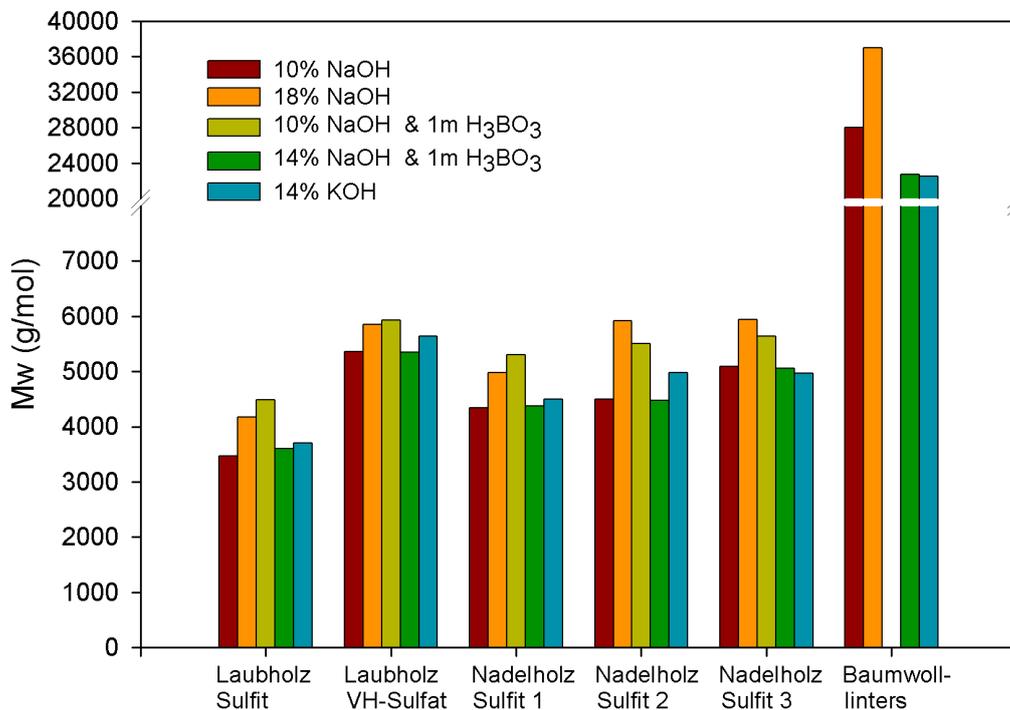


Abbildung 3.5: Molmassen der Xylane und des Xyloglucans im Falle des Baumwolllinters aus den alkalischen Extrakten der sechs Chemiezellstoffe.

sen der Xylane auswirken. Offensichtlich führen die sauren Bedingungen des Sulfitzellstoffaufschlusses beim Erreichen von geringeren Resthemicellulosegehalten auch zu geringeren Molmassen der Xylane.

Betrachtet man im Vergleich dazu den Vorhydrolysesulfatzellstoff, dann fällt auf, dass die Molmassen der Xylane am größten sind, obwohl der Hemicelluloseanteil in diesem Zellstoff den kleinsten Wert aufweist. Das bedeutet, dass bei diesem Herstellungsverfahren mit dem Erreichen geringer Resthemicellulosegehalte die Xylane nicht so stark abgebaut werden. Ähnliche Ergebnisse haben auch Hamilton & Thompson (1960) beim Vergleich von verschiedenen Nadelholzxylenen aus Vorhydrolysesulfatzellstoffen und Sulfitzellstoffen gefunden.

Bei allen Zellstoffen sind die Molmassen der Xylane im 18% NaOH-Extrakt und im Extrakt der 10%igen NaOH mit Borsäurezusatz im Vergleich

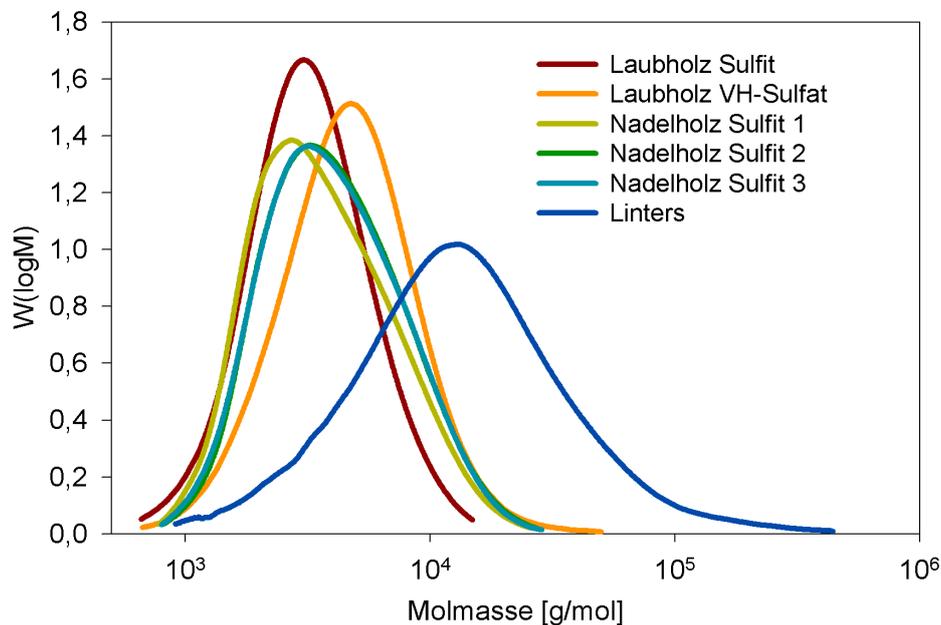


Abbildung 3.6: Molmassenverteilungen der Xylane aus dem 14% KOH-Extrakt der Chemiezellstoffe

zu den anderen drei Extrakten durchgängig etwas größer. Diese Unterschiede sind absolut gesehen gering und liegen nahezu im Genauigkeitsbereich der SEC-Methode. Die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Zellstoffen wurden in wiederholten Messreihen nachgewiesen und bestätigt.

Zum erweiterten Vergleich der Molmassen aus Tabelle 3.8 sind die Molmassenverteilungen der 14% KOH-Extrakte in Abbildung 3.6 dargestellt. Durch diese Abbildung wird deutlich, wo genau die Unterschiede zwischen den jeweiligen Zellstoffxylanen liegen. So hat das Xyloglucan des Baumwolllinters eine sehr breite Verteilung, die mit ihrer niedermolekularen Flanke bis in den niedermolekularen Bereich der holzstämmigen Xylane reicht. Die Verteilungen der Xylane sind relativ schmal und die Maxima der Verteilungskurven liegen für die vier Sulfitzellstoffe dicht beieinander. Dabei fällt auf, dass der Nadelholzsulfitzellstoff 1 sein Maximum sogar bei einem kleineren Molmassenwert hat als der Laubholzsulfitzellstoff, der aber trotzdem den kleineren M_w -Wert von 3700 g/mol im Vergleich zu 4500 g/mol aufweist. Der Unterschied im Molmassengewichtsmittel ist auf die stärker ausgeprägte

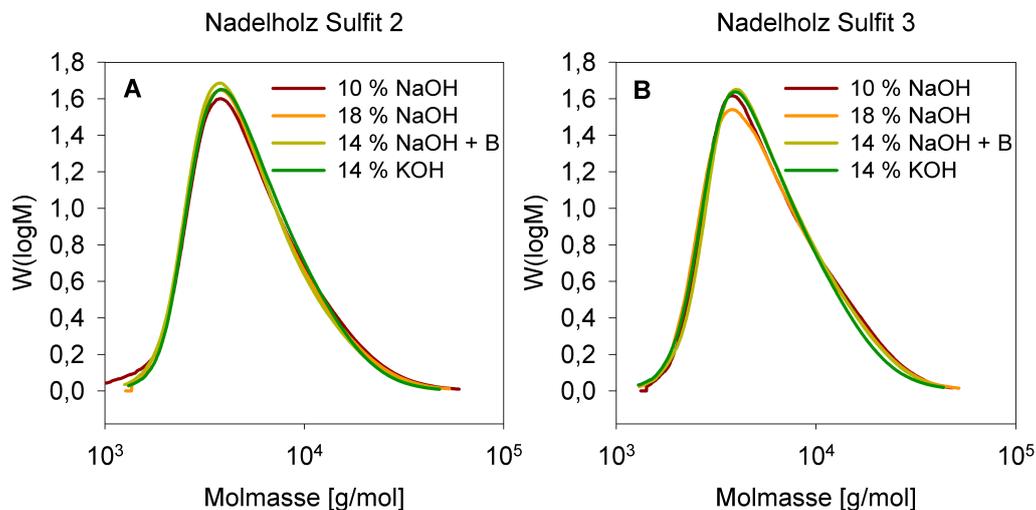


Abbildung 3.7: Vergleich der Molmassenverteilungen der Xylane, die mit verschiedenen alkalischen Lösungen aus den Nadelholzsulfitzellstoffen 2 (A) und 3 (B) extrahiert wurden

höhermolekulare Flanke zurückzuführen, die die Molmassenverteilung etwas asymmetrisch formt.

Die Xylane der Nadelholzsulfitzellstoffe 2 und 3 haben fast identische Mw-Werte von 4980 bzw. 4970 g/mol. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den nahezu identischen Molmassenprofilen wider, so dass in Abbildung 3.6 die Kurve des Nadelholzsulfitzellstoffes 2 fast vollständig von der des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 überdeckt ist. Der VH-Sulfatzellstoff zeigt eine Xylanmolmassenverteilung, die sich durch die Lage des Kurvenmaximums bei einer höheren Molmasse von den Sulfitzellstoffen deutlich unterscheiden lässt. Das steht auch im Einklang mit den höheren Mw-Werten, die in Tabelle 3.8 ausgewiesen sind.

Der Einfluss der Extraktionsmittel auf die Molekulargewichtsverteilung der extrahierten Xylane ist am Beispiel der Nadelholzsulfitzellstoffe 2 und 3 in Abbildung 3.7 dargestellt. Die ausgewählten Extrakte wurden innerhalb eines SEC-Laufes gemessen, um auftretende Schwankungen zwischen verschiedenen SEC-Läufen zu vermeiden. Für beide Zellstoffe gibt es keine großen Unterschiede zwischen den Kurven der einzelnen alkalischen Extrak-

te. Kleinere Differenzen sind jedoch zu erkennen. So laufen die Verteilungen der 14 % KOH-Xylane nicht so weit in die hohen Molmassenbereiche aus wie die der NaOH-Xylane, was in Einklang mit den geringeren Molmassengewichtsmitteln steht (vgl. Tabelle 3.8). Ähnliche Ergebnisse fanden auch Janzon *et al.* (2008) beim Vergleich der Molekulargewichtseigenschaften von Xylanen die mittels NaOH bzw. KOH aus verschiedenen Papierzellstoffen extrahiert wurden.

Ausschlaggebend für die höheren Mw-Werte und die Unterschiede in den Molmassenverteilungen der Xylane aus den NaOH-Extrakten könnten Anteile von Glucomannan und niedermolekularer Cellulose sein, die in den KOH-Extrakten nur in geringen, in den NaOH-Extrakten hingegen in größeren Mengen vorhanden sind. Unterstützt wird diese Vermutung durch die gefundenen Anteile von Glucomannan und Cellulose in den gefilterten SEC-Proben der 18 % NaOH-Extrakte, welche in Tabelle 3.6 gezeigt sind. Auch die Arbeit von Sears *et al.* (1978) zeigt höhere Molmassen beim Glucomannan im Vergleich zu Xylan in Nadelholz-VH-Sulfatzellstoffen.

Prinzipiell kann festgehalten werden, dass die Unterschiede zwischen den Molmassenwerten aus Tabelle 3.8 nicht immer klar in den Molmassenverteilungskurven deutlich werden. Zwischen den Xylanen der sechs untersuchten Zellstoffe bestehen jedoch in den Molmassengewichtsmitteln Unterschiede, die auch in der Ausformung der Molmassenverteilungskurven nachweisbar sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Molmassengewichtsmittel für die Xylane in holzstämmigen Chemiezellstoffen liegen mit den Werten zwischen 3500 bis 6000 g/mol in der gleichen Größenordnung wie die von Sears *et al.* (1978), Gamerith & Strutzenberger (1992) und Mais & Sixta (2004) publizierten Werte für Xylane aus verschiedenen Chemiezellstoffen.

In Laubholz haben Xylane Molmassengewichtsmittel zwischen 25 000 und 30 000 g/mol (Timell, 1967; Pinto *et al.*, 2005), in Nadelholz dagegen nur Mn-Werte von 9000 bis 17 000 g/mol (Fengel & Wegener, 1984b). Jacobs & Dahlman (2001) veröffentlichten ähnliche Molmassenzahlenmittel für Nadelholzxylyane. Die Molmassen von Laubholzxylyanen geben sie jedoch mit Werten zwischen 14 000 bis 17 000 g/mol als deutlich kleiner an.

Durch die Zellstoffkochung werden die Molmassen verringert; beim Sulfatverfahren weniger als beim sauren Sulfitverfahren. So fanden Saake *et al.* (2003) für Xylane aus ungebleichten Birken- und Eukalyptuskraftzellstoffen Molmassen von 15 840 bzw. 19 800 g/mol. Das Xylan aus einem ungebleichten Buchensulfitzellstoff hatte dagegen lediglich eine Molmasse von knapp 5700 g/mol. Die Autoren untersuchten des Weiteren die Molmassen der Xylane in den gebleichten Zellstoffen. Die Ergebnisse zeigten, dass das Xylan aus dem Buchensulfitzellstoff nicht weiter abgebaut wurde. Dagegen verringerten sich die Molmassen der Xylane der Birken- und Eukalyptuskraftzellstoffe auf 14 120 und 16 240 g/mol. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Janzon *et al.* (2008) veröffentlicht. Xylan aus gebleichtem Buchensulfitpapierzellstoff hat demnach Molmassen von rund 5000 g/mol, wohingegen Xylane aus verschiedenen gebleichten Sulfatpapierzellstoffen noch Molmassen zwischen 11 000 und 13 000 g/mol aufweisen.

Die für die niedrigen Resthemicellulosegehalte nötigen Kochbedingungen bei Chemiezellstoffen führen zu einem noch stärkeren Molmassenabbau als bei den Papierzellstoffen. Dieser Abbau zeigt sich vor allem beim VH-Sulfatzellstoff und ist wahrscheinlich hauptsächlich durch den Vorhydrolyseschritt bei der Zellstofferzeugung bedingt. Aber auch durch eine längere Kochdauer bei der reinen Sulfatzellstofferzeugung werden die Xylanmolmassen verstärkt abgebaut, wie Pinto *et al.* (2005) gezeigt haben.

Der Unterschied beim hier untersuchten Laubholzsulfitzellstoff zu den von Janzon *et al.* (2008) gefundenen Xylanmolmassen bei Buchensulfitpapierzellstoff ist dagegen vergleichsweise gering (3700 und 5000 g/mol). Die Nadelholzsulfitzellstoffe weisen mit knapp 5000 g/mol auch nur geringfügig kleinere Xylanmolmassen auf, als die von Jacobs & Dahlman (2001) publizierten Werte für zwei Nadelholzpapierzellstoffe. Offensichtlich werden bei der Sulfitzellstoffherstellung die Molmassen der Xylane bei den Chemiezellstoffen nicht wesentlich stärker abgebaut als bei den Papierzellstoffen.

Über die Molmassen des Xyloglucans aus Baumwolllinters konnten keine Literaturangaben gefunden werden. Hayashi & Delmer (1988) publizierten einen Molmassenwert von 80 000 g/mol für Xyloglucan aus Baumwollfasern. Tokumoto *et al.* (2002) bestimmten deutlich höhere Molmassen von

400 000 bis 600 000 g/mol an Xyloglucanen in wachsenden Baumwollfasern und beschreiben einen Zusammenhang zwischen Wachstumsphase und Xyloglucanmolmassen. Des Weiteren vermuten sie einen Zusammenhang zwischen Molmasse und Extrahierbarkeit mit verschiedenen konzentrierten Kaliumhydroxidlösungen. Die in der Literatur beschriebenen Xyloglucanmolmassen lassen sich somit nicht unmittelbar miteinander vergleichen, da der Wachstumszustand der Baumwollfaser und das gewählte Extraktionsmittel von entscheidender Bedeutung sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Molmassen von den Extraktionsmitteln nachgewiesen werden. 18 %ige NaOH extrahierte ein Xyloglucan mit einer deutlich höheren Molmasse um 37 000 g/mol als 14 %ige KOH und 14 %ige NaOH mit Borsäurezusatz, die Xyloglucan mit Molmassen um 23 000 g/mol extrahierten. Mit 28 000 g/mol liegt der Wert für 10 %ige NaOH zwischen den beiden Extremen. Im Vergleich zu den von Hayashi & Delmer (1988) angegebenen 80 000 g/mol sind die Werte plausibel, da bei der Aufarbeitung von Rohlinters zu Chemiezellstoffinters ein Molmassenabbau stattfinden kann.

Die Ursachen für die Molmassenunterschiede in den einzelnen Extrakten sind schwer zu bewerten. Es könnte sich um Unterschiede in den Molekülkettenlängen handeln, die zum Beispiel durch die verstärkte Extraktion von mannosehaltigen Hemicellulosen im Falle der 18 %igen NaOH beeinflusst werden.

SEC der Zellstoffe in LiCl/DMAc

Durch die SEC-Messungen in DMSO an den verschiedenen Extrakten konnten die Molmassen der Xylane bestimmt werden (vgl. Kapitel 3.1.3). Diese Methode lässt jedoch die Frage nach den Molmassen der Glucomannane offen. Vor allem für die nadelholzstämmigen Zellstoffe war durch den hohen Glucomannananteil in den Hemicellulosen die Untersuchung der Molmassen der kompletten Hemicellulosenfraktion notwendig. Mit Hilfe der SEC in LiCl/DMAc des jeweiligen Zellstoffes als Gesamtprobe ist es möglich, mess-

technisch alle Hemicellulosen zu erfassen und die Molmassen mittels Lichtstreuendetektor zu bestimmen.

Nach Sjöholm *et al.* (1997) sind jedoch Nadelholzkraftzellstoffe wegen ihres erhöhten Lignin- und Glucomannangehaltes nur bedingt im Eluentensystem LiCl/DMAc löslich, so dass die Molmassen für entsprechende Papierzellstoffe nicht genau bestimmt werden können. Da in der vorliegenden Arbeit hochreine Chemiezellstoffe mit sehr geringen Gehalten an Lignin und Glucomannan untersucht wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass die von Sjöholm *et al.* (1997) gemachten Aussagen nicht relevant für die vorliegende Arbeit sind. Jüngere Veröffentlichungen unterstützen diese Annahme. Sie haben gezeigt, dass sich Chemiezellstoffe gut in LiCl/DMAc lösen lassen (Schult *et al.*, 2002; Matsumoto *et al.*, 2002).

Neben den nichtcellulosischen Bestandteilen, wie Hemicellulosen und Lignin, ist die Art und Weise der Probenauflösung in LiCl/DMAc für den Lösungszustand der Cellulose von großer Bedeutung. Die Details zur angewendeten Probenvorbereitung sind in Kapitel 4.7.2 beschrieben.

Durch die Verwendung eines Lichtstreuendetektors konnten die Molmassenverteilungen der Zellstoffe bestimmt werden, ohne eine externe Kalibrierung des SEC-Systems mit Polymerstandards, wie z. B. Pullulan, durchführen zu müssen.

Abbildung 3.8 zeigt beispielhaft für den Nadelholzsulfitzellstoff 3 das Konzentrationssignal des RI-Detektors mit der auf der MALLS-Messung basierenden Originaldaten. Diese Kalibrierdaten zeigen, wie hoch die Molmasse der Cellulose bei dem jeweiligen Elutionsvolumen in dem benutzten SEC-System ist. Die Hemicellulosenfraktion ist als auslaufende Flanke im RI-Signal zu erkennen (Pfeil Nr. 1). In diesem Bereich der Probe knickt die Kurve der Messdaten deutlich ab und die Streuung der Einzelwerte nimmt zu (Pfeil Nr. 2). Nach diesem Kurvenverlauf müssten bei Elutionsvolumina größer 24 ml die Molmassen der Moleküle wieder steigen. Das würde jedoch der größenausschlusschromatographischen Trennung der unverzweigten Cellulose- und Hemicellulosenmoleküle widersprechen. Grund für den Anstieg der Molmassendaten sind die zunehmenden Ungenauigkeiten bei der Berechnung der Molmassen in diesem Bereich, verursacht durch das schwache RI-

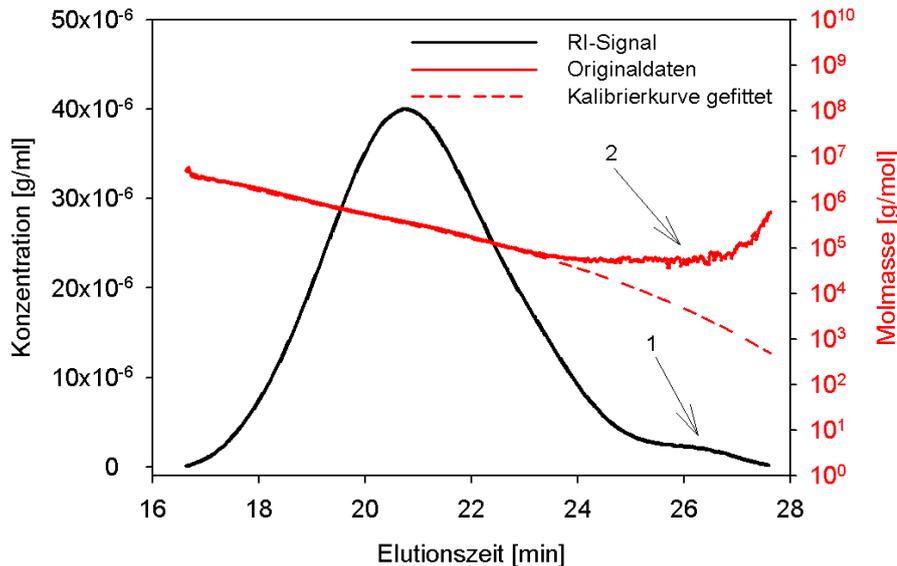


Abbildung 3.8: Konzentrationssignal (RI) und Kalibrierkurven des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 in der LiCl/DMAc-SEC

Signal und die geringe Lichtstreuintensität kleiner Moleküle. Des Weiteren kann der Unterschied des Brechungsindexinkrementes dn/dc zwischen den Hemicellulosen und Cellulose eine Rolle spielen, denn dieser Wert ist Grundlage für eine exakte Molmassenbestimmung mittels Lichtstreuung (Wyatt, 1993). Der beschriebene Kurvenverlauf aus Abbildung 3.8 ist prinzipiell bei allen sechs Chemiezellstoffen zu beobachten.

Um zu belegen, dass die SEC-Messungen geeignet sind, vertrauenswürdige Molmassen für die Zellstoffe zu bestimmen, wurden zum Vergleich die Grenzviskositäten (GVZ) der Zellstoffe in Cuen bestimmt. Die Umrechnung der GVZ in einen entsprechenden DP-Wert der Cellulose muss nach der SCAN-Norm CM 15:99 mit der Angabe der verwendeten Formel einhergehen, wobei nicht spezifiziert wird, welcher von den in der Literatur beschriebenen Ansätzen verwendet werden sollte. Vorgeschlagen werden die Arbeiten von Marx-Figini (1978); Immergut *et al.* (1953); Gruber & Gruber (1981) sowie von Evans & Wallis (1989). Lange Jahre war die Arbeit von Marx-Figini

Tabelle 3.9: Cuen-Viskositäten η der Ausgangszellstoffe und die daraus errechneten DP_w -Werte sowie die DP_w -Werte auf Basis der SEC/MALLS in LiCl/DMAc

Zellstoff	η [ml/g]	Cuen- DP_w ^a	Cuen- DP_w ^b	SEC- DP_w
Laubholz Sulfit	659	1730	2365	2179
Laubholz VH-Sulfat	703	1884	2541	2231
Nadelholz Sulfit 1	782	2167	2860	2825
Nadelholz Sulfit 2	891	2573	3306	3249
Nadelholz Sulfit 3	826	2329	3039	2836
Baumwollinters	1178	3715	4509	4128

^anach Marx-Figini (1978)

^bnach Evans & Wallis (1989)

(1978) Grundlage für die DP-Berechnungen nach der SCAN-Norm. Demnach wurde für DP-Werte größer 950 die Gleichung 3.2 verwendet.

$$[\eta] = 2,28 \times DP_w^{0,76} \quad (3.2)$$

Saake *et al.* (2007) haben jedoch gezeigt, dass über die Gleichung 3.3 auf der Basis von Evans & Wallis (1989) die DP_w -Werte von Cellulose besser mit den Werten aus SEC/MALLS-Messung in LiCl/DMAc übereinstimmen als mit der Gleichung 3.2 von Marx-Figini (1978).

$$[\eta] = 0,606 \times DP_w^{0,9} \quad (3.3)$$

In Tabelle 3.9 sind die GVZ der Zellstoffe und die sich daraus ergebenden durchschnittlichen Polymerisationsgrade nach Marx-Figini (1978) und Evans & Wallis (1989) sowie die Polymerisationsgrade aus den SEC/MALLS-Messungen gegenübergestellt. Ebenso wie bei Saake *et al.* (2007) sind die nach Marx-Figini (1978) errechneten DP-Werte deutlich kleiner als die SEC-basierten Werte, während die nach Evans & Wallis (1989) berechneten DP-Werte weitestgehend den SEC-DP-Werten entsprechen. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die verwendete SEC-Methode bei den untersuchten Chemiezellstoffen prinzipiell für die Molmassenbestimmung geeignet ist.

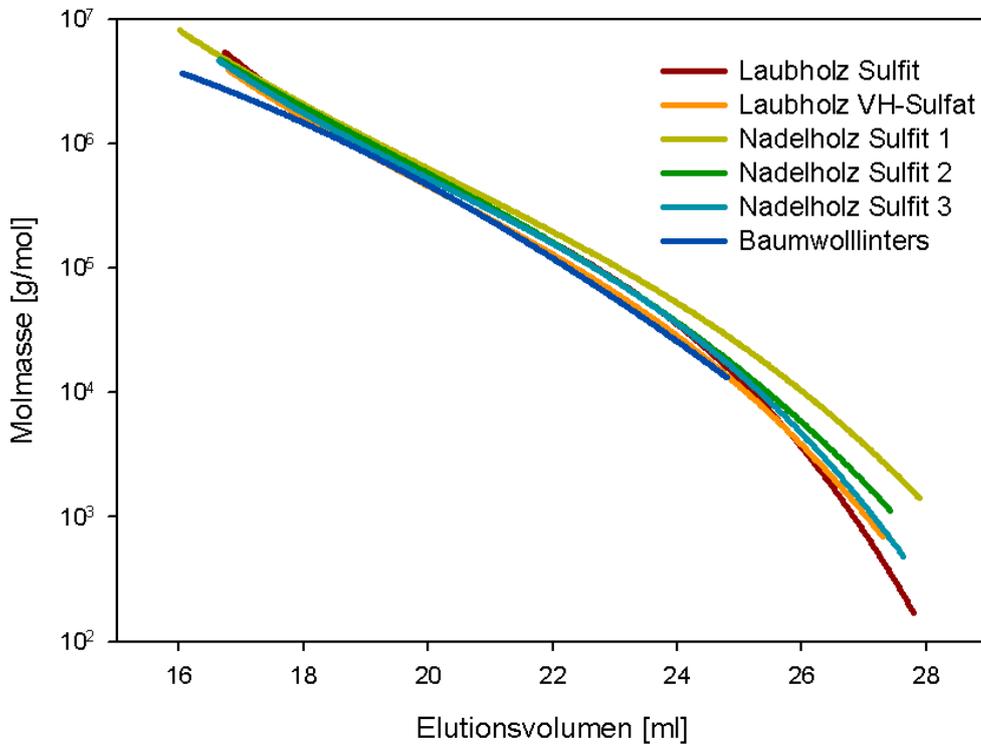


Abbildung 3.9: Angepasste Molmassenkalibrierfunktionen für die SEC der untersuchten Chemiezellstoffe in LiCl/DMAc

Um die Hemicellulosenmolmassen aus den SEC-Messungen der Zellstoffe möglichst genau bestimmen zu können war es notwendig, Kalibrierfunktionen anzupassen, die nur im Bereich des Hauptpeaks auf den originalen Lichtstreu-daten basierten und die in den Bereich der Hemicellulosenflanken interpoliert wurden. Über den Hauptpeak wurde die entsprechende Kalibrierfunktion an die Originaldaten mit einem Polynom dritten Grades gefittet. Entsprechend dieser Methode wurde für jede Zellstoffprobe eine Kalibrierfunktion erstellt, mit der die Hemicellulosenmolmassen der jeweiligen Probe errechnet werden konnten (vgl. Abschnitt 4.7.2).

In Abbildung 3.9 sind die angepassten Kalibrierfunktionen für die sechs untersuchten Zellstoffe aufgezeichnet. Unter idealen Bedingungen mit perfektem Lösungszustand der Cellulose, wechselwirkungsfreier SEC-Trennung

und fehlerfreier Lichtstreuung müssten alle sechs Kalibrierfunktionen identisch sein. Die Unterschiede in den Kalibrierkurven weisen jedoch darauf hin, dass auch Störungen der Messungen auftreten. Bikova & Treimanis (2002) machen in diesem Zusammenhang auf mögliche Elektrolyteffekte im Eluentensystem LiCl/DMAc aufmerksam. Obwohl Cellulose im Allgemeinen als ladungsfreies Molekül angesehen wird, gibt es in Chemiezellstoffen Carboxylgruppen die durch die Zellstoffkochung und Zellstoffbleiche entstehen (Potthast *et al.*, 2006). Diese Funktionalität könnte nach Bikova & Treimanis (2002) im Zusammenspiel mit Wasserspuren und der hohen Elektrolytkonzentration im LiCl/DMAc sekundäre Trennungseffekte verursachen, die zu einer nichtidealen, für jede Probe spezifischen SEC-Trennung führen.

Das Auseinanderlaufen der Kalibrierkurven ab Elutionsvolumina größer 25 ml zeigt, dass sich die erwähnten sekundären Trennungseffekte besonders stark auf die errechneten Molmassen im Hemicellulosenbereich auswirken. Der angepassten Kalibrierung des SEC-Systems kommt somit große Bedeutung für die Bestimmung der Hemicellulosenmolmassen zu. Im Bereich der Cellulosehauptpeaks liegen die Kurven deutlich dichter beieinander, so dass Unterschiede dort zwar auch vorhanden, aber nicht so gravierend sind.

Die Auswertungen der Hemicellulosenflanken der sechs Zellstoffproben auf Basis der individuellen Kalibrierfunktionen sind in Tabelle 3.10 zu finden. Dabei wurden die Integrationsgrenzen zwischen Cellulosehauptpeak und niedermolekularer Flanke nach der jeweiligen Peakform festgelegt. Die entsprechenden Elutionsvolumina dieser Schnittgrenzen sind im Experimentellen Teil - Material und Methoden unter Abschnitt 4.7.2 aufgeführt. In Tabelle 3.10 sind zum Vergleich mit den Molmassen der Hemicellulosenflanken auch die Xylanmolmassen aus den SEC-Messungen der 14% KOH-Extrakte in DMSO/Wasser/LiBr aufgeführt.

Zwischen den Hemicellulosenmolmassen aus der Zellstoff-SEC in LiCl/DMAc und den Werten für die Xylane aus der DMSO-SEC (vgl. Tabelle 3.8) gibt es sichtbare Unterschiede. Bei allen sechs Zellstoffen sind die Molmassenwerte aus der Zellstoff-SEC in LiCl/DMAc deutlich größer als die Molmassenwerte der extrahierten Xylane. Ähnliche Ergebnisse fanden auch Saake *et al.* (2007). Die Autoren vermuten die Beeinflussung der Messwerte

Tabelle 3.10: Gesamthemicellulosenmolmassen im Vergleich zu den Xylanmolmassen der 14 % KOH-Extrakte

Zellstoff	Hemicellulosenmolmasse aus der Zellstoff-SEC [g/mol]	Xylanmolmasse aus der Xylan-SEC [g/mol]
Laubholz Sulfit	5600	3700
Laubholz VH-Sulfat	10 090	5640
Nadelholz Sulfit 1	11 230	4500
Nadelholz Sulfit 2	10 460	4980
Nadelholz Sulfit 3	12 130	4970
Baumwollinters	38 150	22 500

durch die Überlappung von niedermolekularer Cellulose mit den Hemicellulosen bei der SEC-Trennung. Sie diskutieren jedoch nicht den möglichen Einfluss des Glucomannans auf die Messungen.

Wie zu den Ausführungen der DMSO-SEC diskutiert wurde, lösen sich geringe Mengen niedermolekularen Glucomannans und niedermolekularer Cellulose im DMSO-SEC-Eluent und verursachen damit einen leichten Anstieg der ermittelten „Xylanmolmassen“. In der Zellstoff-SEC sollte im Gegensatz zu der DMSO-SEC die gesamte Menge an Glucomannan messtechnisch erfasst werden. Das führt offensichtlich zu einem noch ausgeprägteren Anstieg der Hemicellulosenmolmasse. Für die beiden Laubholz Zellstoffe ist diese Erhöhung auf 5600 bzw. 10 090 g/mol relativ betrachtet moderat. Auf Basis der Xylanmolmassen beträgt der Anstieg 51 % und 79 %. Für die Nadelholzsulfitzellstoffe 1, 2 und 3 sind die Gesamthemicellulosenmolmassen mit 150 %, 110 % und 140 % weitaus größer als die Xylanmolmassen.

Mit den Messungen der Zellstoffe in LiCl/DMAc konnte im Vergleich zur SEC der Xylane in DMSO gezeigt werden, dass die Gesamthemicellulosenmolmassen größer sind als die reinen Xylanmolmassen. Diese Differenz könnte auf größeren Glucomannanmolmassen im Vergleich zu den Xylanmolmassen basieren. Auch Sears *et al.* (1978) kamen für Glucomannan aus zwei Nadelholzvorhydrolysesulfatzellstoffen zu ähnlichen Ergebnissen, wobei die ermittelten DP-Werte von 50 und 43 etwas kleineren Molmassen von 8100 und 6966 g/mol entsprechen.

Unter Beachtung der Tatsache, dass die Nadelholzzellstoffe weitaus mehr Glucomannan enthalten als die Laubholzzellstoffe, wird der hier vermutete Einfluss höherer Glucomannanmolmassen auf die Gesamthemicellulosenmolmassen noch deutlicher. Auch der Vergleich zwischen dem Laubholz-VH-Sulfatzellstoff und dem Laubholzsulfitzellstoff steht in Übereinstimmung mit diesen Überlegungen. Nach den Ausführungen in Kapitel 3.1.4 enthält der VH-Sulfatzellstoff Anteile von Nadelholz und hat damit auch einen höheren Glucomannananteil, der über die Kohlenhydratanalytik nachgewiesen wurde (vgl. Tabelle 3.2). Durch den höheren Glucomannananteil zeigt der VH-Sulfatzellstoff auch einen etwas ausgeprägteren Molmassenanstieg vom Xylan zu den Gesamthemicellulosenmolmassen.

In diesem Zusammenhang sind allerdings auch die von Saake *et al.* (2007) erwähnten Anteile von niedermolekularer Cellulose zu beachten, die zusammen mit den Hemicellulosen bei der SEC-Trennung eluieren und ebenfalls einen Anstieg der bestimmten Molmasse zur Folge haben. Dieser Einfluss ist höchstwahrscheinlich der Grund für die erwähnte Differenz zu den von Sears *et al.* (1978) publizierten Daten. Es kann sicherlich davon ausgegangen werden, dass die in Tabelle 3.10 aufgeführten Hemicellulosenmolmassen durch den niedermolekularen Celluloseanteil etwas größer dargestellt sind als die tatsächlich in den Zellstoffen vorhandenen.

Die in der Zellstoff-SEC bestimmte Molmasse des Xyloglucans der Baumwollintersprobe stimmt gut mit dem Wert des direkt gemessenen 18 %igen NaOH-Extraktes überein (vgl. Tabelle 3.8). Die Übereinstimmung der Molmassenwerte lässt den Schluss zu, dass das Xyloglucan der untersuchten Baumwollinters ein Molmassengewichtsmittel von 37 000 bis 38 000 g/mol aufweist, und dass mit 18 %iger NaOH Xyloglucan mit repräsentativer Molmassenverteilung extrahiert wird. Die anderen alkalischen Lösungen extrahieren dagegen Xyloglucan mit geringeren Molmassen.

Zusammenfassend kann zur Molmassenbestimmung der Hemicellulosen mittels Zellstoff-SEC festgehalten werden, dass durch die Direktlösung der Zellstoffe in LiCl/DMAc und die Trennung mittels Größenausschlusschromatographie die Molmassen der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen mit Hilfe von MALLS-Messungen bestimmt werden konnten. Entscheidend für eine ge-

naue Auswertung der Molmassen ist die Fitfunktion, die aufgrund sekundärer Trennungseffekte für die jeweilige Zellstoffprobe spezifisch ist. Eine exakte Unterscheidung zwischen dem Einfluss der vermuteten höheren Glucomannmolmassen und dem Einfluss der niedermolekularen Cellulose ist mit dieser Methode nicht möglich. Trotz aller Sorgfalt bei der Auswertung der Chromatogramme kommt es höchstwahrscheinlich zu einer leichten Überschätzung der Hemicellulosenmolmassen, die darin begründet ist, dass niedermolekulare Celluloseanteile mit den Hemicellulosen in der SEC koeluieren.

3.1.4 Substituenten der Hemicellulosen in Chemiezellstoffen

Der chemische Aufbau der Hemicellulosen in Laub- und Nadelholz wurde von Timell (1967) zusammenfassend dargestellt. Bis heute hat sich dieser Kenntnisstand nicht wesentlich verändert. Danach enthalten Nadelhölzer O-Acetylgalaktoglucomannane sowie Arabino-4-O-Methylglucuronoxylane und Laubhölzer O-Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylane und Glucomannane. Demnach treten neben den Monosacchariden Xylose, Mannose und Glucose auch Arabinose und Galaktose sowie 4-O-Methylglucuronsäure als Substituenten der Hauptketten auf. Neuere Untersuchungen von Shatalov *et al.* (1999), Evtuguin *et al.* (2003) und Pinto *et al.* (2005) haben gezeigt, dass Galaktose auch im Xylan von bestimmten Eukalyptusarten vorkommt. Dieser Substituent ist über 4-O-Methylglucuronsäure an das Xylan gebunden. Des Weiteren wurde in der jüngeren Vergangenheit gezeigt, dass die 4-O-Methylglucuronsäuren im Xylan und die Mannosen im Glucomannan bestimmter Laubhölzer acetyliert sein können (Teleman *et al.*, 2002, 2003).

Die nichtcellulosischen Polysaccharide in Baumwolllinters sind vor allem Xyloglucane mit Glucose in der Hauptkette und Xylose, Galaktose und Fucose in den Nebenketten (Hayashi & Delmer, 1988). Ebenso sind noch Arabinose, Rhamnose und Mannose als weitere neutrale Monosaccharide der Hemicellulosen vorhanden (Huwyler *et al.*, 1978).

Durch den Holzaufschluss mittels Sulfit- oder Sulfatprozesses werden die Hemicellulosen chemisch verändert. Zusätzlich zu deren Molmassenabbau

und auftretenden Oxidationsreaktionen werden Substituenten abgespalten oder demethoxyliert. Hamilton & Thompson (1960) haben diese auftretenden Veränderungen an den Hemicellulosen im Sulfit- und im Vorhydrolysesulfatprozess beschrieben. Nach alkalischen Zellstoffkochungen sind demnach die Methylglucuronsäuregruppen vom Laubholz- und Nadelholzxylan nicht mehr nachweisbar. Was Hamilton & Thompson (1960) zum damaligen Zeitpunkt noch nicht beschrieben haben, ist die Umwandlung der Methylglucuronsäure zu Hexenuronsäure unter alkalischen Kochbedingungen. Die Bildung von Hexenuronsäure wurde zwar von Clayton (1963) vermutet, aber erst von Teleman *et al.* (1995) in Kraftzellstoffen und im gelösten Xylan nachgewiesen. Im sauren Sulfitprozess werden Methylglucuronsäuregruppen relativ schwer abgespalten und sind deshalb in Sulfitzellstoffen nachweisbar. Die Arabinoseseitengruppen des Nadelholzxyllans und die Galaktoseseitengruppen des Galaktoglucomannans werden unter sauren Bedingungen dagegen leicht hydrolytisch abgespalten, sind jedoch im Alkalischen relativ stabil.

Die außerordentliche Bedeutung der Hemicellulosensubstituenten für die Lösungseigenschaften der Hemicellulosenacetate wurde schon von Gardner & Chang (1974) beschrieben. Sie konnten zeigen, dass durch verbleibende Substituenten an den Hemicellulosen deren Kristallinität herabgesetzt wird und sich somit ihre Acetylierbarkeit erhöht.

Bei den Untersuchungen der Kohlenhydratzusammensetzung der extrahierten Hemicellulosen wurde besonderes Augenmerk auf die Glucuronsäuresubstituenten gerichtet. Mögliche Acetylgruppengehalte der Hemicellulosen wurden nicht bestimmt. Da Acetylgruppen im Sauren, aber vor allem im Basischen leicht abgespalten werden, kann man davon ausgehen, dass nach der Zellstoffkochung und der anschließenden Bleiche keine Acetylgruppensubstituenten an den Hemicellulosen mehr vorhanden sind. Ungeachtet dieser Tatsache werden bei der CA-Herstellung ohnehin fast alle freien Hydroxylgruppen acetyliert, so dass eine Unterscheidung zwischen nativen und eingeführten Acetylgruppen bei den Celluloseacetaten im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Untersuchungen zum 4-O-Methylglucuronsäuresubstituent

An ausgewählten alkalischen Extrakten der Zellstoffe wurde 4-O-MeGlcA mittels saurer Hydrolyse-HPAEC, mittels Methanolyse-GC und direkt mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Die Anwendung der drei genannten Methoden stellt die Interpretation der Ergebnisse auf eine breitere Basis. Die Notwendigkeit dafür ergibt sich aus den Nachteilen jeder Methode. So wird durch die saure Hydrolyse der Hemicellulosen zwar eine komplette Spaltung der Polysaccharide erreicht, aber der teilweise Abbau des 4-O-MeGlcA-Substituenten durch Decarboxylierung führt zu einer Unterschätzung seines Gehaltes im Xylan (Puls, 1993). Die schonenderen Methanolysebedingungen haben zum Nachteil, dass unter Umständen nicht alle 4-O-MeGlcA-Substituenten freigesetzt werden (Bertaud *et al.*, 2002). Für die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen wurde das Xylan in 1%iger NaOD-Lösung gelöst (Rußler, 2002; Saake *et al.*, 2003). Bei dieser Methode der Bestimmung werden demnach nur die Xylananteile gemessen, die sich tatsächlich in Lösung befinden.

In einer Übersichtsarbeit vergleichen Willför *et al.* (2009) verschiedene Analysemethoden zur Monosaccharidbestimmung an Lignocellulosen, wobei NMR-Messungen nicht berücksichtigt wurden. Nach der zitierten Arbeit eignet sich die Methanolyse-GC am besten zur Charakterisierung der 4-O-MeGlcA-Gehalte.

In dieser Arbeit wurde für den Gehalt der 4-O-MeGlcA im Xylan die Angabe „mol%“ verwendet, wobei es sich dabei um die Anzahl von 4-O-MeGlcA-Gruppen bezogen auf 100 Xylosemoleküle handelt. Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen sind in Tabelle 3.11 dargestellt.

Wie man erkennen kann, konnte im Xylan des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes mit keiner der angewendeten Methoden 4-O-MeGlcA nachgewiesen werden. Wilson & Tabke (1974) konnten ebenfalls keine 4-O-MeGlcA in Vorhydrolysesulfatzellstoffen für die Celluloseacetatproduktion finden. Gardner & Chang (1974) geben dagegen einen Wert von rund 3 mol% für einen hochreinen Laubholzkraftzellstoff an. Dieser Wert ist jedoch sehr hoch und steht nicht im Einklang mit anderen Untersuchungen (Clayton, 1963; Thompson *et al.*, 1963; Hamilton, 1962). Selbst in einem konventionellen Kraftzell-

Tabelle 3.11: 4-O-MeGlcA-Gehalte [mol%] der aus den Chemiezellstoffen extrahierten Xylane

Methode	Extraktionsmittel	Laubholz Sulfit	Laubholz VH-Sulfat	Nadelholz Sulfit 1	Nadelholz Sulfit 2	Nadelholz Sulfit 3	Baumwollinters
Hydrolyse-HPAEC	NaOH 10 %	1,4	0	3,3	2,4	2,7	1,2
	NaOH 18 %	1,4	0	3,1	2,5	2,6	n. b.
	NaOH 14 % ^a	1,4	0	3,6	2,3	3,0	(1,3)
	KOH 14 %	1,4	0	3,1	2,4	2,4	n. b.
Methanolyse-GC	NaOH 18 %	5,9	0	10,4	9,5	9,1	0
¹ H-NMR	NaOH 10 %	6,4	0	12	10,3	11,6	n. b.
	KOH 14 %	6,4	0	12,2	11,2	12	n. b.

^aBorsäurezusatz 1 molar

stoff wurden mit moderner Analysetechnik deutlich geringere Werte an 4-O-MeGlcA gefunden (Willför *et al.*, 2009).

Dass in VH-Sulfatzellstoffen 4-O-MeGlcA-Gruppen nicht vorhanden sind bzw. unter der Nachweisgrenze liegen, kann auf die Bedingungen bei der Zellstoffherstellung zurückgeführt werden. Bei der Herstellung von VH-Sulfatzellstoffen wird durch den Vorhydrolyseschritt der Hauptanteil des Xylans abgebaut und in der Folge gelöst Sixta (2006c). Bei der anschließenden Kraftkochung kommt es zu Spaltungen zwischen der Pyranosyluronsäure und der Xylankette, da diese Bindung bei alkalischer Hydrolyse anfälliger ist als Glycosylbindungen (Sjöström, 1993a). Am Xylan verbleibende 4-O-MeGlcA-Substituenten werden durch die Abspaltung der 4-O-Methoxylgruppe in Hexenuronsäure umgewandelt (Clayton, 1963), welche dann bei sauren pH-Werten, wie sie in der Zellstoffbleiche auftreten, abgebaut wird (Teleman *et al.*, 1996).

Für die Baumwollinters konnten aufgrund der geringen verfügbaren Extraktmengen keine NMR-Messungen durchgeführt werden. Die HPAEC-Un-

tersuchung am Hydrolysat des 10 % NaOH-Extraktes ergab einen Gehalt von 1,2 mol% 4-O-MeGlcA im Xylan, während mittels Methanolyse-GC keine 4-O-MeGlcA nachgewiesen werden konnte. In der Literatur ist kein direkter Nachweis von 4-O-MeGlcA in Baumwolllinters beschrieben. Einzig Fleury *et al.* (1994) geben einen Uronsäureanteil in Mikrogelen von CDA aus Linters an. Die von den Autoren angewendete Bestimmungsmethode nach Blumenkrantz & Asboe-Hansen (1973) ist jedoch nicht spezifisch für 4-O-MeGlcA. Sie kann für diverse Uronsäuren, wie sie z. B. in den Pektinen von Baumwollfasern vorkommen, angewendet werden.

Für die Sulfitzellstoffe wurde mit allen angewendeten Methoden 4-O-MeGlcA im Xylan nachgewiesen. Unabhängig vom verwendeten Extraktionsmittel weisen diese Xylane für die jeweilige Untersuchungsmethode nahezu identische 4-O-MeGlcA-Werte auf.

Unterschiede sind bei allen untersuchten Extrakten zwischen den Nadelholzsulfitzellstoffen und dem Laubholzsulfitzellstoff zu sehen. Die Xylane der drei Nadelholzzellstoffe haben höhere 4-O-MeGlcA-Gehalte. Dieser Unterschied ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen 4-O-MeGlcA-Gehalte der Holzrohstoffe zurückzuführen. So weist das O-Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylan der Laubhölzer einen Anteil von rund 10 mol% auf, wohingegen die Nadelholzxylane durchschnittlich einen doppelt so hohen 4-O-MeGlcA-Gehalt haben, der um 20 mol% liegt (Sjöström, 1993b). Auch bei Papierzellstoffen, hergestellt nach dem Magnesiumsulfitverfahren, wurde dieser Unterschied nachgewiesen. So bestimmten Jacobs & Dahlman (2001) den Anteil 4-O-MeGlcA am Xylan im DMSO-Extrakt aus Laubholzzellstoff und in Nadelholzzellstoff zu 2,2 mol% bzw. 4,5 mol%.

Offensichtlich bleibt dieser relative Unterschied auch bei der Chemiezellstoffherstellung mittels Sulfitverfahren erhalten. Die Messungen zeigen, dass der 4-O-MeGlcA-Gehalt im Xylan der nadelholzstämmigen Zellstoffe ebenfalls rund doppelt so hoch ist wie der Gehalt im Laubholzsulfitzellstoff.

Zwischen den Xylanen aus den drei Nadelholzsulfitzellstoffen gibt es hinsichtlich der 4-O-MeGlcA nur geringfügige Unterschiede von circa 2 mol%. Diese Unterschiede können durch den Rohstoff Holz bedingt sein oder von Variabilitäten im Herstellungsprozess herrühren. So stellten z. B. Banerjee &

Timell (1960) bei *Pinus strobus* 14 mol% 4-O-MeGlcA fest, wohingegen Zinbo & Timell (1967) für *Picea abies* 17 mol% bestimmten. Da keine Informationen zu den Ausgangsholzarten der einzelnen Zellstoffe vorliegen, können diesbezüglich keine vertiefenden Aussagen gemacht werden.

Der Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden zeigt, dass mit den NMR-Messungen die höchsten Gehalte an 4-O-MeGlcA bestimmt werden. Die Ergebnisse der Methanolyse-GC liegen etwas darunter. Die HPAEC-Messungen ergeben deutlich geringe 4-O-MeGlcA-Gehalte, da durch die saure Hydrolyse der Xylane ein Teil der 4-O-MeGlcA zerstört wird (Puls, 1993). Die mittels NMR-Technik oder Methanolyse-GC bestimmten 4-O-MeGlcA-Gehalte von 10-12 mol% für nadelholzstämmige und rund 6 mol% für das laubholzstämmige Xylan aus Chemiezellstoffen entsprechen rund der Hälfte der ursprünglichen Werte im Holz und erscheinen relativ hoch. Aber schon in früheren Arbeiten wurden bis zu 50 % der ursprünglichen 4-O-MeGlcA-Werte auch in intensiv gekochten Sulfitzellstoffen gefunden (Rydholm, 1965c; Öhrn & Croon, 1960). Wilson & Tabke (1974) fanden sogar einen Wert von über 16 mol% im Xylan eines Sulfitchemiezellstoffes aus Southern Pine. Gardner & Chang (1974) fanden ähnlich hohe Werte im Xylan eines Sulfitchemiezellstoffes aus Nadelholz. Wie bei der Diskussion der Ergebnisse zum VH-Sulfatzellstoff schon erwähnt, sind diese beiden Arbeiten bezüglich der publizierten 4-O-MeGlcA-Werte kritisch zu bewerten, da die Gehalte außergewöhnlich hoch sind und den Werten für Xylan aus Holz sehr nahe kommen. Außerdem machen die Autoren zu den angewendeten Analysemethoden keine Aussagen, so dass es nicht möglich ist, die Werte eingehender zu diskutieren.

Auch Christov *et al.* (2000) fanden im Xylan von ungebleichtem Sulfitchemiezellstoff aus Eukalyptus über 7 mol% 4-O-MeGlcA, was bezogen auf 10-12 mol% im Eukalyptusholz (Pinto *et al.*, 2005; Evtuguin *et al.*, 2003) sogar mehr als die Hälfte des Gehaltes im Rohstoff ist.

Durch die heterogene Verteilung der 4-O-MeGlcA innerhalb der Xylanketten der Laubhölzer (Jacobs *et al.*, 2001), wäre es denkbar, dass höhersubstituierte Fragmente der während der Zellstoffherstellung abgebauten Xylane bei den NMR-Messungen des Laubholzsulfitxylans bevorzugt gelöst werden, bzw. dass unsubstituierte Anteile durch höhere Kristallinität nicht in der Me-

thanolyse gespalten werden. Damit käme es zu einer Überschätzung des Substituentenanteils. Diese Erklärung sollte jedoch für Nadelholzxytan nicht zutreffen, da dort die 4-O-MeGlcA-Substituenten gleichmäßig über die Xylankette verteilt vorliegen, wie Jacobs *et al.* (2001) mittels MALDI Massenspektrometrie nachgewiesen haben. Für die Einschätzung des durchschnittlichen Substitutionsgrades ist es deshalb wichtig, dass die gesamte Xylanfraktion bei der Analyse erfasst wird. Die Vollständigkeit der Xylanspaltung durch die Methanolyse wurde mittels Vergleich der Xyloseausbeute in der Methanolyse und der schwefelsauren Hydrolyse für die untersuchten Extrakte überprüft. Die Xyloseausbeuten lagen dicht beieinander. Folglich entsprechen die mittels Methanolyse-GC ermittelten Substitutionsgrade den Durchschnittswerten für die untersuchten Xylane.

Untersuchungen der neutralen Monosaccharidsubstituenten

Die Untersuchungen zu den neutralen Monosaccharidseitengruppen in den Hemicellulosen wurden mit Hilfe der sauren Hydrolyse und anschließender HPAEC durchgeführt. Zusätzlich wurden NMR-Spektren der Xylane in die Auswertung mit einbezogen. Für die Hemicellulosen der Nadelholz Zellstoffe wurde überprüft, ob noch Arabinose- und Galaktoseseitengruppen am Arabinosyl-4-O-Methylglucuronoxylan bzw. O-Acetylgalaktoglucomanan vorhanden sind. Bei den Hemicellulosen der laubholzstämmigen Zellstoffe konnte, wie oben schon erwähnt wurde, einzig Galaktose in Verbindung mit 4-O-MeGlcA im Xylan von bestimmten Eukalyptusarten erwartet werden (Pinto *et al.*, 2005).

Arabinose konnte in keinem Xylan der Nadelholz Zellstoffe nachgewiesen werden. Die Labilität der furanosidischen Bindung der Arabinoseseitengruppen unter den sauren Bedingungen des Sulfitprozesses führt dazu, dass Arabinose sehr früh im Kochprozess vom Xylan abgespalten wird und somit praktisch vollständig entfernt ist (Annergren & Rydholm, 1959; Sjöström, 1993c).

Galaktose wurde ebenfalls in keinem der alkalischen Extrakte der Nadelholz Zellstoffe gefunden. Denn ähnlich wie beim Arabinosesubstituenten des

Xylans wird auch die Bindung der Galaktoseseitengruppe zum Glucomannan im sauren Sulfitprozess komplett hydrolysiert (Sjöström, 1993c). Obwohl mit den angewendeten Methoden weder Arabinose noch Galaktose nachgewiesen werden konnten, zeigen die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Prozesswässer aus Kapitel 3.3.2, dass noch geringe Mengen dieser Substituenten in den Hemicellulosen vorhanden sein müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Galaktose in geringen Mengen in den Extrakten des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes gefunden (siehe Tabelle 3.12). Allerdings kann es sich dabei nicht um den von Shatalov *et al.* (1999) beschriebenen 2-O- α -D-Galaktopyranosylsubstituenten an der 4-O-Methylglucuronsäure des Xylans bestimmter Eukalyptusarten handeln, da keine 4-O-MeGlcA-Substituenten nachweisbar waren. In Laubhölzern kommt Galaktose als Bestandteil verschiedener Galaktane insbesondere im Zugholz vor (Fengel & Wegener, 1984c). Auch die von Shatalov *et al.* (1999) entdeckte Galaktosegruppe im Eukalyptusxyylan wird auf Galaktan zurückgeführt, das Bindungen über die 4-O-Methylglucuronsäure zum Xylan aufweist (Evtuguin *et al.*, 2003). In der Literatur gibt es keine weiteren Hinweise, dass Galaktose in Hemicellulosen von Laubholzcellulosen vorkommt. Das Vorhandensein von Galaktanresten ist in diesem Zusammenhang schwer vorstellbar, da dieses Polysaccharid vor allem in der Mittellamelle und Primärwand vorkommt und sich selbst in Wasser leicht löst (Timell, 1967). Damit sollte es unter den scharfen Koch- und Extraktionsbedingungen der Chemiezellstoffherstellung vollständig entfernt sein.

Eventuell ist die detektierte Galaktose auf ein nadelholzstämmiges Galaktoglucomannan zurückzuführen. Das bedeutet, dass es sich beim Rohstoff für den VH-Sulfatzellstoff nicht um reines Laubholz handelt, sondern um einen Laubholz-Nadelholzmix. Die Verhältnisse zwischen Mannose und Galaktose sowie die Anteile dieser Monosaccharide am jeweiligen Extrakt des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes sind in Tabelle 3.12 aufgelistet. Zwischen den einzelnen Extrakten gab es große Unterschiede. Im Falle des KOH-Extraktes war das Verhältnis zwischen Galaktose und Mannose deutlich größer als in den NaOH-Extrakten. Dieser Sachverhalt deutet auf das Vorhandensein von zwei unterschiedlich stark substituierten Fraktionen hin. Das Lösungsver-

Tabelle 3.12: Galaktose- und Mannosegehalte in den alkalischen Extrakten des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes

Extrakt	Galaktose [%]	Mannose [%]	Verhältnis
NaOH 18 %	0,3	18,2	1:61
NaOH 14 % ^a	0,4	24	1:60
KOH 14 %	0,3	1,7	1:6

^amit 1 molarem Borsäurezusatz

halten der Fraktionen steht in Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. Die KOH hat eine geringe Extraktionskraft für Glucomannan (Hamilton & Quimby, 1957; Timell, 1961), während hochsubstituiertes Galaktoglucomannan mit KOH extrahiert werden kann (Schwarz & Timell, 1963).

Das Galaktoglucomannan mit dem Verhältnis Galaktose zu Mannose von 1:6 (vgl. Tabelle 3.12) stammt offensichtlich aus der Nadelholzfraktion des Zellstoffes mit Anteilen von galaktosereichem Galaktoglucomannan, welches natürlicherweise ein Galaktose-Mannoseverhältnis von 1:3 aufweist (Sjöström, 1993d). Durch die Zellstoffherstellung wurde demnach rund die Hälfte der Galaktoseseitengruppen abgespalten. Die niedrigsubstituierte Fraktion, mit dem errechneten Verhältnis von 1:60, setzt sich aus dem galaktosefreien Glucomannan des Laubholzanteils und aus dem gesamten Galaktoglucomannan des Nadelholzanteils zusammen. Eine detailliertere Unterscheidung war auf der Basis der durchgeführten Analysen nicht möglich.

Monosaccharidsubstituenten der Baumwollinters

Für die Hemicellulosen des Baumwollinters war die Bestimmung der neutralen Monosaccharide von großer Bedeutung, da in diesem Fall eine Vielzahl von verschiedenen Zuckern quantifiziert werden mussten. Dazu gehörten Xylose, Fucose, Galaktose als Substituenten der β -1-4-Glucanketten im Xyloglucan (Hayashi & Delmer, 1988) sowie Mannose und Arabinose als Bestandteil

von nicht weiter spezifizierten hemicellulosischen Polysacchariden (Tokumoto *et al.*, 2002; Huwyler *et al.*, 1978).

Für die untersuchten alkalischen Extrakte sind die ermittelten Verhältnisse zwischen den Monosaccharidsubstituenten in Tabelle 3.13 aufgelistet. Als Basis wurden 100 Xylosemoleküle gewählt, obwohl Glucose der Grundbaustein der Xyloglucanhauptkette ist. Nach Hayashi & Delmer (1988) ist das Verhältnis der Monosaccharide im Xyloglucan von Baumwollfasern gleich 50:29:12:7 (Glu: Xyl: Gal: Fuc), auf 100 Xylosemoleküle erweitert entspricht dies 172:100:41:24, ähnliche Verhältnisse gibt Buchala *et al.* (1993) an. Da die Bedingungen der einstufigen Hydrolyse nicht auf das Xyloglucan der Linters optimiert waren, wurde die Glucankette offensichtlich nicht vollständig hydrolysiert und es wurden zwischen Glucose und Xylose Verhältnisse von nur 11:100 bis 24:100 bestimmt. Bei der Anwendung der zweistufigen Hydrolyse wurde deutlich mehr Glucose freigesetzt. In diesem Fall war das Verhältnis 297:100. Aus den gegebenen Daten ist nicht ersichtlich, wie hoch der Anteil cellulosestämmiger Glucose an dem ermittelten Glucosewert war.

Die Gehalte an Galaktose und Fucose schwankten zwischen 5 und 7 bzw. 1 und 2 für verschiedene Extrakte. Im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmungsmethode kann demnach angenommen werden, dass auf 100 Xylosemoleküle im Durchschnitt 6 Galaktosegruppen und 2 Fucosegruppen kommen. Beim Vergleich zu den ursprünglichen Werten von 172:100:41:24 (Hayashi & Delmer, 1988) wird deutlich, dass durch die Verarbeitung und Bleiche der Rohlinters bezogen auf die Xylose 85 % der ursprünglich vorhandenen Galaktose- und über 90 % der Fucosegruppen abgespalten wurden. Da die Intensität der Abspaltung der Xylosubstituenten von der Glucankette wegen der schon erwähnten Unsicherheit der Glucosezuordnung nicht bestimmt werden kann, bleiben diese Zahlen mit Unsicherheiten behaftet.

Die Anteile an Mannose und Arabinose sind in Tabelle 3.13 ebenfalls im Verhältnis zu 100 Xylosemolekülen aufgeführt. Zwar kommen weder Arabinose noch Mannose als Substituenten im Xyloglucan vor, es ist jedoch mit dieser Darstellung eine gute Einschätzung der Mengenanteile bezüglich des Xyloglucans möglich.

Tabelle 3.13: Anteile der Monosaccharide zueinander in verschiedenen alkalischen Lintersextrakten

Extrakt	Hydrolyse	Glu	Xyl	Gal	Fuc	Ara	Man
18 % NaOH	einstufig	15	100	6	1	5	3
18 % NaOH	zweistufig	297	100	6	2	3	6
10 % NaOH	einstufig	23	100	5	2	5	3
14 % KOH	einstufig	11	100	5	2	7	1
14 % NaOH ^a	einstufig	24	100	7	2	5	4

^amit Borsäurezusatz

Die Mannose- und Arabinoseanteile in Baumwollfasern sind auf andere nichtcellulosische Polysaccharide zurückzuführen. Nach Buchala (1999) handelt es sich um Pektine, Arabinoxylan und Glucomannan.

Die exakte Zuordnung der Mannose- und Arabinoseanteile zu den verschiedenen Polysaccharidstrukturen der Baumwolllinters kann aufgrund der durchgeführten Untersuchungen und wegen der nicht eindeutigen Hinweise aus der Literatur nicht vorgenommen werden.

Die folgenden Beobachtungen können dennoch festgehalten werden. So sind die einzelnen Anteile je nach Extrakt unterschiedlich. KOH extrahiert weniger Mannan und mehr Arabinan. Auf die geringe Extraktionskraft von KOH gegenüber Mannan wurde schon hingewiesen. Die NaOH-Lösungen extrahieren mehr Mannan, was tatsächlich auf das Vorhandensein von Glucomannan hindeutet. Die Art der Hydrolyse hat einen Einfluss auf die bestimmten Monosaccharidausbeuten. So wird durch die stärkere zweistufige Hydrolyse des 18 % NaOH-Extraktes mehr Mannose freigesetzt als durch die einstufige Hydrolyse; das Verhältnis steigt von 3:100 auf 6:100. Dagegen wird Arabinose anscheinend in der zweistufigen Hydrolyse teilweise abgebaut. Das Verhältnis zu Xylose fällt von 5:100 auf 3:100.

3.2 Isolierung und Charakterisierung der Hemicellulosen aus Celluloseacetat und Filtertow

Die Veränderungen der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen über den industriellen Celluloseacetatherstellungsprozess zu beschreiben war das Hauptanliegen dieser Arbeit. Um exakte Aussagen treffen zu können, war es notwendig Celluloseacetate zu untersuchen, die sortenrein aus nur einem Zellstoff hergestellt wurden. Dafür standen drei Acetate zur Verfügung, die im Kapitel „Experimenteller Teil - Material und Methoden“ in Tabelle 4.2 auf Seite 154 aufgelistet und bezüglich ihrer Herkunft näher spezifiziert sind. Die Probe CA-NS3 wurde mit Hilfe des Low-Catalyst-Prozesses aus dem Nadelholzsulfitzellstoff 3 hergestellt. Nach dem gleichen Herstellungsverfahren wurde die Probe CA-LS aus dem Laubholzsulfitzellstoff produziert. Die dritte Probe CA-LK wurde mittels des High-Catalyst-Prozesses aus dem Laubholz-VH-Sulfatzellstoff hergestellt.

Mit Hilfe der Untersuchungen an den drei Acetaten konnten Vergleiche zwischen den Hemicellulosenveränderungen an Laubholz- und Nadelholzsulfitzellstoff bei der Acetylierung während des Low-Catalyst-Prozesses gezogen werden. Des Weiteren war es möglich, den Low- und High-Catalyst-Prozess bezüglich ihrer Auswirkungen bei der Acetylierung von Laubholzsulfitzellstoffen zu vergleichen.

Zusätzlich zu den CA-Proben wurde auch eine Filtertowprobe hinsichtlich der Hemicellulosen charakterisiert. Das Filtertow war industriell aus dem Celluloseacetat CA-NS3 gesponnen worden. Mit der Filtertowprobe konnten die Hemicellulosenveränderungen des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 über den gesamten Produktionsprozess aufgeklärt werden.

Zur Isolierung der Hemicellulosenfraktionen aus den CA-Flakes mussten die Flakes zuerst gemahlen und anschließend mit Ammoniumhydroxidlösung deacetyliert werden. Aus dem cellulosischen Pulver wurden danach die Hemicellulosen alkalisch extrahiert. Um auszuschließen, dass durch die Mahlung der Flakes ein Molmassenabbau stattgefunden hat, wurden die CA-

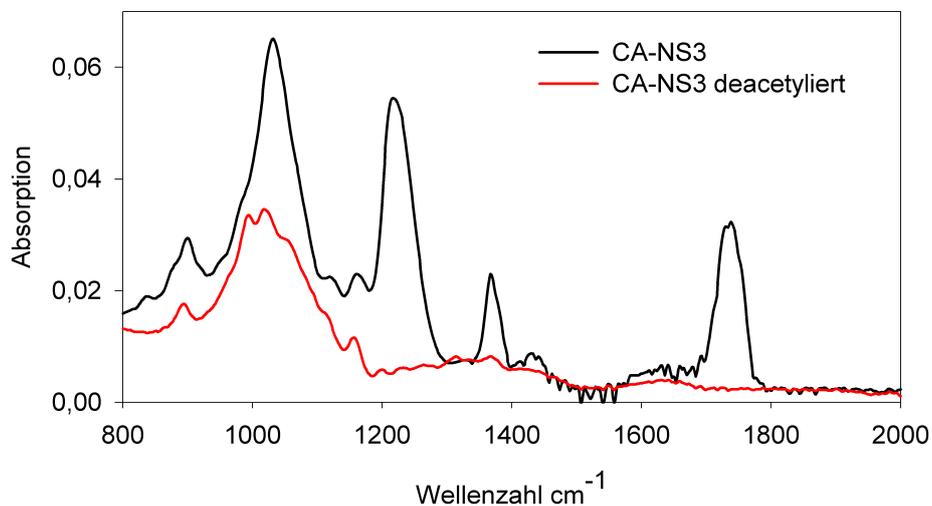


Abbildung 3.10: FTIR/ATR Spektrum der Celluloseacetatprobe CA-NS3 vor und nach der Deacetylierung mit wässriger Ammoniumhydroxidlösung

Proben vor und nach der Mahlung mittels SEC im DMSO/Wasser/LiBr-Eluentensystem gemessen. Bei keinem der drei Acetate konnte beim Vergleich der Viskositätssignale ein Molmassenabbau festgestellt werden.

Der Erfolg der vollständigen Deacetylierung wurde für jede Probe mittels FTIR/ATR überprüft. Dazu wurde das IR-Absorptionsspektrum der jeweiligen deacetylierten Probe aufgenommen und auf die für Celluloseacetat deutlichen Absorptionsmaxima bei 1735, 1365 und 1215 cm^{-1} geprüft. Nach Harada *et al.* (1992) ist die Absorption bei 1735 cm^{-1} auf das Stretching der C=O-Bindung in der Acetylgruppe, die Absorption bei 1365 cm^{-1} auf die symmetrische Deformation der acetylichen CH_3 -Gruppe und die Absorption bei 1215 cm^{-1} auf das Stretching der C-O-C-Bindung in der Acetylgruppe zurückzuführen. Bei allen Proben war bei den genannten Wellenzahlen keine Absorption feststellbar. Beispielhaft sind in Abbildung 3.10 die IR-Absorptionsspektren für die Probe CA-NS3 vor und nach Deacetylierung überlagert.

3.2.1 Hemicellulosegehalte in CA und Filtertow

Bei der Betrachtung der Hemicellulosegehalte der Celluloseacetatproben und des daraus erzeugten Filtertows muss der Acetylgruppenanteil beachtet werden. Der Massenanteil dieser Substituenten beträgt bei Cellulose-2,5-acetat rund 40 % (Zugenmaier, 2004). Die Wiederfindungsrate der Kohlenhydrate in der HPAEC nach einer Totalhydrolyse eines solchen Acetates liegt demnach bei rund 60 %. Um die Hemicellulosegehalte mit den Werten der Ausgangszellstoffe vergleichen zu können, wurden deshalb die Anteile für Xylan, Glucomannan und Cellulose auf 100 % normiert. Alle im Folgenden angegebenen Hemicellulosegehalte für Celluloseacetat und Filtertow beziehen sich rein auf den Polysaccharidanteil und nicht auf die Gesamtmasse der CA-Proben.

Neben der Kohlenhydratanalyse der ursprünglichen CA-Proben wurden auch die Monosaccharidzusammensetzungen der deacetylierten Acetate mittels HPAEC bestimmt. Durch den Vergleich der Ausgangsacetate mit den deacetylierten Proben konnte festgestellt werden, ob durch die Probenaufarbeitung bei der Deacetylierung die Kohlenhydratzusammensetzung der Ausgangsproben verändert wurde. In Tabelle 3.14 sind die Ergebnisse der Hemicellulosenbestimmung mittels Totalhydrolyse und HPAEC zusammengefasst. Die Daten zeigen, dass es nahezu keine Unterschiede zwischen den originalen und deacetylierten Proben gibt.

Tabelle 3.14: Hemicellulosegehalte der originalen und deacetylierten Celluloseacetatproben

CA-Probe	Glucomannan [%]		Xylan [%]	
	original	deacetyliert	original	deacetyliert
CA-LK	0,7	0,8	0,7	0,8
CA-LS	0,5	0,5	1,1	1,2
CA-NS3	1,6	1,5	1,3	1,4
Filtertow	1,3	1,1	1	1

Die Gegenüberstellung der Hemicellulosegehalte der Ausgangszellstoffe und der Celluloseacetate in Tabelle 3.15 zeigt, in welchem Maße die Hemicellulosen durch den Prozess der Celluloseacetatherstellung verringert wur-

Tabelle 3.15: Hemicellulosegehalte der Celluloseacetatproben im Vergleich zu ihren Ausgangszellstoffen.

Probe	Glucomannan [%]		Xylan [%]	
	Zellstoff	CA	Zellstoff	CA
Laubholz VH-Sulfat/CA-LK	0,8	0,7	0,8	0,7
Laubholz Sulfit/CA-LS	0,5	0,5	1,3	1,1
Nadelholz Sulfit 3/CA-NS3	1,7	1,6	1,5	1,3

den. Obwohl die Unterschiede zwischen dem jeweiligen Zellstoff und Acetat relativ gering sind, kann man erkennen, dass der Xylangehalt etwas mehr abgenommen hat als der Glucomannangehalt. Bei allen drei Acetaten betrug der Xylangehalt noch rund 85 % des Gehaltes in den Zellstoffen, wogegen beim Glucomannan die Reduzierung unterschiedlich ist. Im Falle der CA-LK-Probe betrug sie knapp 13 %, im Falle der CA-NS3 nur 6 % und im Falle des CA-LS Acetates war keine Abnahme festzustellen.

Ergebnisse einer früheren Arbeit unterstützen die hier gemachten Aussagen. Es wurde damals beobachtet, dass durch den Acetylierungsprozess der Xylangehalt deutlich und der Glucomannangehalt nicht verringert wurde (Zenker, 2005).

Um exakter bewerten zu können, in welchem Maße Hemicellulosen durch die Celluloseacetatherstellung aus dem Prozess ausgeschleust werden, wurden detaillierte Analysen an den industriellen Fäll- und Waschwässern durchgeführt. Die Darstellung dieser Ergebnisse und die Bestätigung der hier gemachten Aussagen bezüglich Xylan- und Glucomannangehalt erfolgt in Kapitel 3.3.

Zusätzlich zum Celluloseacetat CA-NS3 wurde auch das daraus industriell gesponnene Filtertow hinsichtlich der Hemicellulosegehalte untersucht. Abbildung 3.11 verdeutlicht die Abnahme der Hemicellulosegehalte vom Ausgangszellstoff zum Filtertow. Der Xylangehalt im deacetylierten Filtertow ist bis auf zwei Drittel des ursprünglichen Wertes von 1,5 % im Zellstoff abgesunken, wobei etwas mehr als die Hälfte der Abnahme aus der Verarbeitung der CA-Flakes zum Filtertow resultierte.

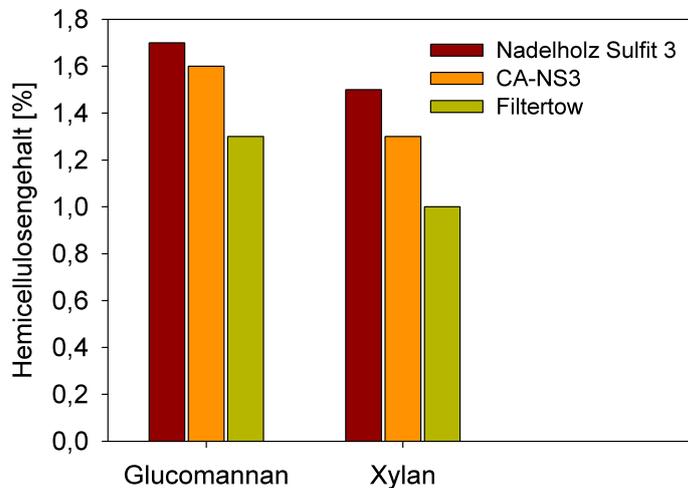


Abbildung 3.11: Xylan- und Glucomannangehalte des Ausgangszellstoffes Nadelholz Sulfit 3, des Celluloseacetates CA-NS3 und des daraus gesponnenen Filtertows.

Die relative Abnahme des Glucomannangehaltes vom Ausgangszellstoff bis hin zum Filtertow ist nicht ganz so stark ausgeprägt wie beim Xylan. Die Verminderung des Ausgangswertes (1,7 %) betrug knapp ein Viertel, mit deutlich stärkerer Abnahme von den CA-Flakes zum Filtertow als vom Zellstoff zu den CA-Flakes.

An dieser Stelle soll die Abnahme der Hemicellulosegehalte von den CA-Flakes zum Filtertow diskutiert werden. Wegen des geringeren Untersuchungsumfanges wird dieser Punkt, im Gegensatz zu den Hemicellulosen bei der Celluloseacetatfällung, nicht in einem separaten Kapitel abgehandelt.

Die Ausschleusung der Hemicellulosen bei der Filtertowherstellung geschieht während der Filtration der acetonischen CA-Lösung vor dem eigentlichen Spinnprozess. Ungelöste und größere gelartige Strukturen werden aus dem Dope abfiltriert, um im Spinnprozess nicht zu Problemen, wie Verstopfung der Spinnköpfe oder Abrisse der gesponnenen Filamente, zu führen. Gelstrukturen kleinerer Dimensionen können jedoch diesen Filter passieren und gelangen damit in das Filtertow.

Die Gele in Celluloseacetat-Acetonlösungen bestehen aus Hemicellulosenacetaten und CTA-CDA-Strukturen (Ueda *et al.*, 1988a). Im Rahmen dieser Arbeit stand keine Probe des abfiltrierten Materials zur Verfügung, so dass die Hemicellulosenabtrennung bei der Dope-Filtration lediglich über die Kohlenhydratzusammensetzung der CDA-Flakes und des Filtertows nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 3.11).

Um zusätzlich zeigen zu können, dass durch die Entfernung von Gelen aus Celluloseacetat-Acetonlösungen Hemicellulosen ausgeschleust werden, wurde eine acetonische Lösung der CA-NS3-Probe zentrifugiert. Die Methode der Zentrifugation eignet sich dazu, Gele aus CA-Lösungen abzutrennen (Fleury *et al.*, 1994; Ueda *et al.*, 1988a; Sperling & Easterwood, 1960).

Nach der Deacetylierung des abzentrifugierten Gelmaterials wurde die Kohlenhydratzusammensetzung bestimmt. Der Glucomannangehalt betrug 14 % und der Xylangehalt 10 %. Dies bestätigt die Annahme, dass die Hemicellulosenabnahme vom CA zum Filtertow in der Separierung von Gelmaterial aus der CA-Acetonlösung begründet ist.

Die absolute, prozentuale Abnahme des Xylan- und Glucomannangehaltes vom Acetat zum Filtertow ist mit 0,3 % für beide Kohlenhydrate gleich groß (vgl. Abbildung 3.11). Das abzentrifugierte Material enthält dagegen etwas mehr Glucomannan als Xylan, was bedeutet, dass die Zentrifugation nicht exakt zu den gleichen Ergebnissen führt wie die Filtration. Sie kann jedoch den prinzipiellen Zusammenhang von Filtration und Hemicellulosenabtrennung verdeutlichen.

3.2.2 Extraktion der Hemicellulosen aus Celluloseacetat und Filtertow

Für die Extraktion der Hemicellulosen aus den deacetylierten CA-Proben wurden 18 %ige NaOH- und 14 %ige KOH-Lösung verwendet. Diese Lösungen hatten sich bei den Zellstoffextraktionen hinsichtlich der Extraktionskraft und Selektivität als am besten geeignet herausgestellt (vgl. Kapitel 3.1.2). In Abbildung 3.12 sind die Hemicellulosegehalte der auf diesem Wege extrahierten, deacetylierten Acetate im Vergleich zu den jeweiligen Ausgangsace-

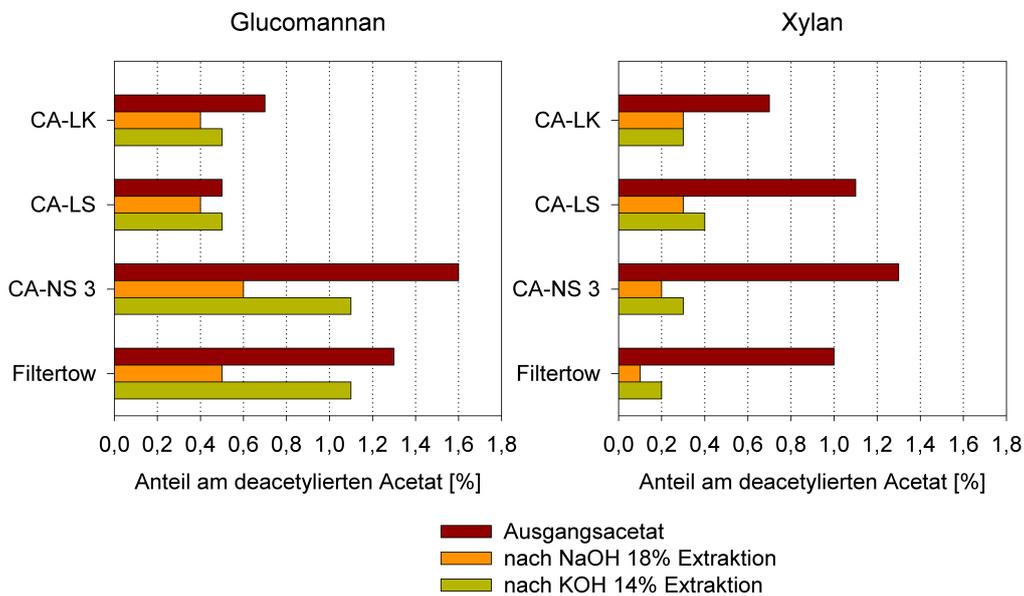


Abbildung 3.12: Einfluss der Extraktion mit 14%iger KOH und 18%iger NaOH auf die Hemicellulosegehalte der deacetylierten Celluloseacetate und des Filtertows

taten dargestellt. Wie man sehen kann, gab es bei der Xylanextraktion kaum Unterschiede zwischen den beiden Extraktionsmitteln. Bei allen Proben lag der Restxylangehalt nach den Extraktionen um 0,3%.

Die Glucomannanextraktion mit 14%iger KOH war im Vergleich zur Xylanextraktion erwartungsgemäß weniger erfolgreich (vgl. Abschnitt 3.1.4). Ein geringer Anteil von GGM wurde aus allen drei Acetaten und aus dem Filtertow extrahiert. Mit 18%iger NaOH konnten dagegen große Anteile von Glucomannan aus der CA-NS3-Probe und dem daraus hergestellten Filtertow extrahiert werden. Bei den laubholzstämmigen Acetaten CA-LK und CA-LS wurde durch den geringen Ausgangsgehalt an Glucomannan deutlich weniger extrahiert.

Der nichtextrahierbare Anteil vom Glucomannan ist für alle drei Acetate ungefähr auf dem gleichen Niveau und liegt mit 0,4 bzw. 0,6% etwas höher im Vergleich zum nichtextrahierbaren Xylan. Wie bei den gemahlenden Zellstoffen kann die beobachtete Extraktionsresistenz nicht mit topochemischen

Aspekten der Zellwand zusammenhängen, da diese durch den Acetylierungsprozess vollständig aufgelöst wurde. Offensichtlich bleiben in den Celluloseacetaten extraktionsresistente Hemicellulosenfraktionen aus den Zellstoffen erhalten.

Der nichtextrahierbare Anteil an Xylan und Glucomannan im Filtertow ist mit jeweils 0,1 % kleiner als beim entsprechenden Ausgangsacetat CA-NS3. Der Verlust von Hemicellulosen bei der Verarbeitung vom Celluloseacetat zum Filtertow durch die Filtration des Spindopes spiegelt sich damit auch in der nichtextrahierbaren Hemicellulosenfraktion wieder. Ob Lignin-Hemicellulosenkomplexe für die unvollständige Extraktion verantwortlich sind, konnte nicht geklärt werden. Denkbar ist auch eine Verbindung von Cellulose und Hemicellulosen in Form bestimmter kristalliner Strukturen.

Neben dem Aspekt der möglichst vollständigen Isolierung der Hemicellulosen aus den Acetaten und aus dem Filtertow war die Koextraktion von Cellulose für die Folgeanalytik von Bedeutung. Sie war bei den deacetylierten CA-Proben deutlich ausgeprägter als bei den Zellstoffen. Vorversuche haben gezeigt, dass in 10 %iger Natronlauge die deacetylierten CA-Proben in einen hochgequollenen, gelartigen Zustand übergehen und somit die Hemicellulosenextraktion nicht durchführbar war. Auch die selektiveren 14 %igen KOH- und 18 %igen NaOH-Lösungen extrahierten beachtliche Celluloseanteile.

In Abbildung 3.13 sind die Zusammensetzungen der alkalischen Extrakte aller drei Acetate und des Filtertows grafisch veranschaulicht. Cellulose war mit Werten von 74 % bis zu 88 % der Hauptbestandteil aller Extrakte. Den höchsten Hemicellulosenanteil von über 25 % wies der KOH-Extrakt des Celluloseacetates CA-LS auf. Die geringsten Hemicellulosengehalte wurden in den Filtertowextrakten gefunden. Für alle anderen Proben lagen die Anteile zwischen 15 % und 20 %.

Wie erwartet, gab es einen deutlichen Unterschied der einzelnen Hemicellulosenanteile in den KOH- und NaOH-Extrakten. Bei den KOH-Extrakten lag der Xylananteil um bis zu 10 Prozentpunkte höher als bei den NaOH-Extrakten, obwohl nach Abbildung 3.12 beide Extraktionsmittel circa die gleiche Menge Xylan extrahiert haben. Der Grund dafür sind die höheren Celluloseverunreinigungen in den NaOH-Extrakten.

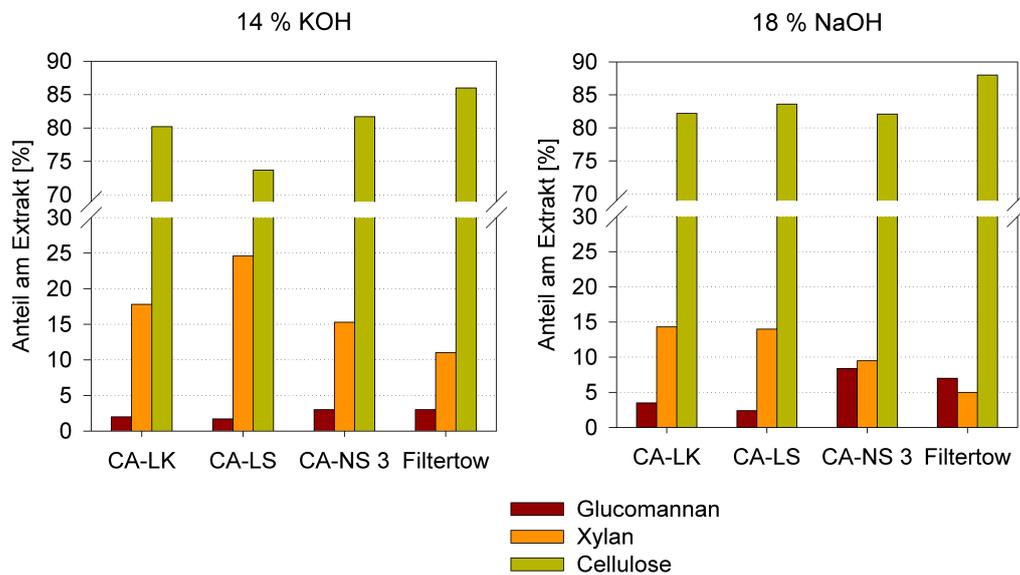


Abbildung 3.13: Hemicellulosen- und Celluloseanteile der alkalischen Extrakte aus den deacetylierten CA-Proben und dem Filtertow

Der Glucomannangehalt war bei allen Proben in den NaOH-Extrakten größer als in den KOH-Extrakten. Im Falle der nadelholzstämmigen, glucomannanreicheren Proben CA-NS3 und des daraus erzeugten Filtertows war dieser Unterschied besonders groß. Dort lag der Glucomannananteil im KOH-Extrakt bei jeweils 3% im Vergleich zu 8,4% im NaOH-Extrakt des Celluloseacetates bzw. 7% im NaOH-Extrakt des Filtertows.

Der Grund für die stärker ausgeprägte Extraktion der Cellulose aus den deacetylierten CA-Proben sind die kleineren Molmassen der Cellulose, welche ihre Löslichkeit in Alkali begünstigen. Die jeweiligen Molmassenverteilungen der drei CA-Proben im Vergleich zu ihren Ausgangszellstoffen zeigt Abbildung 3.14. Die Molmassenmaxima der deacetylierten CA-Proben befinden sich im Bereich der niedermolekularen Flanken der Ausgangszellstoffe.

Ein zusätzlicher, in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersuchter Aspekt wird ebenfalls in Abbildung 3.14 deutlich. Durch die Acetylierungsreaktion und den damit verbundenen Molmassenabbau werden die Molmassenverteilungen zwischen den Zellstoffen vereinheitlicht. In den Molmassenverteilungen der drei Acetate liegen die Maxima dichter beieinander als bei den drei

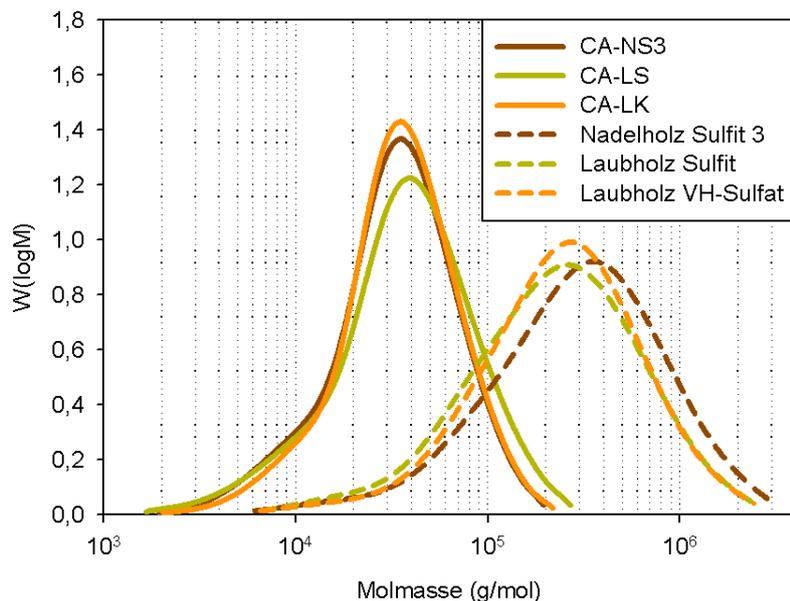


Abbildung 3.14: Molmassenverteilungen der deacetylierten CA-Proben und ihrer Ausgangszellstoffe

Ausgangszellstoffen. Beim Vergleich der zwei Low-Catalyst-Proben CA-LS und CA-NS3 kann zusätzlich festgestellt werden, dass die Cellulose des Nadelholzsulfitzellstoffes 3 durch die Acetylierung und die DS-Einstellung im gleichen Herstellungsprozess stärker abgebaut wurde als beim Laubholzsulfitzellstoff. Außerdem weist das Acetat CA-LS eine breitere Molmassenverteilung mit einer deutlich ausgeprägten hochmolekularen Flanke auf.

3.2.3 Molmassen der Hemicellulosen in CA und Filtertow

Ein wichtiger Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Molmassenänderungen von Hemicellulosen bei der Celluloseacetatherstellung. Den Ausgangspunkt dafür bilden die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Hemicellulosenmolmassen in Chemiezellstoffen (vgl. Kapitel 3.1.3). Mittels Größenausschlusschromatographie an den alkalischen Acetatextrakten in

Tabelle 3.16: Molmassen und relativer Molmassenabbau der Xylane aus den alkalischen Extrakten der drei Celluloseacetatproben und des Filtertows

Probe	NaOH 18 % Extrakt		KOH 14 % Extrakt	
	Mw [g/mol]	Mw-Abbau	Mw [g/mol]	Mw-Abbau
CA-LK	3630	38 %	3660	35 %
CA-LS	3480	17 %	3060	17 %
CA-NS3	4500	24 %	3910	21 %
Filtertow	4460	-	4460	-

DMSO/Wasser/LiBr konnten die Xylanmolmassen bestimmt werden. Für die Abschätzung der Hemicellulosenmolmassen inklusive des Glucomannans konnten die SEC-Messungen der deacetylierten Acetate in LiCl/DMAc nicht herangezogen werden, da durch die erhöhten Anteile niedermolekularer Cellulose und deren Koelution mit der Hemicellulosenflanke eine sinnvolle Auswertung nicht möglich war.

Durch den hohen Cellulosegehalt in den alkalischen Extrakten der deacetylierten Acetate waren die Wiederfindungsraten der DMSO-SEC relativ gering. Generell sind die Wiederfindungsraten etwas höher als die Xylangehalte. Unter Beachtung der Tatsache, dass sich im SEC-Eluent DMSO/Wasser/LiBr auch geringe Cellulose- und Glucomannananteile lösen können (vgl. Tabelle 3.6), stimmen sie jedoch gut mit den über die Zuckanalytik bestimmten Xylangehalten überein.

In Tabelle 3.16 sind die ermittelten Xylanmolmassen der NaOH- und KOH-Extrakte und der relative Molmassenabbau bezüglich der Xylane der Ausgangszellstoffe aufgelistet. Die Xylane der NaOH-Extrakte der Proben CA-LS und CA-NS3 weisen mit 3480 g/mol und 4500 g/mol etwas höhere Molmassen auf als die der KOH-Extrakte, welche 3060 g/mol bzw. 3910 g/mol betragen. Die Xylanmolmassen des CA-LK Acetates sind dagegen für beide Extrakte mit rund 3650 g/mol etwa gleich groß. Der Unterschied in den Xylanmolmassen zwischen NaOH-Extrakt und KOH-Extrakt war auch schon bei den Ausgangszellstoffen Laubholzsulfit und Nadelholzsulfit 3 stärker ausgeprägt als beim Laubholz-VH-Sulfat. Beim Vergleich der Molmassenverteilungen von NaOH- und KOH-Xylan der Acetate konnten jedoch keine großen

qualitativen Unterschiede gefunden werden. Bei den NaOH-Xylanen war jedoch die hochmolekulare Flanke etwas stärker ausgeprägt².

Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Xylane aller drei Acetate durch den Acetylierungsprozess abgebaut wurden. Der relative Abbau bezüglich des entsprechenden Extraktes der Ausgangszellstoffe ist für die NaOH- und KOH-Extrakte jeweils annähernd gleich. Der Grad des Molmassenabbaus durch die Acetylierung ist mit 35 % bzw. 38 % bei der CA-LK Probe am stärksten ausgeprägt. Deutlich geringer ist er bei den Proben CA-LS und CA-NS3 mit 17 % bzw. 21 % und 24 %. Dieser moderatere Molmassenabbau ist darauf zurückzuführen, dass diese Acetate nach dem Low-Catalyst-Verfahren hergestellt wurden, wohingegen das CA-LK nach dem High-Catalyst-Verfahren produziert wurde. Mit dem Mehreinsatz an Schwefelsäure wird neben der Acetylierungsreaktion auch die saure Hydrolyse der glykosidischen Bindungen beschleunigt, was zu einem stärkeren Abbau der Xylane führt.

Für die Betrachtung der Unterschiede zwischen den Xylanen aus den CA-Proben und den Zellstoff-Xylanen ist neben dem Molmassengewichtsmittel M_w auch die Molmassenverteilung von Bedeutung. Anhand der Xylane der KOH-Extrakte soll die Veränderung diskutiert werden. In Abbildung 3.15 sind die Molmassenverteilungen für die Xylane aus den 14 % KOH-Extrakten der jeweiligen CA-Probe und ihres Ausgangszellstoffes dargestellt. Die prozentualen Molmassenabnahmen aus Tabelle 3.16 sind auch anhand der Abbildungen ersichtlich. So ist die Verschiebung der Molmassenverteilung des Celluloseacetatxylans im Falle der CA-LK Probe (B) deutlich größer als bei den Acetaten CA-LS (A) und CA-NS3 (C).

Durch das Fehlen einer niedermolekularen Flanke sind die Molmassenverteilungen der Xylane aus den Acetaten etwas schmaler als bei den Ausgangszellstoffen. Bei allen drei Acetaten enden die Molmassenverteilungen der Xylane dagegen bei rund 1000 g/mol. Das entspricht einem Polymerisationsgrad der Xylane von 7 bis 8. Damit sind diese niedermolekularen Xylanfraktionen in den Acetaten nachweislich nicht vorhanden. Die Steilheit des Kurvenanstiegs vom niedermolekularen Ende bis zum Maximum deutet dar-

²Chromatogramme nicht gezeigt

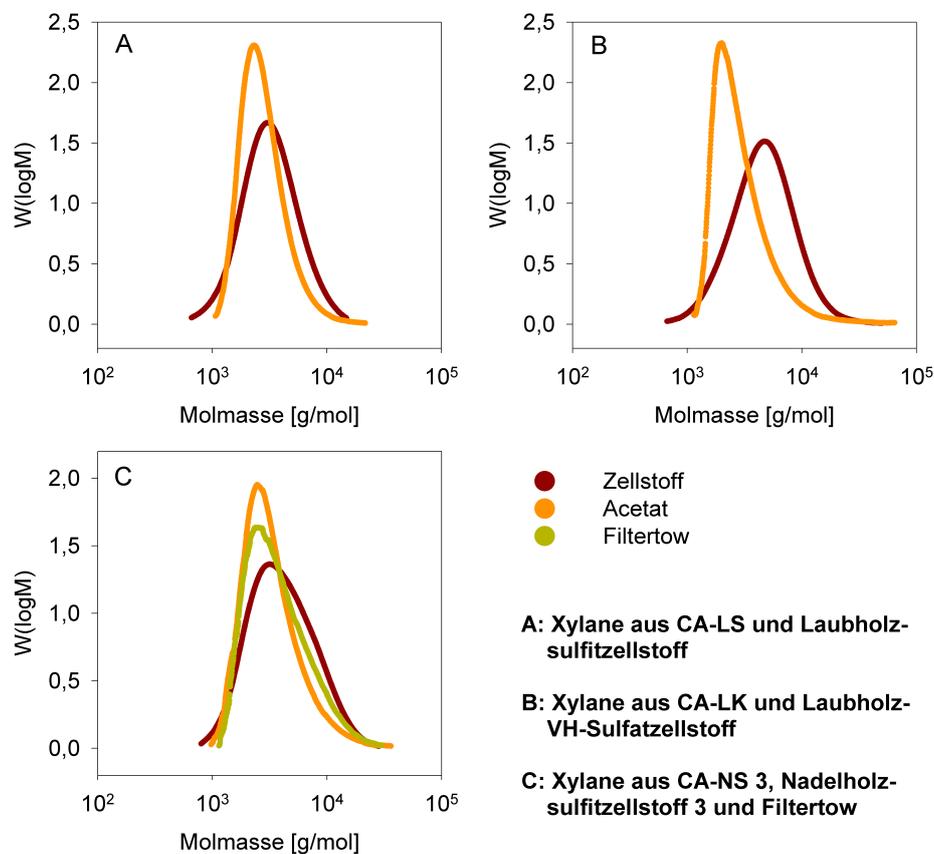


Abbildung 3.15: Molmassenverteilungen der mit 14 %iger KOH extrahierten Xylane aus den CA-Proben, dem Filtertow und dem jeweiligen Ausgangszellstoff

auf hin, dass es zu einer molmassenselektiven Abtrennung kleinerer Fragmente bei der Fällung der Celluloseacetate und den verschiedenen Waschschritten kommt. In den essigsäuren Fäll- und Waschmedien sind Xylanacetate offensichtlich bis zu einem DP von 8 gut löslich. Diese Löslichkeit nimmt jedoch mit steigendem Polymerisationsgrad schnell ab. Der Nachweis von Xylanfraktionen in den Waschwässern und Untersuchungen zu den DP-Werten werden in Kapitel 3.3.3 ausführlicher behandelt.

Bezüglich des Filtertows zeigen die Werte in Tabelle 3.16, dass die Xylane des NaOH- und KOH-Extraktes die gleichen Molmassenwerte aufweisen. Mit 4460 g/mol wurde praktisch kein Unterschied zu dem NaOH-Xylan des Aus-

gangsacetates CA-NS3 gefunden. Bei den KOH-Extrakten lag der für das Filtertow bestimmte Wert rund 500 g/mol über dem Wert des Xylans aus dem Ausgangsacetat. Die Betrachtung der Molmassenverteilungen in Abbildung 3.15C zeigt jedoch keine wesentlichen Unterschiede zwischen den KOH-Xylanen aus dem Filtertow und aus dem Celluloseacetat CA-NS3. Die etwas stärker ausgeprägte hochmolekulare Flanke beim Filtertow-Xylan kann durch die Variabilität in den Proben oder durch Messungenauigkeiten zustande gekommen sein. Durch den Filtrationsschritt des Spinnropes und dem Abfiltrieren bestimmter Xylanfraktionen kommt es offensichtlich zu keiner grundlegenden Veränderung in der Molmassenverteilung des Xylans.

3.2.4 Substituenten der Hemicellulosen in CA und Filtertow

Die Untersuchungen zu den Substituenten an den Hemicellulosen der Chemiezellstoffe in Kapitel 3.1.4 haben gezeigt, dass 4-O-Methylglucuronsäure in den Sulfitzellstoffkochungen zu großen Teilen erhalten bleibt. Im VH-Sulfatzellstoff konnte dagegen nur Galaktose in geringen Mengen in den alkalischen Extrakten nachgewiesen werden. 4-O-MeGlcA-Substituenten wurden auch in den extrahierten Hemicellulosen der CA-Proben und im Filtertow gefunden. Die entsprechenden Anteile sind in der Tabelle 3.17 aufgeführt. Galaktose wurde in den Hemicellulosen der Probe CA-LK gefunden. Arabinose konnte dagegen weder an den extrahierten Hemicellulosen der Acetate noch im Filtertow nachgewiesen werden.

Für die Bestimmung der 4-O-MeGlcA-Substituenten im Xylan der Acetate wurde nach den Erkenntnissen aus Kapitel 3.1.4 nur die Methode der Methanolyse-GC angewendet. Um die Analyse auf eine breitere Basis zu stellen, wurden die NaOH- und KOH-Extrakte der deacetylierten Acetate methanolysiert. Die Ergebnisse stimmen gut miteinander überein. Die größte Abweichung von 0,3 Prozentpunkten trat zwischen dem KOH- und NaOH-Extrakt des deacetylierten CA-LS Acetates auf. Das Xylan aus der CA-LK-Probe wies wie erwartet keine 4-O-MeGlcA-Substituenten auf, da diese schon im Ausgangszellstoff „VH-Sulfat“ nicht vorhanden waren. Der größte Substi-

Tabelle 3.17: 4-O-MeGlcA-Gehalte^a der Xylane aus den Celluloseacetatproben und dem Filtertow

Extrakt	CA-LK [mol%]	CA-LS [mol%]	CA-NS3 [mol%]	Filtertow [mol%]
KOH 14 %	0	4,2	7,2	6,3
NaOH 18 %	0	3,9	7,0	6,4

^amittels Methanolyse-GC bestimmt

tuentengehalt mit rund 7% trat im Xylan der CA-NS-3-Probe auf. Dieses Acetat wurde aus dem Nadelholzsulfitzellstoff 3 mit 9,1 mol% 4-O-MeGlcA im Xylan hergestellt (vgl. Tabelle 3.11 auf Seite 86). Das bedeutet, dass sich durch den Celluloseacetatherstellungsprozess der durchschnittliche Gehalt an 4-O-MeGlcA im Xylan um mehr als ein Fünftel verringert hat. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.16 grafisch dargestellt. Noch ausgeprägter ist die Abnahme bei der CA-LS-Probe, die aus dem Laubholzsulfitzellstoff hergestellt wurde. Dort nahm der Gehalt von knapp 6 mol% um ein Drittel auf rund 4 mol% ab.

Die Abnahme des 4-O-MeGlcA-Gehaltes vom Zellstoffxylan zum Celluloseacetatxylan kann prinzipiell zwei Ursachen haben. Zum einen ist die Abspaltung der Xylansubstituenten durch die sauren Bedingungen bei der Acetylierung denkbar. Zum anderen ist eine Ausschleusung von Xylanacetatmolekülen mit höherem 4-O-MeGlcA-Anteil bei der Fällung und dem Waschen des Acetates möglich. Die Untersuchungen an den Prozesswässern des CA-NS3 haben gezeigt, dass dort ein größeres Verhältnis zwischen 4-O-MeGlcA und Xylose vorliegt als im Zellstoff und im Acetat (vgl. Kapitel 3.3, Tabelle 3.21). Dieser Sachverhalt deutet auf die bevorzugte Lösung von Xylanacetat mit hohem 4-O-MeGlcA-Gehalt während der Celluloseacetatfällung hin, wodurch sich der durchschnittliche 4-O-MeGlcA-Gehalt des Restxylans im Acetat verringert.

Die stärkere Abnahme des 4-O-MeGlcA-Gehaltes beim Xylan des CA-LS-Acetates lässt größere Unterschiede in der 4-O-MeGlcA-Verteilung zwischen einzelnen Xylanketten im Vergleich zum nadelholzstämmigen CA-NS3 ver-

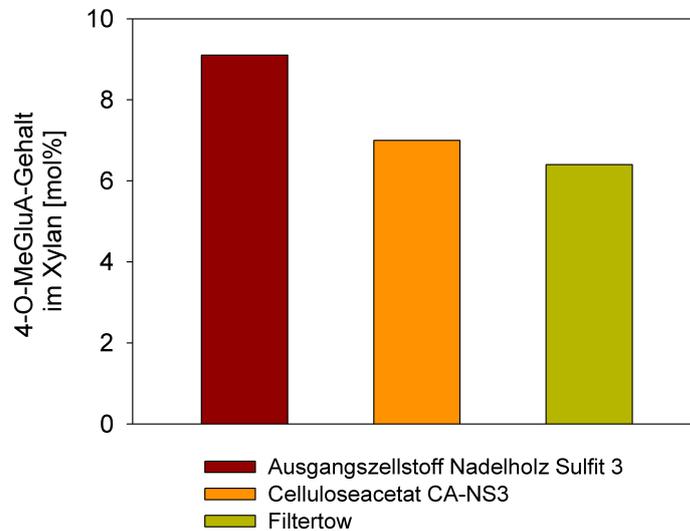


Abbildung 3.16: Veränderung des 4-O-MeGlcA-Gehaltes im Xylan der 18% NaOH-Extrakte vom Ausgangszellstoff Nadelholzsulfit 3 über das Celluloseacetat CA-NS3 bis zum Filtertow

muten. Nach Jacobs *et al.* (2001) unterscheiden sich die Substituentenanordnungen beim Xylan der Laubhölzer im Vergleich zu Nadelhölzern dadurch, dass an den Laubholzxyllanketten die 4-O-MeGlcA-Gruppen ungleichmäßiger verteilt sind. Die hydrolytische Spaltung der Laubholzxyllanketten während der Zellstoffherstellung und der Celluloseacetylierung führt zu kürzeren Xylanmolekülen, die sich offensichtlich in ihrer Substituentenverteilung deutlicher unterscheiden als die Fragmente von Nadelholzxyllanen.

Es kann demnach vermutet werden, dass auch bei laubholzstämmigen Celluloseacetaten die höhersubstituierten Xylanketten bei der Acetatfällung und beim Waschen bevorzugt in Lösung gehen. Diesbezüglich konnten allerdings keine Untersuchungen an entsprechenden Prozesswässern des CA-LS durchgeführt werden, da kein Probenmaterial zur Verfügung stand. Der geringere Anteil von 4-O-MeGlcA im Xylan des Celluloseacetates im Vergleich zum Zellstoff lässt diesen Schluss jedoch zu.

Dass sich die von Jacobs *et al.* (2001) beschriebenen Unterschiede der 4-O-MeGlcA-Substituentenverteilung von Laub- und Nadelholzxyllan wahr-

scheinlich über Chemiezellstoffe bis hin zu Celluloseacetat auswirken ist jedoch bemerkenswert.

Im extrahierten Xylan des untersuchten Filtertows betrug der 4-O-MeGlcA-Gehalt 6,3 - 6,4 mol%. Dies entspricht einer Abnahme von nur 0,6 - 0,9 mol% verglichen mit dem Xylan des Ausgangsacetates „CA-NS3“ (vgl. Grafik 3.16).

Die chemische Abspaltung der 4-O-MeGlcA-Substituenten kommt beim Prozess der Filtertowherstellung nicht in Betracht. Vor der Verspinnung wird jedoch die Celluloseacetatlösung filtriert, um unlösliche Fraktionen und Gelpartikel abzutrennen, die ansonsten den Spinnprozess beeinträchtigen würden. Die abfiltrierten Gelpartikel haben einen erhöhten Hemicellulosegehalt, was in diesem Zusammenhang mit eigenen Ergebnissen an abzentrifugierten Gelen belegt wurde (vgl. Kapitel 3.2.1). Diese abzentrifugierten Gele enthielten auch einen deutlich höheren Anteil an 4-O-MeGlcA als das Xylan im Celluloseacetat³. Dies erklärt, dass nach dem Filtrationsschritt das Xylan im Filtertow einen etwas niedrigeren 4-O-MeGlcA-Gehalt aufweist.

Auffällig ist in diesem Zusammenhang, dass in der Literatur bei der Betrachtung der Mikrogele in Celluloseacetatlösungen die Glucuronsäuregehalte nicht berücksichtigt wurden (Tanghe *et al.*, 1970; Ueda *et al.*, 1988a; Funaki *et al.*, 1993). Einzig Fleury *et al.* (1994) geben einen Uronsäuregehalt von 8,5 mol% im Xylan der Mikrogele an. Bei der Diskussion zum Aufbau der Mikrogele werden Glucuronsäuresubstituenten jedoch vernachlässigt. Neben den viel diskutierten Aspekten des Acetylgruppengehaltes, des Sulfatgruppen- und Calciumgehaltes sowie der Topochemie bei der Acetylierung spielt aber sicherlich auch der 4-O-MeGlcA-Gehalt eine Rolle. Denn ionische Assoziationen zwischen den Carboxylgruppen der 4-O-MeGlcA-Substituenten und Calciumionen sind genauso denkbar wie die von Fleury *et al.* (1994) beschriebenen Bindungen zwischen Sulfatgruppen und Calciumionen.

³Die Bestimmung der 4-O-MeGlcA am abzentrifugierten Gelmaterial konnte nur mittels saurer Hydrolyse und anschließender HPAEC durchgeführt werden. Aus diesem Grund sind die erhaltenen Ergebnisse nicht vergleichbar mit den 4-O-MeGlcA-Gehalten des Xylans der CA-NS3 Probe aus Tabelle 3.17. Da aber auch HPAEC-Werte für den 4-O-MeGlcA-Gehalt im Xylan des Acetates bestimmt wurden, war ein Vergleich auf dieser Basis möglich. Die HPAEC-Werte lagen demnach für das Xylan der Gelfraktion bei 4,3 mol% im Vergleich zu ca. 1 mol% beim Xylan in der Acetatprobe.

Tabelle 3.18: Galaktose- und Mannosegehalte^a in alkalischen Extrakten des Celluloseacetates CA-LK

Extrakt	Galaktose [%]	Mannose [%]	Verhältnis
14 % KOH	0,1	0,6	1:6
18 % NaOH	0,03	2,4	1:80

^amittels saurer Hydrolyse und HPAEC bestimmt

Die Untersuchungen über mögliche Einflüsse der Celluloseacetatherstellung auf die Galaktosesubstituenten im Glucomannan des Vorhydrolysesulfatzellstoffes konnten mit Hilfe des „CA-LK“ Acetates durchgeführt werden. Galaktoseseitengruppen, die im Glucomannan des Zellstoffes gefunden wurden, konnten auch im daraus hergestellten Celluloseacetat CA-LK nachgewiesen werden. Tabelle 3.18 zeigt die Anteile und das Verhältnis von Galaktose zu Mannose in den KOH- und NaOH-Extrakten der CA-LK Probe. Die gemessenen Werte für Galaktose sind sehr niedrig, so dass die Analytik mit Unsicherheiten behaftet ist. Der ermittelte Trend ist jedoch reproduzierbar. Demnach ist Verhältnis von Galaktose zu Mannose im Galaktoglucomannan des KOH-Extraktes mit 1:6 deutlich größer als im NaOH-Extrakt mit 1:80. Auf die unterschiedliche Extraktionswirkung von KOH und NaOH mit Verweis auf entsprechende Literaturstellen wurde schon im Abschnitt 3.1.4 eingegangen.

Die unterschiedlichen Substitutionsgrade der Galaktoglucomannane entsprechen weitestgehend den im Ausgangszellstoff gefundenen Werten (vgl. Tabelle 3.12, Seite 91). Die Abweichungen zwischen dem NaOH-Extrakt des Acetates (1:80) zum Ausgangszellstoff (1:60) wurde wahrscheinlich durch die Messungenauigkeiten aufgrund des geringen absoluten Galaktosegehaltes bewirkt. Obwohl es zu einer leichten Verminderung des Glucomannangehaltes durch den Acetylierungsprozess kommt (vgl. Tabelle 3.15 auf Seite 97), verändern sich dabei offensichtlich nicht die Substitutionsgrade des Galaktoglucomannans.

3.3 Ausschleusung von Kohlenhydraten aus dem Celluloseacetatherstellungsprozess - Analyse der Prozesswässer

Neben den Zellstoff- und Celluloseacetatproben konnten auch industrielle Prozesswässer aus der Herstellung des CA-NS3 Acetates untersucht werden. Mit diesen Untersuchungen war es möglich, die qualitativen Veränderungen und den Verbleib der Hemicellulosen bei der Celluloseacetatherstellung genauer aufzuklären. Wie die Untersuchungen der Kohlenhydratzusammensetzung des Chemiezellstoffes „Nadelholz Sulfit 3“ und des korrespondierenden Acetates „CA-NS3“ gezeigt haben, geht ein Teil der Hemicellulosen aus dem Celluloseacetatstrom verloren. Die Ausschleusung von Material geschieht mit der Fällung des Acetates und während der anschließenden Waschstapfen der Acetatflakes. Bei den Waschmedien, die in dieser Arbeit auch als Prozesswässer bezeichnet werden, handelte es sich um Essigsäurelösungen, deren genaue Konzentrationen aus Rücksicht auf den industriellen Partner dieser Arbeit nicht präzisiert werden dürfen:

- höher konzentrierte Essigsäure aus der 1. Stufe des Karussellwäschers
- niedriger konzentrierte Essigsäure aus der 2. Stufe des Karussellwäschers
- Wasser mit geringen Essigsäureanteilen aus der Walzenpresse

Abbildung 3.17 zeigt ein vereinfachtes Flussdiagramm der Herstellung der Celluloseacetatflakes. Die entsprechenden Stellen an denen die Prozesswasserproben genommen wurden, sind mit der Bezeichnung „Stoffaustrag“ gekennzeichnet. Da die Mengenverhältnisse zwischen den Prozesswässern und dem Celluloseacetatstrom nicht zugänglich gemacht wurden, können hier nur qualitative Ergebnisse beschrieben werden.

Die drei Prozesswasserproben wurden zunächst hinsichtlich ihres Trockengehaltes untersucht. An den isolierten trockenen Rückständen wurden weitergehende Analysen bezüglich der Monosaccharidzusammensetzung und

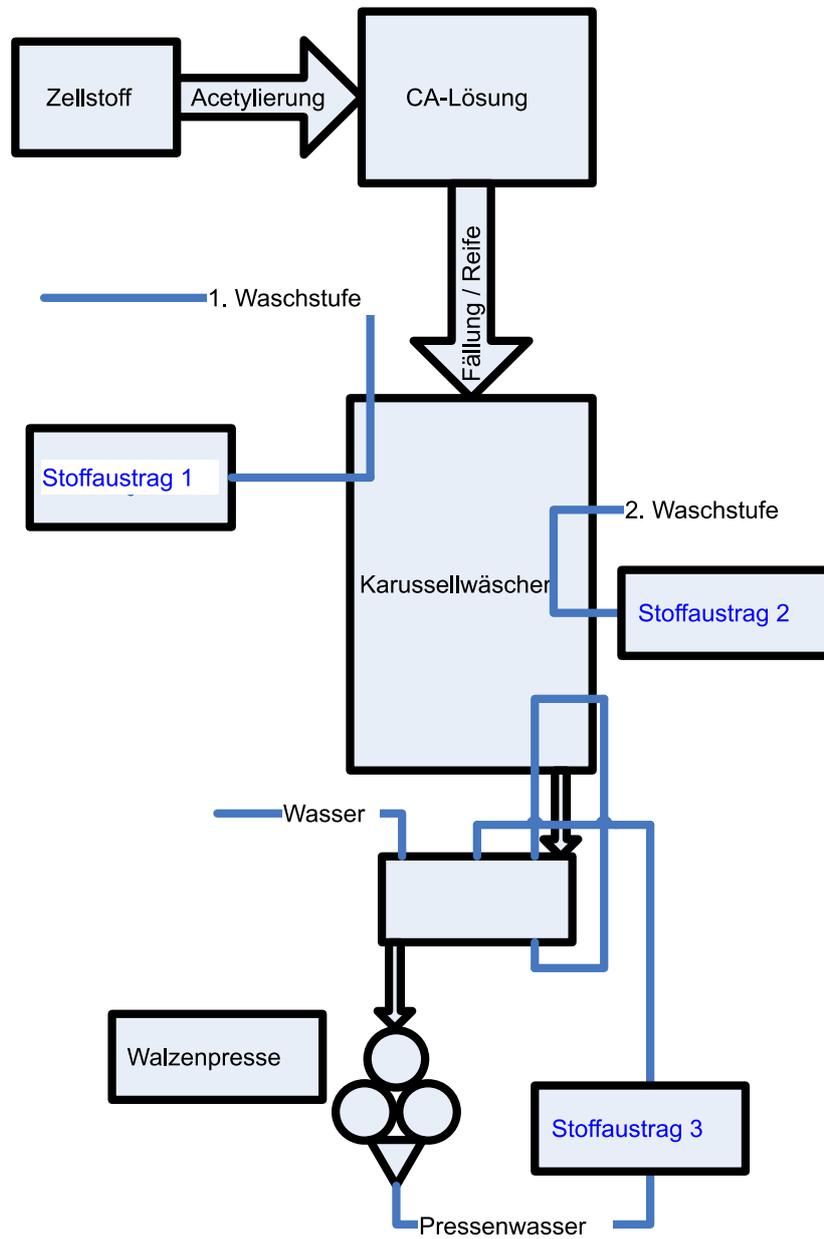


Abbildung 3.17: Flussdiagramm der CA-Herstellung und CA-Wäsche. Die Ströme der untersuchten Prozesswässer sind blau dargestellt und mit „Stoffaustrag“ gekennzeichnet.

der oligomeren Kohlenhydratbestandteile durchgeführt. Im Wasser der Walzenpresse befanden sich makroskopische Celluloseacetatpartikel, die von den relativ spröden Acetatflakes durch die Walzenpresse mechanisch abgelöst wurden. Um zwischen diesen Partikeln und anderen in Lösung befindlichen Bestandteilen genau zu unterscheiden, wurden diese Schwebstoffe mit Hilfe eines $5\ \mu\text{m}$ Filters vor der Gefriertrocknung abfiltriert und getrennt von dem Lyophilisat untersucht. Die Essigsäuren aus dem Karussellwäscher waren weitestgehend frei von Schwebepartikeln, so dass keine Vorfraktionierung durchgeführt wurde.

3.3.1 Trockengehalte der Prozesswässer

Zur Bestimmung des Trockengehaltes wurden die Prozesswässer lyophilisiert und die Rückstände gravimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Tabelle 3.19. In der ersten Stufe des Karussellwäschers ist der Trockensubstanzgehalt mit $3,37\ \text{g/l}$ mit Abstand am größten, gefolgt von der zweiten Stufe mit knapp $0,9\ \text{g/l}$. Der abfiltrierbare Teil aus dem Wasser der Walzenpresse lag bei $1,5\ \text{g/l}$. Der tatsächlich in Lösung befindliche Anteil an Trockensubstanz betrug dagegen $0,48\ \text{g/l}$, so dass insgesamt $1,98\ \text{g}$ Trockensubstanz pro Liter Waschwasser vorlagen.

Tabelle 3.19: Trockengehalte der Prozesswasserproben, (n=4).

Probe	Trockengehalt [g/l]
Karussellwäscher 1. Stufe	$3,37 \pm 0,16$
Karussellwäscher 2. Stufe	$0,87 \pm 0,04$
Walzenpresse abfiltriert $5\ \mu\text{m}$	$1,5 \pm 0,05$
Walzenpresse lyophilisiert	$0,48 \pm 0,03$
Walzenpresse gesamt ^a	$1,98 \pm 0,03$

^aDer Wert für den Trockensubstanzgehalt der Walzenpressenwassers ist rechnerisch ermittelt als Summe aus dem abfiltrierten Material und dem lyophilisierten Anteil.

In der Wäsche soll die Essigsäure aus dem Celluloseacetat entfernt werden und die Celluloseacetatflakes sollen aushärten. Die stufenweise Abnahme gelöster Substanzen in den Flüssigkeitsströmen vom Beginn des Karus-

sellwäschers bis hin zur Walzenpresse ist prinzipiell plausibel. Durch die fortschreitende Aushärtung kann mit jeder Waschstufe weniger Material in Lösung gehen, da die äußeren ausgehärteten Schichten eine physische Barriere darstellen. Außerdem nimmt mit fallender Essigsäurekonzentration die Löslichkeit von höhersubstituierten Celluloseacetatmolekülen und Hemicellulosenacetaten ab. In diesen Waschstufen sind damit vor allem kurzkettige und geringer acetylierte Moleküle auswaschbar, deren Gehalt im Acetat durch die Gegenstromwäsche absinkt. Kurz nach der Fällung, in der ersten Stufe des Karussellwäschers, können somit noch größere Mengen löslicher Anteile aus den Acetatflakes gewaschen werden. In den folgenden Waschschrritten nimmt ihr Gehalt jedoch sukzessive ab.

3.3.2 Monosaccharidzusammensetzung der Prozesswasserlyophilisate

Die isolierten Lyophilisate konnten nach einer zweistufigen sauren Hydrolyse mittels HPAEC auf ihre Monosaccharidzusammensetzung untersucht werden. Die Werte wurden auf 100 % normiert. In den Lyophilisaten wurde von der Präsenz großer Anteile an Mono- und Oligosacchariden ausgegangen. Für dieses Material ist es sehr schwierig, die hydrolytische Wasseranlagerung und die Hydrolyseverluste korrekt zu erfassen. Daher wurde auf die Umrechnung der Monosaccharide in Polysaccharidanteile verzichtet. Neben den neutralen Monosacchariden sind auch die Werte für 4-O-MeGlcA aus den HPAEC-Messungen in Tabelle 3.20 aufgeführt.

Das abfiltrierbare Material aus dem Wasser der Walzenpresse bestand aus Celluloseacetat mit sehr ähnlicher Monosaccharidzusammensetzung wie das untersuchte Ausgangscelluloseacetat CA-NS3. Dies beweist, dass es sich tatsächlich um mechanisch abgelöste Partikel der Celluloseacetatflakes handelt. Das Lyophilisat des Walzenpressenwassers hatte eine deutlich andere Kohlenhydratzusammensetzung.

Auffällig ist das Vorhandensein von Galaktose und Arabinose in den Lyophilisaten der Waschwässer. In den Hemicellulosen des Ausgangszellstoffes Nadelholzsulfit 3 konnten keine Reste von Galaktose oder Arabinose festge-

Tabelle 3.20: Monosaccharidzusammensetzung der Prozesswassertrockensubstanzen, normiert auf 100 %

Probe	Glu [%]	Man [%]	Gal [%]	Xyl [%]	Ara [%]	4-O-MeGlcA [%]
Karussellwäscher						
1. Stufe	60,2	10,6	0,1	26,2	0,2	2,7
2. Stufe	50,1	11,3	0,1	33,4	0,4	4,6
Walzenpresse						
abfiltriert 5 μ m	96,4	1,1	-	1,9	-	-
lyophilisiert	35	4,1	0,5	51,4	0,5	8,2
gesamt	82,1	1,6	0,1	13,5	0,1	1,9

stellt werden. Offensichtlich können sich dennoch sehr geringe Mengen Arabinosesubstituenten am Xylan und Galaktosesubstituenten am Glucomanan von Nadelholzsulfitchemiezellstoffen befinden, die jedoch bei den Untersuchungen der Gesamthemicellulosen aus dem Zellstoff nicht nachweisbar waren. Erst durch das selektive Löslichkeitsverhalten entsprechend substituierter Hemicellulosen treten diese Anteile bei der Celluloseacetatwäsche in Erscheinung. Die Ergebnisse belegen, dass wie beim Vorhydrolysesulfatzellstoff (vgl. Kapitel 3.1.4), auch in nadelholzstämmigen Sulfitchemiezellstoffen noch geringe Mengen Galaktoglucomannan mit zwei unterschiedlichen Substitutionsgraden vorhanden sind.

Die Löslichkeit der acetylierten Polysaccharide Cellulose, Xylan und Glucomanan in den drei Waschstufen ist auf eine Reihe von Polymereigenschaften zurückzuführen. Im Falle der acetylierten Cellulose wird das Lösungsverhalten durch den Acetylierungs- und den Polymerisationsgrad bestimmt sein. Die Anteile, die sich noch im essigsäurearmen Walzenpressenwasser lösen, haben sicherlich einen niedrigen DS und sind höchstwahrscheinlich auch kurzketziger. Celluloseacetat ist nach Brandrup (1999) nur dann vollständig wasserlöslich, wenn der DS Werte zwischen 0,6 und 0,8 aufweist. Für in homogener Phase acetyliertes Haferspelzenxylan zeigte Loseries (1999), dass Wasserlöslichkeit vor allem für niedrigsubstituiertes Xylanacetat mit DS-Werten um 0,6 besteht.

Der Xylananteil war in den Waschwässern beachtlich hoch und stieg mit fallender Essigsäurekonzentration an. So lag der Xyloseanteil an der Kohlenhydratfraktion in der ersten Stufe des Karussellwäschers bei etwas mehr als 26 %, in der zweiten Stufe schon bei über 33 % und im Wasser der Walzenpresse bei circa 51 %. Der Mannosegehalt betrug dagegen in den Lyophilisaten der Karussellwäscherstufen jeweils circa 11 % und war deutlich geringer als der Xylosegehalt. In den Lyophilisaten der Walzenpresse betrug der Anteil sogar nur 4 %. Der Glucoseanteil und damit der Cellulosegehalt nahm entgegengesetzt der Zunahme an Xylose über die drei Waschstufen ab.

Die Abnahme des Glucomannananteils mit der fortschreitenden Wäsche lässt vermuten, dass das Lösungsverhalten von Glucomannan bezüglich DS und DP ähnlich dem des Celluloseacetates ist.

Zusätzlich spielt für das Lösungsverhalten des Glucomannans sicherlich auch der nachgewiesene Galaktosesubstituent eine Rolle. Es stellte sich heraus, dass sich im essigsäurearmen Waschwasser der Walzenpresse Glucomannananteile mit höherem Gehalt an Galaktosesubstituenten lösen. Das Verhältnis zwischen Galaktose und Mannose ist in diesem Lyophilisat 1:8 und stammt offensichtlich aus der hochsubstituierten Glucomannanfraktion von Nadelholz, für die das Verhältnis zwischen Galaktose und Mannose in der Literatur mit 1:3 angegeben wird (Timell *et al.*, 1965; Sjöström, 1993d).

Im Verlauf der Zellstofferzeugung und der Acetylierung wird der natürliche Galaktosegehalt des hochsubstituierten Glucomannans um den Faktor 2,7 reduziert. Er ist aber immer noch so hoch, dass diese Fraktion im Vergleich zu den niedrigsubstituierten Anteilen ein anderes Lösungsverhalten aufweist. Die niedrigsubstituierte Fraktion, mit einem Verhältnis von Galaktose zu Mannose von rund 1:100, löst sich nur in den Waschstufen, wo die Essigsäurekonzentration höher ist.

Bezüglich des Xylans zeigt Tabelle 3.20, dass die Löslichkeit von Xylanstrukturen in den Waschwässern insgesamt deutlich höher ist als die des Glucomannans. Auf Grundlage der Ergebnisse kann man vermuten, dass das Löslichkeitsverhalten des Xylans bzw. des Xylanacetates durch die 4-O-MeGlcA-Substituenten positiv beeinflusst wird. In Tabelle 3.21 sind die 4-O-MeGlcA-Gehalte, welche durch Hydrolyse-HPAEC und Methanolyse-

Tabelle 3.21: 4-O-MeGlcA-Gehalte im Xylan der Prozesswässer, bestimmt durch saure Hydrolyse-HPAEC sowie durch Methanolyse-GC

Probe	Hydrolyse-HPAEC [mol%]	Methanolyse-GC [mol%]
Karussellwäscher 1. Stufe	7,4	10,5
Karussellwäscher 2. Stufe	9,9	12,7
Walzenpresse lyophilisiert	11,5	n. b.

GC ermittelt wurden, gegenübergestellt. Anhand der Ergebnisse wird wieder deutlich, dass mittels saurer Hydrolyse weniger 4-O-MeGlcA bestimmt wird als durch Methanolyse. Der Unterschied zwischen den zwei Bestimmungsmethoden ist allerdings nicht so ausgeprägt wie bei den nichtacetylierten Hemicellulosen der Zellstoffe (vgl. Tabelle 3.11). Grund dafür ist wahrscheinlich die Präsenz von Acetylgruppen, die den Abbau der 4-O-MeGlcA durch Decarboxylierung während der Hydrolyse behindern. Für die Decarboxylierung von Uronsäuren sind nach dem Konzept von Anderson & Garbutt (1963) freie Hydroxylgruppen als Angriffspunkte für Protonen nötig. Diese können aber durch die Acetylierung blockiert sein und erst zugänglich werden, wenn die Acetylgruppen im Laufe der Hydrolyse abgespalten werden. Stutz & Deuel (1958) weisen zwar darauf hin, dass Estergruppen an Uronsäuren die Decarboxylierung nur kurzzeitig behindern können. Aus ihrer Arbeit wird aber auch deutlich, dass die Geschwindigkeit der Decarboxylierung durch verschiedenste Reaktionsparameter stark beeinflussbar ist. Unter den angewendeten Hydrolysebedingungen ist der Abbau von 4-O-MeGlcA durch die Acetylgruppen offensichtlich vermindert worden.

Der 4-O-MeGlcA-Anteil im löslichen Xylan steigt mit abnehmender Essigsäurekonzentration der Prozesswässer. So konnten in der ersten Stufe des Karussellwäschers mittels Methanolyse-GC 10,5 mol% am gelösten Xylan gefunden werden. In der zweiten Stufe erhöhte sich der Gehalt auf 12,7 mol%. Für das essigsäurearme Wasser der Walzenpresse konnten wegen technischer Probleme bedauerlicherweise keine Methanolyse-GC-Werte bestimmt werden. Legt man jedoch auf Grundlage der Messungen an den Karussellwäscherlyophilisaten den Ausbeuteverlust an 4-O-MeGlcA von rund 20 % in der Hy-

droyse gegenüber der Methanolyse zugrunde, dann könnte der Methanolyse-GC-Wert für den 4-O-MeGlcA-Gehalt im Xylan aus dem Walzenpressenwasser circa 14 mol% betragen. Im Vergleich dazu lag der 4-O-MeGlcA-Anteil im Ausgangszellstoff bei nur 9,1 mol% und im Xylan des Celluloseacetates bei 7 mol%.

Die Abnahme der 4-O-MeGlcA-Gehalte der Xylane vom Zellstoff bis hin zu den Celluloseacetatflakes kann durch die Ausschleusung von höhersubstituierten Xylanfraktionen in den Fäll- und Waschschrinen erklärt werden. Mit diesen Ergebnissen wird auch klar, dass es im Xylan von Nadelholzchemiezellstoff unterschiedlich stark substituierte Fraktionen geben muss. Die höhersubstituierten Xylanketten werden während der Acetatwäsche bevorzugt entfernt, während die geringer substituierten Xylane in den Celluloseacetatflakes verbleiben.

Neben dem 4-O-MeGlcA-Substituenten wurde in den Lyophilisaten der Waschwässer auch Arabinose nachgewiesen. Den höchsten Gehalt hatte das Xylan aus der zweiten Karussellwäscherstufe, mit etwas über 1 mol%. Bei den anderen beiden Waschstufen lag der Wert unter 1 mol%. Das Vorhandensein von Arabinose ist besonders erstaunlich. Die furanosidische Bindung der Arabinose im Arabino-4-O-Methylglucuronoxylans von Nadelholz ist extrem säurelabil und wird sehr leicht im sauren Sulfitprozess abgespalten (Sjöström, 1993c; Annergren & Rydholm, 1959).

Es sollte geklärt werden, ob Arabinose als Substituent an den Xylanketten vorlag, oder ob es durch die sauren Bedingungen bei der Acetylierung abgespalten wurde und als Monomer in die Fäll- und Waschwässer übergegangen ist. Dazu wurde exemplarisch eine Probe des Wassers aus der Walzenpresse lyophilisiert und dialysiert. Die Dialysemembran hatte ein MWCO von 500. Bei diesem MWCO konnte sichergestellt werden, dass monomere Zucker aus der Probe entfernt wurden. Die dialysierte Probe wurde anschließend gefriergetrocknet und auf ihre Kohlenhydratzusammensetzung untersucht. Auch hier konnte Arabinose im Verhältnis von circa 1:100 zu Xylose nachgewiesen werden. Das beweist, dass Arabinose auch nach der Acetylierung noch am Xylan gebunden vorliegt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Monosacchariduntersuchungen an den Lyophilisaten der Waschwässer sehr aufschlussreich bezüglich der Substituenten von Hemicellulosen in Nadelholzsulfitchemiezellstoff waren. Die geringen Anteile von Arabinose im Xylan und von Galaktose im Glucomannan, welche im Zellstoff nicht nachweisbar waren, konnten durch das selektive Lösungsverhalten der substituierten Hemicellulosen in den Waschwässern nachgewiesen werden. Außerdem wurde gezeigt, dass die Abnahme des 4-O-MeGlcA-Gehaltes vom Nadelholzsulfitzellstoff 3 hin zum Celluloseacetat CA-NS3 durch die Ausschleusung von Xylanstrukturen mit erhöhtem 4-O-MeGlcA-Anteil verursacht wird.

3.3.3 Bestimmung von Oligomeren und Monomeren in den Prozesswässern

Im Zusammenhang mit den Molmassenverteilungen des Xylans im Celluloseacetat CA-NS3 und im dazugehörigen Ausgangszellstoff wurde auf das Fehlen von Xylooligomeren im Celluloseacetat hingewiesen (siehe Abbildung 3.15 auf Seite 106). Die SEC-Messungen ergaben, dass Xylanoligomere bis zu einem DP von 7 bis 8 vollständig entfernt wurden.

Die Vermutung liegt nahe, dass durch ihre geringe Kettenlänge die Kohlenhydratoligomere in den Waschstufen leicht aus dem Celluloseacetat herausgewaschen werden. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde eine Methode für die HPAEC entwickelt, die es möglich machte, an den deacetylierten Lyophilisaten die Gehalte von Xylo- und Cellooligomeren zu bestimmen. Die Monosaccharide wurden an den gleichen Proben mithilfe der Monosaccharid-HPAEC bestimmt.

Zur Quantifizierung und Identifizierung standen Xylooligosaccharidstandards bis DP 7, Mannooligomerstandards bis DP 6 und Cellooligosaccharidstandard bis DP 6 zur Verfügung. Die verwendeten Mannooligomerstandards von Mannbiose bis Mannohexaose entsprachen nicht genau den holzstämmigen Glucomannanbausteinen, denn das Verhältnis von Mannose zu Glucose beträgt für Nadelhölzer rund 3:1 (Fengel & Wegener, 1984d). Mian & Timell (1960) konnten zeigen, dass Mannooligomere bis DP=4 sowie Cellobiose im

Partialhydrolysat von O-Acetylgalaktoglucomannan (GGM) vorhanden sind, so dass die verwendeten Mannooligosaccharide zum Teil die Oligomere aus dem Glucomannan abbilden sollten.

Mannooligomere konnten mittels der Oligomer-HPAEC nicht quantifiziert werden. Bei keiner Probe konnten Peaks mit entsprechenden Mannooligomerstandards reproduzierbar identifiziert werden. Offensichtlich sind in den Prozesswässern keine oder nur geringe Mengen reiner, glucosefreier Mannooligomere vorhanden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Vorhandensein von Galaktosesubstituenten ebenfalls eine Zuordnung der Peaks verhindern würde.

Die Chromatogramme für die Trennung der Oligomere in den Prozesswasserströmen sind in Abbildung 3.18 zu sehen. Mit der entwickelten HPAEC-Methode konnte das Spektrum der Oligosaccharide bis weit über die DP's der vorhandenen Standards aufgelöst werden. Die Auswertung blieb allerdings auf den DP-Bereich der vorhandenen Standards beschränkt. Außerdem waren die Oligomere auch in diesem niedrigen DP-Bereich nicht immer zuzuordnen. Der Grund dafür waren, wie bereits diskutiert, die 4-O-MeGlcA- und Arabinosesubstituenten an bestimmten Xylooligomeren und Mischoligomere aus Glucose und Mannose, für die keine Standards zur Verfügung standen. In Abbildung 3.18 (A) sind anhand der Chromatogramme der Karussellwäscherproben die Peaks gekennzeichnet, die mit Hilfe von Standards auswertbar waren.

Das Wasser der Walzenpresse enthielt nur sehr geringe Anteile an Oligomeren, was durch Abbildung 3.18 (B) belegt wird. Der Grund für die wenigen Oligomere im Walzenpressenwasser kann die hohe Mobilität der kurzkettigen Oligomere sein, die deshalb schon früher im Prozess in den Waschstufen des Karussellwäscher ausgewaschen werden. Demnach werden in der Walzenpresse Hemicellulosen mit höherem DP, insbesondere höhermolekulares Xylan ausgewaschen.

Abbildung 3.18 (A) zeigt, dass die Ausformung der Chromatogramme zwischen den beiden Karussellwäscherproben sehr ähnlich ist. Es sind prinzipiell die gleichen Peaks über das gesamte Elutionsvolumen zu finden. Demnach gibt es im Oligomerbereich nur geringe qualitative Unterschiede zwi-

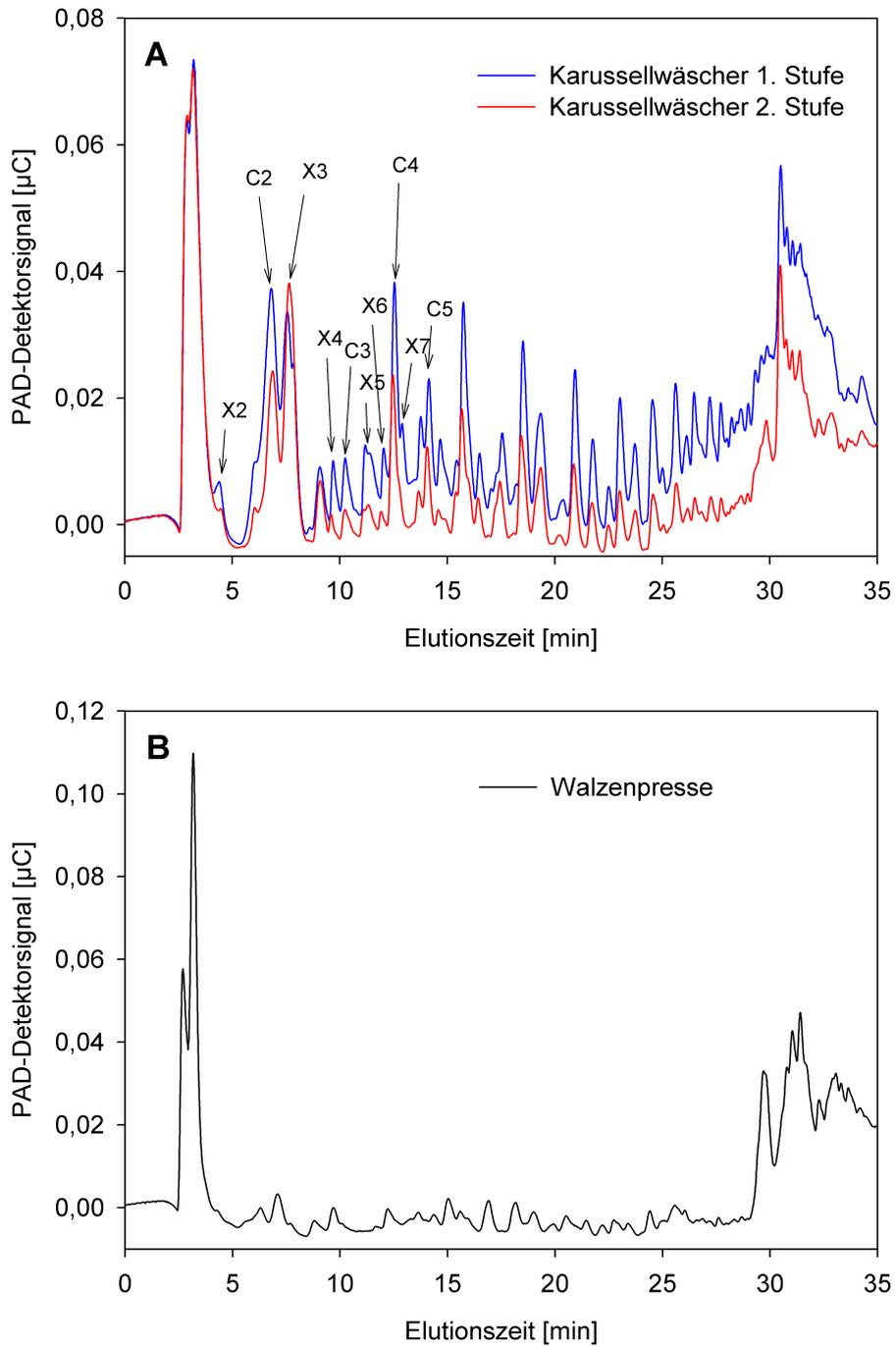


Abbildung 3.18: Chromatogramme der Oligomer-HPAEC an den deacetylierten Lyophilisaten der Karussellwäscherproben (A) und des Wassers der Walzenpresse (B); X2-X7 = Xylobiose bis Xyloheptaose; C2-C5 = Cellobiose bis Cellopentaose

schen den beiden Karussellwäscherstufen. Die Basisliniendriften der beiden Chromatogramme sind unterschiedlich stark ausgeprägt, was den direkten quantitativen Vergleich erschwert. Trotzdem kann man erkennen, dass sich die jeweiligen Peakhöhen an bestimmten Stellen unterscheiden. Vor allem ab dem Elutionsvolumen von 15 Minuten zeigt die Probe aus der ersten Karussellwäscherstufe deutlich größere Peaks. Im vorderen Bereich des Chromatogramms sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung von Oligomeren und Monomeren sind in Tabelle 3.22 aufgeführt. Die Prozentwerte beziehen sich auf den reinen, unacetylierten Kohlenhydratanteil, der über die schwefelsaure Totalhydrolyse mit anschließender Monosaccharid-HPAEC bestimmt wurde.

Der Anteil der einzelnen Monosaccharide am Gesamtkohlenhydratanteil ist in beiden Karussellwäscherstufen sehr gering und annähernd gleich niedrig. Auffällig ist der höhere Mannosegehalt im Vergleich zum Xylosegehalt, obwohl in beiden Waschstufen mehr Xylan als Glucomannan ausgewaschen wird (vgl. Tabelle 3.20). Arabinose und Galaktose konnten als Monosaccharide nicht nachgewiesen werden. Demnach müssen diese Zucker noch als Substituenten an den oligomeren und polymeren Hemicellulosenketten vorhanden sein und werden erst nach deren Totalhydrolyse nachweisbar.

An den Oligomerdaten lässt sich der Trend erkennen, dass die Oligomergehalte in der ersten Stufe mit steigendem DP leicht zunehmen und in der zweiten Stufe ab DP 5 eher abnehmen. Dieser Trend ist auch durch die Peakhöhen in den Chromatogrammen nachvollziehbar. Wahrscheinlich handelt es sich bei den dominanten Peaks der ersten Karussellwäscherstufe um Cellooligomere, deren mengenmäßige Bedeutung in der zweiten Stufe abnimmt, bis sie im Walzenpressenwasser kaum noch nachweisbar sind. Die Ergebnisse der Monosaccharidanalytik nach Totalhydrolyse aus Tabelle 3.20 belegen den kleiner werdenden Anteil des Celluloseacetates über die drei untersuchten Waschstufen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die abnehmende Löslichkeit der acetylierten Cellooligomere mit der geringeren Essigsäurekonzentration in der zweiten Stufe. Die Löslichkeit der Hemicellulosenacetate ist dagegen durch die Präsenz der Substituenten in diesen Waschwässern vergleichsweise besser.

Tabelle 3.22: Monomer- und Oligomergehalte in den deacetylierten Lyophilisaten aus den zwei Karussellwäscherstufen

	1. Stufe	2. Stufe
Monosaccharide [%]		
Glucose	0,2	0,2
Xylose	0,06	0,04
Mannose	0,2	0,2
Xylooligomere [%]		
X2	0,1	0,2
X3	0,4	0,5
X4	0,6	0,8
X5	0,7	1,0
X6	0,5	0,3
X7	0,8	0,4
Cellooligomere [%]		
C2	0,8	0,6
C3	0,5	0,6
C4	1,0	1,2
C5	0,9	0,5

Die ausgewerteten Xylo- und Cellooligomere stellen bei beiden Proben in Summe rund 6 % des Gesamtkohlenhydratanteils dar. In Anbetracht der Tatsache, dass die höheren DP-Bereiche, die substituierten Hemicellulosen-oligomere sowie die mannosehaltigen Oligomere nicht ausgewertet werden konnten, ist das ein hoher Wert, der die Bedeutung der oligomeren Struktur für die Ausschleusung von Hemicellulosen und Cellulose aus dem CA-Herstellungprozess unterstreicht.

Eine umfassendere Identifizierung und Quantifizierung aller auftretenden Oligosaccharide ist prinzipiell mit der angewendeten HPAEC-Methode möglich. Die erreichten Auflösungen der Einzelpeaks können im höheren DP-Bereich weiter optimiert werden. Die Identifizierung der substituentenhaltigen und der mannosehaltigen Oligomere kann bei dieser Methode jedoch nur durch die Verwendung strukturgleicher Oligomerstandards erreicht werden, die bis heute nicht kommerziell verfügbar sind. Die Arbeiten von Plante *et al.* (2001), Codée *et al.* (2008) und Seeberger (2008) lassen erhoffen, dass in

absehbarer Zeit komplexe Oligosaccharidstrukturen schnell synthetisch hergestellt werden können und auch kommerziell verfügbar sind.

3.4 Untersuchungen des Restlignins

3.4.1 Mikrokappazahl

Die Mikrokappazahlbestimmung ist eine von Berzins (1966) vorgestellte und als TAPPI-Methode UM 246 etablierte Methode zur Abschätzung des Ligningehaltes für geringe Probenmengen und für halbgebleichte Faserstoffe. Sie ist methodisch gesehen eine Anpassung der Kappazahlbestimmung an geringe Ligninmengen.

Erfasst werden durch den Summenparameter „Kappazahl“ die Anteile sämtlicher mit saurem Kaliumpermanganat oxidierbarer Substanzen in Zellstoffen. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Restlignin, es werden aber auch Hexenuronsäuren und andere, als „false lignin“ bezeichnete Substanzen, wie Zuckerabbauprodukte oder Extraktstoffe oxidiert (Li & Gellerstedt, 1998b; Li *et al.*, 2002b; Shin *et al.*, 2004). Bei verlängerten Messzeiten der Kappazahl kann es sogar zu einem messbaren Kaliumpermanganatverbrauch durch die ringoffenen, reduzierenden Endgruppen der Kohlenhydrate kommen (Li & Gellerstedt, 1998a).

Um von der Kappazahl auf den Ligningehalt schließen zu können, muss korrekterweise eine Eichbeziehung für den jeweils vorliegenden Lignintyp vorhanden sein. Zellstoffkochung und darauf folgende Bleichsequenzen wirken sich maßgeblich auf die Restligninstruktur aus. Die Korrelation zwischen Kappazahl und Restligningehalt kann sich dadurch erheblich verändern (Li *et al.*, 2002a). Tasman & Berzins (1957) ermittelten Regressionsgleichungen für verschiedene Kraft- und Sulfitzellstoffe. Für den praktischen Gebrauch beschrieben sie die Beziehung: $\text{Kappazahl} * 0,13 = \text{Klasonligningehalt [\%]}$ als ausreichend genau.

Zur Errechnung des prozentualen Restligningehaltes in Chemiezellstoffen mithilfe der Kappazahl liegen keine Literaturinformationen über Korrelationsfaktoren zwischen Ligningehalt und Kappazahl vor. Aufgrund der

oben genannten Störgrößen bei der Kappazahlbestimmung ist es auch nicht sinnvoll, die Kappazahl von Chemiezellstoffen mit dem Restligningehalt in Übereinstimmung bringen zu wollen. Allerdings ist sie ein guter Anhaltspunkt, um auch kleine Veränderungen im Gehalt oxidierbarer Substanzen nachvollziehen zu können. Z. B. benutzte Claus (2005) die Mikrokappazahl, um hochgebleichte Vorhydrolyse-MEA-Chemiezellstoffe zu charakterisieren. Dabei wirkten sich Unterschiede im Bleichchemikalieneinsatz sichtbar auf die ermittelten Mikrokappazahlen aus, die jeweils deutlich unter 0,5 lagen. Für einen Sulfit- und einen Vorhydrolysesulfatzellstoff zur Celluloseacetatproduktion gibt Sixta (2006f) Kappazahlwerte von 0,2 an.

Durch bestimmte Vorbehandlungen des Zellstoffes vor der Kappazahlbestimmung können ligninfremde Substanzen entfernt werden. Li & Gellerstedt (2002) empfehlen eine zweistufige Vorbehandlung mit Quecksilberacetat und Natriumborhydrit und nennen diese Methode „oxymercuration-demercuration kappa number“. Shin *et al.* (2004) zeigen den positiven Einfluss einer Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel zum Entfernen von Extraktstoffen aus Zellstoffen vor einer Kappazahlbestimmung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Ansatz aufgenommen und ein Vergleich der Kappazahlen von Chemiezellstoffen mit und ohne vorhergehende Acetonextraktion durchgeführt.

Mikrokappazahlen der Chemiezellstoffe

Die für die Chemiezellstoffe bestimmten Mikrokappazahlen sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Ein maßgebliches Problem bei der Bestimmung der Mikrokappazahl waren die hohen Zellstoffeinwaagen von bis zu 3 g. Diese waren nötig, um überhaupt einen messbaren Verbrauch an Kaliumpermanganat feststellen zu können. Durch die großen Zellstoffmengen kam es jedoch leicht zu Faseragglomerationen an der Messelektrode. Außerdem war die gleichmäßige Verteilung der Reaktionschemikalien durch die hohe Stoffdichte der Fasersuspension behindert.

Daher wurden alle Zellstoffe unter Vermeidung von Hitze in sehr kurzer Zeit zu einem Pulver zermahlen. Die Kappazahlen der gemahlten Proben

Tabelle 3.23: Mikrokappazahlen der ungemahlene und gemahlene Chemiezellstoffe; Mittelwerte aus Dreifachbestimmung ggf. mit Standardabweichung

Zellstoff	Mikrokappazahl	
	ungemahlen	gemahlen
Laubholz Sulfit	0,2	0,3
Laubholz VH-Sulfat	$0,17 \pm 0,058$	$0,3 \pm 0,0089$
Nadelholz Sulfit 1	$0,26 \pm 0,195$	$0,3 \pm 0,002$
Nadelholz Sulfit 2	$0,46 \pm 0,42$	$0,3 \pm 0,022$
Nadelholz Sulfit 3	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,018$
Baumwollinters	0,1	$0,2 \pm 0,01$

lagen in der gleichen Größenordnung wie die der ungemahlene. Dies bedeutet, dass keine wesentlichen Veränderungen aufgetreten sind. Zusätzlich verbesserte sich die Reproduzierbarkeit der Kappazahlbestimmung durch die Mahlung erheblich (vgl. Tabelle 3.23). Aus diesen Gründen werden im Folgenden nur die Kappazahlen der gemahlene Proben in die Betrachtung der Ergebnisse einbezogen.

Wie zu erwarten war, haben die Baumwollinters mit 0,2 die geringste Kappazahl. Alle anderen Zellstoffe liegen auf dem gleichen Niveau um 0,3. Der absolute Unterschied zu den Baumwollinters ist somit sehr gering. Hinsichtlich der Kappazahl konnten keine Unterschiede zwischen VH-Sulfat und Sulfitzellstoffen oder zwischen Laub- und Nadelholz festgestellt werden.

Da Baumwollinters kein Lignin enthalten (Kettering & Conrad, 1942; Temming *et al.*, 1972), kann die gemessene Kappazahl nur auf Chromophore zurückzuführen sein, die durch Monosaccharidabbau während der Bleiche entstehen (Rosenau *et al.*, 2004), sowie auf Extraktstoffe, die noch ungesättigte Strukturen enthalten. Der Einfluss der Extraktstoffe war auch bei den anderen Zellstoffen nachweisbar und wird im folgenden Abschnitt 3.4.1 diskutiert.

Auswirkungen von Extraktstoffen auf die Mikrokappazahl

Shin *et al.* (2004) haben gezeigt, dass der Extraktstoffgehalt von Laub- und Nadelholzkraftzellstoffen Auswirkungen auf die Bestimmung der Kappazahl

Tabelle 3.24: Mikrokappazahlen der acetoneextrahierten und anschließend gemahlene Chemiezellstoffe im Vergleich mit den nicht extrahierten Zellstoffen; Mittelwerte aus Dreifachbestimmung

Zellstoff	Mikrokappazahl	
	acetoneextrahiert	unextrahiert
Laubholz Sulfit	0,3	0,3
Laubholz VH-Sulfat	0,2	0,3
Nadelholz Sulfit 1	0,2	0,3
Nadelholz Sulfit 2	0,2	0,3
Nadelholz Sulfit 3	0,2	0,3
Baumwolllinters	0,1	0,2

hat. Die Autoren berichteten, dass der prozentuale Anteil an der Kappazahl bei ungebleichten und sauerstoffgebleichten Kraftzellstoffen mehr als 10 % betragen kann. Der Effekt war bei den untersuchten Laubholzzellstoffen stärker ausgeprägt als bei den Nadelholzzellstoffen. Wenn man die relativ hohen Ligningehalte der von Shin *et al.* (2004) untersuchten Zellstoffe betrachtet, kann man vermuten, dass der prozentuale Anteil der Extraktstoffe an der Kappazahl noch weiter steigt, wenn der Ligningehalt geringer ist.

Um den Einfluss der Extraktstoffe auf die Kappazahl der untersuchten Chemiezellstoffe festzustellen, wurden Mikrokappazahlen auch an gemahlene Zellstoffproben bestimmt, die zuvor mit Aceton im Soxhletextraktor analog der ISO Norm 14453:1997 extrahiert wurden. Der Effekt dieser Vorbehandlung auf die Kappazahl war bei fünf der sechs untersuchten Zellstoffe deutlich. Außer beim Laubholzsulfitzellstoff wurden alle Kappazahlwerte durch die Acetonextraktion um 0,1 Punkte verringert. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse von unextrahierten und extrahierten Zellstoffen findet man in Tabelle 3.24.

Der prozentuale Anteil der Extraktstoffe an der Kappazahl beträgt 33 % bei den holzstämmigen Zellstoffen bzw. 50 % im Falle des Baumwolllinters. Beim Laubholzsulfitzellstoff konnte kein Einfluss nachgewiesen werden. Der Extraktstoffgehalt dieses Zellstoffes ist jedoch im Vergleich zu den anderen holzstämmigen Zellstoffen deutlich kleiner (vgl. Tabelle 3.27), so dass der durch Kaliumpermanganat oxidierbare Extraktstoffanteil so gering sein

könnte, dass er durch die Ungenauigkeit der Kappazahlmessung nicht nachweisbar war.

Betrachtet man die Abnahme der Kappazahl für die natürlicherweise ligninfreien Baumwollinters, dann liegt der Einfluss lipophiler Extrakte auf die Kappazahl von hochreinen Chemiezellstoffen auf der Hand. An der untersuchten Baumwollintersprobe konnte eine Kappazahlverringering von 0,2 auf 0,1 durch Acetonextraktion nachgewiesen werden. Andere oxidierbare Strukturen verbleiben jedoch auch nach der Acetonextraktion in den Baumwollinters. Da es keine Ligninreste sein können, handelt es sich höchstwahrscheinlich um die von Rosenau *et al.* (2007) identifizierten aromatischen und quinoiden Strukturen, die unter thermischen, sauren oder basischen Bedingungen aus Monosacchariden entstehen können und die während der Zellstoffbleiche mit Chlordioxid zu weiteren zusätzlichen chromophoren Substanzen, den so genannten sekundären Chromophoren reagieren.

Es kann demnach festgehalten werden, dass die Mikrokappazahlen nach der Acetonextraktion für die Abschätzung des Restligningehaltes aussagekräftiger sind. Auf Grundlage dieser Daten gibt es einen nachweisbaren Unterschied zwischen dem Laubholzsulfitzellstoff und den anderen holzstämmigen Zellstoffen, die einen kleineren „Restligningehalt“ aufweisen. Es wurde versucht, mittels spektroskopischer Verfahren den Restligningehalt der Chemiezellstoffe genauer zu erfassen. Im Abschnitt 3.4.2 werden diese Versuche beschrieben. An dieser Stelle kann vorweg genommen werden, dass keine der angewendeten Methoden zu einem Ligninnachweis führte, so dass die weitere Differenzierung der bestimmten Mikrokappazahlen in tatsächliches Restlignin und in die von Rosenau *et al.* (2007) beschriebenen Strukturen im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Mikrokappazahlen der Celluloseacetate und des Filtertows

Die Veränderung des Restligningehaltes durch die Celluloseacetatherstellung wurde an den drei Celluloseacetaten und am Filtertow untersucht. Mikrokappazahlen wurden an den Celluloseacetaten in acetyliertem und deacetyliertem Zustand bestimmt. Der bei den Zellstoffen deutlich sichtbare Einfluss einer

Tabelle 3.25: Mikrokappazahlen der Celluloseacetate und des Filtertows, (n=3)

CA-Probe	Mikrokappazahl		
	unverändert	deacetyliert	deacetyliert + acetonextrahiert
CA-NS3	1	0,3	0,23
CA-LS	0,9	0,4	0,4
CA-LK	1	0,3	0,27
Tow	2,3	0,17	0,05

Acetonextraktion auf die Kappazahl wurde an den deacetylierten Acetaten ebenfalls untersucht. In Tabelle 3.25 sind die Mittelwerte von jeweils drei Einzelmessungen der Mikrokappazahlen aufgelistet.

Deutlich zu sehen ist, dass die ursprünglichen Celluloseacetate weitaus höhere Mikrokappazahlen aufweisen als ihre Ausgangszellstoffe. Zwei der drei CA-Proben haben eine Mikrokappazahl von 1, zum einen das Low-Catalyst-Acetat CA-NS3 und zum anderen das High-Catalyst-Acetat CA-LK. Die jeweiligen Ausgangszellstoffe haben mit 0,3 die gleiche Kappazahl. Das bedeutet, dass unabhängig von den zwei Herstellungsprozessen die Kappazahl in gleichem Maße erhöht wird. Offensichtlich werden beim Acetylierungsprozess neue oxidierbare Strukturen gebildet. Um welche Verbindungen es sich handelt, haben Rosenau *et al.* (2004) für Cellulosetriacetat untersucht. Sie konnten zeigen, dass Chromophore in Cellulosetriacetat auf Zuckerabbauprodukte, auf Kondensationsprodukte von Essigsäurederivaten und auf Kombinationen dieser Substanzen untereinander zurückzuführen sind. Alle vorgestellten Strukturen können sich unter den sauren Bedingungen während des Celluloseacetatherstellungsprozesses bilden.

Die Kappazahl des Filtertows hatte mit 2,3 einen deutlich höheren Wert als die Celluloseacetatflakes CA-NS3, aus denen das Tow gesponnen wurde. Die Generierung neuer oxidierbarer Strukturen ist bei der Auflösung der Celluloseacetatflakes in Aceton und bei der anschließenden Verspinnung wenig plausibel. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Erhöhung der Kappazahl auf Substanzen zurückgeht, die den CA-Flakes beigemischt werden, um

eine bessere Verspinnung bzw. bestimmte Eigenschaften des fertigen Filtertows zu erreichen. Dieses sogenannte Spinn-Finish enthält u.a. Spinnöle und auch Pigmente wie Titandioxid. Die genaue Zusammensetzung und Natur der Spinn-Finish Chemikalien war im Rahmen dieser Arbeit nicht bekannt, so dass ihr Einfluss auf die Kappazahl nicht weitergehend diskutiert werden kann.

Die Celluloseacetate und das Tow wurden deacetyliert, um die Mikrokappazahl an den rein cellulosischen Proben im Vergleich zu den Zellstoffen bestimmen zu können. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 3.25 aufgelistet. Für alle Proben sind die Werte deutlich kleiner als bei den gleichen Proben in acetylierter Form. Das Tow hat mit 0,17 den kleinsten und das CA-LS mit 0,4 den größten Mikrokappazahlwert.

Durch die Deacetylierung wurden demnach oxidierbare Verbindungen entfernt und die Kappazahlen wieder auf das Niveau der Ausgangszellstoffe gebracht. Rosenau *et al.* (2004) haben gezeigt, dass nur ein Teil der Chromophore in CTA kovalent gebunden vorliegen. Die beobachtete Verkleinerung der Kappazahl war bei der CA-NS3- und bei der CA-LK-Probe mit 0,7 Kappazahlpunkten größer als bei der CA-LS-Probe, wo die Kappazahl nur um 0,5 Punkte abgesenkt wurde. Offensichtlich waren in den Proben CA-NS3 und CA-LK mehr ungebundene Chromophore vorhanden.

Die zusätzliche Einführung ungesättigter kovalent gebundener Strukturen, wie sie Rosenau *et al.* (2004) beschrieben haben, könnte bei der CA-LS und bei der CA-LK-Probe der Fall sein. Die Mikrokappazahlen bleiben mit 0,4 bzw. 0,3 auch nach der Deacetylierung über den Werten der Ausgangszellstoffe von 0,3 und 0,2. Bei dem Celluloseacetat CA-NS3 hat die Kappazahl nach der Deacetylierung mit 0,3 genau den Wert des Nadelholzausgangszellstoffes erreicht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Rohstoff, ob Laub- oder Nadelholzzellstoff, von größerer Bedeutung bezüglich oxidierbarer Substanzen ist, als das Herstellungsverfahren High- oder Low-Catalyst. Allerdings müssten diesbezüglich vertiefende Untersuchungen durchgeführt und insbesondere weitere sortenreine CA untersucht werden, um genauere Aussagen treffen zu können.

Der Einfluss einer Acetonextraktion auf die Mikrokappazahl zeigte sich auch bei den Celluloseacetaten und dem Filtertow. Der Effekt ist bei den deacetylierten Acetaten jedoch geringer ausgeprägt als bei den Ausgangszellstoffen, wie Tabelle 3.25 zeigt. Deutlich ist dagegen die Absenkung beim deacetylierten Filtertow zu sehen. Das Acetat aus dem Laubholzsulfitzellstoff (CA-LS) zeigt, wie auch schon der Ausgangszellstoff, keine Veränderung nach einer Extraktion mit Aceton.

Der Unterschied in der Mikrokappazahl zwischen deacetyliertem Celluloseacetat (0,3) und deacetyliertem Filtertow (0,17) und die starke Absenkung der Mikrokappazahl im deacetyliertem Tow von 0,17 auf 0,05 nach der Acetonextraktion deuten darauf hin, dass im Verarbeitungsprozess vom Celluloseacetat zum Filtertow oxidierbare Strukturen entfernt werden.

Durch die Filtration der Spinnlösung werden ungelöste, gequollene Partikel aus der Celluloseacetatlösung abgeschieden. Diese Gelpartikel enthalten einen hohen Anteil an Hemicellulosenacetaten (Bradway, 1954; Neal, 1965; Gardner & Chang, 1974; Wilson & Tabke, 1974). Mit den Gelen werden aber offensichtlich auch oxidierbare Strukturen zurückgehalten. Ob es sich dabei um Restlignin z. B. in Form von Lignin-Kohlenhydratkomplexen handelt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gezeigt werden. In der Literatur geben einzig Gübitz *et al.* (1998) Hinweise, dass in Nadelholzsulfitchemiezellstoff rund ein Viertel der Hemicellulosen in Form von Lignin-Kohlenhydratkomplexen (LCC) vorliegen könnte.

Aus dem Celluloseacetat werden durch die Gelabtrennung vor dem Verspinnen zum Filtertow etwas weniger als 50 % der oxidierbaren Strukturen entfernt. Die restlichen 50 % im deacetylierten Filtertow lassen sich zum größten Teil durch Aceton extrahieren und sind somit hauptsächlich auf Extraktstoffe zurückzuführen. Dieser Extraktstoffanteil an der Kappazahl beträgt 0,12 Kappazahlpunkte. Im Vergleich dazu bewirkt die Acetonextraktion der deacetylierten CA-Flakes einen Abfall der Kappazahl um 0,1. Beide Werte stimmen im Rahmen der Messungenauigkeiten gut überein. Das bedeutet, dass der Anteil oxidierbarer Substanzen in der Extraktstofffraktion des Celluloseacetates und des Filtertows im Prozess unverändert bleibt.

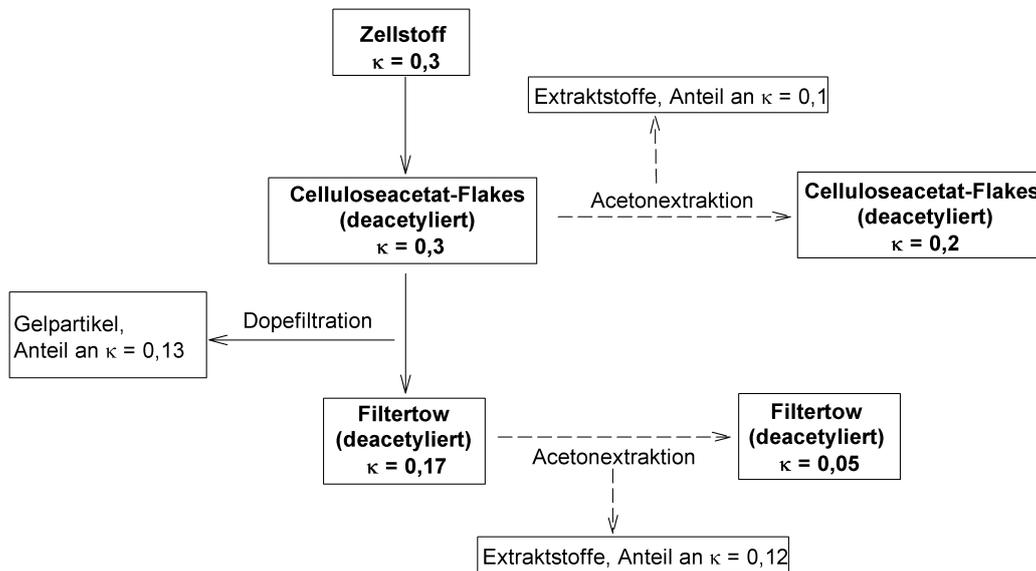


Abbildung 3.19: Schema der Kappazahlveränderungen durch die CA- und Filtertowherstellung am untersuchten Nadelholzsulfitzellstoff 3, des daraus hergestellten CA-NS3 und des Filtertows

Nur eine sehr geringe Restmenge oxidierbarer Substanzen ($\kappa=0,05$) lässt sich nach der Acetonextraktion des deacetylierten Filtertows nachweisen. Wenn man zu diesem Wert den rechnerischen Wert der wegfiltrierten oxidierbaren Strukturen von 0,13 addiert, dann ergibt sich für ein hypothetisch unfiltriertes, acetonextrahiertes deacetyliertes Filtertow eine Kappazahl von 0,18. Dieser Wert stimmt gut mit der bestimmten Kappazahl von 0,2 für deacetyliertes, acetonextrahiertes Celluloseacetat CA-NS3 überein.

Zusammenfassend stellt Abbildung 3.19 den diskutierten Sachverhalt dar. Wichtig für die Betrachtung der Veränderung der Kappazahl des Ausgangszellstoffes über den CA-Filtertowprozess waren der Deacetylierungsschritt und die Acetonextraktion. Zum einen konnte durch die Untersuchung des Filtertows und die Acetonextraktion der Proben der deutliche Einfluss der Dopefiltration auf die Ausschleusung von oxidierbaren Substanzen im Gelanteil herausgefunden werden, und zum anderen wurde der Anteil der Extraktstoffe an der Kappazahl von Celluloseacetat klar festgestellt.

3.4.2 Alternative Versuche zur Ligninbestimmung

Neben der Mikrokappazahlbestimmung wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe anderer Möglichkeiten untersucht, den Restligningehalt in Chemiezellstoffen zu erfassen. Hauptsächlich handelte es sich um spektroskopische Methoden, welche die UV- oder Lichtabsorption des Lignins oder von Ligninderivaten erfassen.

Säurelösliches Lignin in Zellstoffhydrolysaten

Ein Ansatz war die UV-spektrometrische Messung des säurelöslichen Lignins in Anlehnung an die TAPPI Norm UM 250. Nach einer zweistufigen Hydrolyse der Zellstoffproben konnte erwartungsgemäß kein säureunlösliches Lignin als Hydrolyserückstand festgestellt werden. Vorhandene Restligninstrukturen mussten somit im schwefelsauren Hydrolysat gelöst vorliegen.

Nach Maekawa *et al.* (1989) sollte das säurelösliche Lignin bei einer Wellenlänge von 205 nm im Falle von Laubholzlignin und bei 200 nm im Falle von Nadelholzlignin detektiert werden. Die Absorption bei 280 nm ist durch die Absorption der Kohlenhydratabbauprodukte wie Furfural und Hydroxymethylfurfural zu stark überlagert (Marraccini & Kleinert, 1959). Eigene UV-Messungen der schwefelsauren Lösungen von Glucose und Xylose, die unter den gleichen Bedingungen wie bei der Hydrolyse der Zellstoffe behandelt wurden, haben gezeigt, dass die Abbauprodukte auch deutliche lokale Absorptionsmaxima um 230 nm und 195 nm haben. Aus diesem Grund schien eine Auswertung der Absorptionsmaxima in den Spektren der Zellstoffhydrolysate nicht sinnvoll, denn die Zuckerabbauprodukte bilden mengenmäßig eine größere Fraktion als das Restlignin und überlagern das Ligninsignal auch bei 200 nm. Die Ergebnisse von Turunen & Turunen (1967) konnten in diesem Sinne bestätigt werden.

Nitrosomethode

Die Untersuchung von Zellstoffhydrolysaten auf phenolische Restligninstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit mittels der Nitrosomethode versucht.

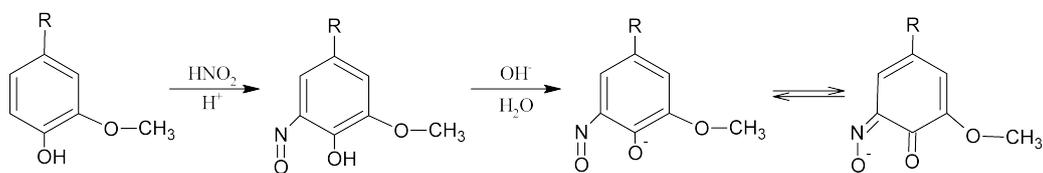


Abbildung 3.20: Reaktionsmechanismus der kolorimetrischen Nitrosoligninbestimmung

Pearl & Benson (1940) veröffentlichten einen kolorimetrischen Test zur Bestimmung des Sulfitablaugengehaltes in Meerwasser. Schon frühere Arbeiten von Stoughton (1936) und Wetlaufer *et al.* (1939) beschreiben die kolorimetrische Bestimmung von Phenolen nach dem gleichen Prinzip. Die standardisierte kolorimetrische Bestimmung von SSL-Gehalten in Wasser und Abwässern wurde durch die Arbeiten von Goldschmid & Maranville (1959), Barnes *et al.* (1963) und Felicetta & McCarthy (1963) vorangetrieben und war fortan als Pearl-Benson Methode, Nitrosomethode oder Nitrosoligninmethode bekannt. Bei dieser Methode wird Sulfitablauge oder Abwasser mit salpetriger Säure behandelt, die durch die Zugabe von wässriger Natriumnitritlösung und Essigsäure entsteht. Danach wird die Reaktionslösung alkalisiert und nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten die Lichtabsorption bei 430 nm im Photometer gemessen.

Die Lichtabsorption wird durch die stabilisierte Mesomerisierung des Nitrosophenolanions hervorgerufen. Entscheidend für die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktion ist eine unsubstituierte ortho-Stellung bezüglich der phenolischen Hydroxylgruppe, wie sie beim H- und G-, nicht jedoch beim S-Ligninbaustein vorhanden ist. Der Reaktionsmechanismus ist in der Abbildung 3.20 zu sehen.

Obwohl sich die zuletzt genannten Arbeiten auf die Bestimmung von Sulfitlignin beziehen, ist die Methode auch zur Bestimmung von Kraftlignin geeignet (Henriksen & Kesler, 1967). Entscheidend für die Farbreaktion ist der phenolische Ring mit unsubstituierten Positionen neben der phenolischen Hydroxylgruppe. Die Methode ist sehr empfindlich und kann unter idealen Messbedingungen Lignosulfonate bis zu einer Verdünnung von 0,2 ppm nach-

weisen (Lin & Dence, 1992). Da in Chemiezellstoffen das Restlignin nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein kann, sollte diese Methode empfindlich genug sein, um phenolische Gruppen nachzuweisen.

Es konnte jedoch bei keinem der sechs Zellstoffhydrolysate eine Absorption bei 430 nm festgestellt werden. Das bedeutet, dass in den Hydrolysaten keine Restligninstrukturen mit unsubstituierter Orthostellung am Phenolring vorhanden sind bzw. dass ihre Konzentration zu gering ist. Kondensationsreaktionen zwischen Kohlenhydraten und Lignin führen nach Koshijima (2003) nicht zu einer Blockierung der Ortho-Stellung am Phenolring, sondern zu einer Reaktion an der Meta-Position.

UV-Messungen der Zellstoffe in Cadoxen

In einem weiteren Versuch wurden die Zellstoffe in Cadoxen gelöst, um die störenden säurehydrolytischen Abbauprodukte der Kohlenhydrate während der UV-Messung ausschließen zu können. Das farblose Celluloselösungsmittel Cadoxen wurde von Jayme & Neuschäffer (1957) vorgestellt und später von Donetzhuber (1964) und Sjöström & Enström (1966) benutzt, um Untersuchungen zur UV-spektroskopischen Bestimmung von Lignin in Zellstoffen durchzuführen. Sjöström & Enström (1966) weisen jedoch auf die hohe Eigenabsorption des Lösungsmittels um 230 nm hin, was eine präzise Auswertung der Spektren in diesem Bereich erschwert. Durch eine Verdünnung des Cadoxens mit Wasser im Verhältnis 1:1 wird das Absorptionsmaximum der Cadoxenlösung zu kleineren Wellenlängen verschoben. Mit dieser Methode bestimmten Evtuguin *et al.* (2002) den Restligningehalt in verschiedenen Kraftzellstoffen und Chinchole (1973) den Ligningehalt von Chemiezellstoffen mittels UV-Absorption bei 230 nm. Jedoch wurde von den Autoren für die Quantifizierung des Restlignins ein Absorptionskoeffizient benutzt, der nur eine Näherung darstellt, weil er an isolierten Ligninen anderer ligninreicher Substrate bestimmt wurde.

In Abbildung 3.21(A) sind die UV-Absorptionen der sechs untersuchten Chemiezellstoffe abgebildet. Wie man sehen kann, liegt bei allen Zellstoffen ein Absorptionsmaximum um 230 nm vor. Augenscheinlich ist demnach die

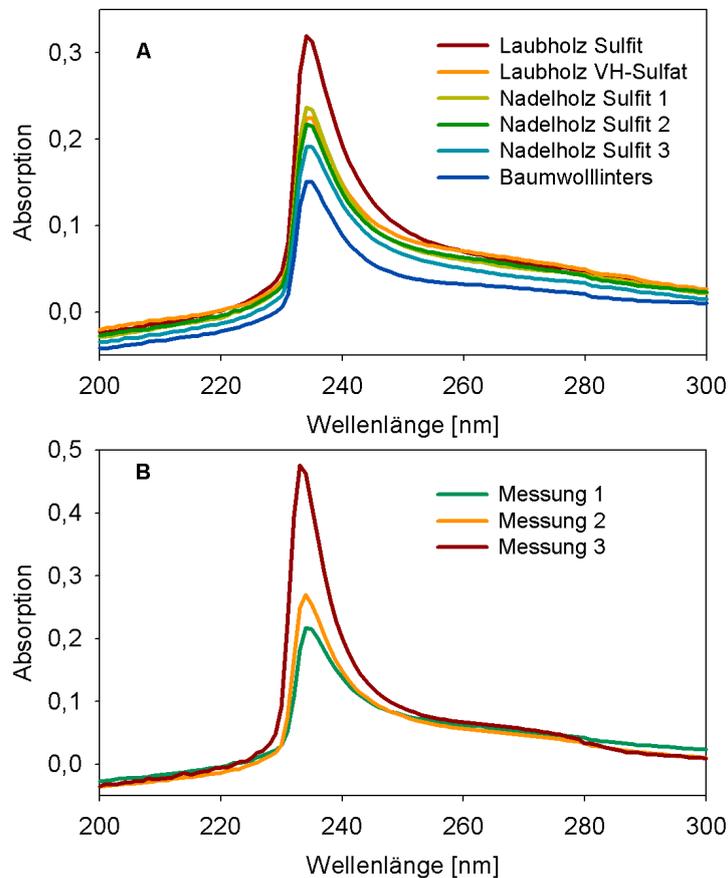


Abbildung 3.21: UV-Absorptionsspektren der Chemiezellstoffe in Cadoxen (A) sowie die Variation zwischen drei identischen Messungen der UV-Absorptionsspektren des Nadelholzsulfitzellstoffes 2 in Cadoxen (B)

Methode geeignet, den Restligningehalt zu bestimmen. Bei der Durchführung der Messungen wurde jedoch festgestellt, dass die UV-Absorption für keinen der Zellstoffe reproduzierbar gemessen werden konnte.

Abbildung 3.21(B) zeigt die Schwankungen zwischen drei identischen Messungen am Beispiel des Nadelholzsulfitzellstoffes 2. Die Werte der UV-Absorption bei 234 nm schwanken in diesem Fall zwischen 0,47 und 0,21. Ein eindeutiges Zeichen, dass die Hintergrundabsorption des Cadoxens zu großen Einfluss auf die Messung hat. Kleine Unterschiede zwischen den Zellstoffen mit ihren geringen Restligningehalten können demnach mit dieser Methode

nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter verfolgt.

3.5 Untersuchungen der Extraktstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die lipophilen Extrakte der Chemiezellstoffe, der Celluloseacetate und des Filtertows untersucht. Im Folgenden wird der Begriff Extraktstoffe oder Extrakte ausschließlich als Bezeichnung für die mit unpolaren, organischen Lösungsmitteln extrahierbaren lipophilen Substanzen verwendet. Anorganika und wasserlösliche Kohlenhydrate, die per Definition nach Fengel & Wegener (1984e) auch zu den Extraktstoffen gehören, wurden nicht untersucht.

Chemiezellstoffe für die Celluloseacetatherstellung haben einen sehr geringen Extraktstoffgehalt, der in der Regel zwischen 0,01 % und 0,08 % liegt. Trotz dieser geringen Mengen können die Extraktstoffe eine bedeutendere Rolle spielen als das Restlignin. Sie können sich z. B. entscheidend auf die Farbe eines hergestellten Celluloseacetates auswirken (Saka & Matsumura, 2004). Außerdem wird vermutet, dass sie beim Filtertowspinnprozess in den Spinnäulen Ablagerungen bilden (Hinck *et al.*, 1985).

Für eine hohe Reinheit von Chemiezellstoffen müssen auch die Extraktstoffe während der Zellstoffkochung und Bleiche möglichst vollständig entfernt werden. Die im Zellstoff verbleibenden Mengen sind sehr gering und in ihrer chemischen Struktur oft verändert. Bei der Zellstoffkochung treten vor allem Isomerisierungsreaktionen auf (Sjöström, 1993e,f; Potthast, 2006a,b). Die größten chemischen Veränderungen an den Extraktstoffen treten jedoch in der Zellstoffbleiche vor allem während der letzten Bleichstufen auf. In den ersten Bleichsequenzen reagieren die Bleichchemikalien hauptsächlich mit dem Restlignin (Freire *et al.*, 2005).

In einer Reihe von Artikeln wurden die chemischen Veränderungen der Extraktstoffe in der Zellstoffbleiche während ECF- und TCF-Sequenzen beschrieben (Björklund *et al.*, 1995; Peng *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 1995; Bergelin *et al.*, 2003; Freire *et al.*, 2003, 2005). Die Artikel stellen heraus, dass in der Bleiche bei allen Extraktstoffsubstanzen vor allem ungesättigte

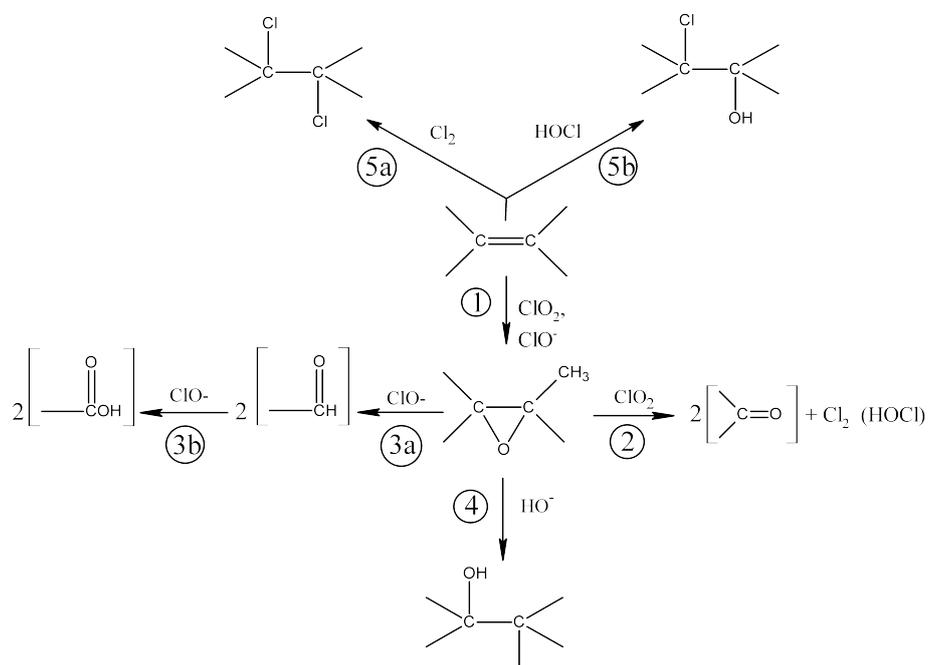


Abbildung 3.22: Reaktionen an Doppelbindungen von Extraktstoffen während der Zellstoffbleiche, nach Dence (1996b).

chemische Bindungen angegriffen werden. Gesättigte Extraktstoffe, wie einige Sterole, sind weitestgehend stabil. Björklund *et al.* (1995) zeigen diesen Sachverhalt für Fettsäuren und Sterole in Kraftzellstoffen aus Birke und Nadelhölzern. Peng *et al.* (1999) beschreiben die Oxidation von Sterolen und Triterpenalkoholen in Aspenkraftzellstoffen. Die Autoren konnten nachweisen, dass die Oxidation durch Bleichchemikalien in der Nähe von Doppelbindungen oder direkt an ihnen auftritt und dass zusätzlich Hydroxyl- oder Carbonylgruppen eingeführt werden können.

Während der Bleiche werden Doppelbindungen von Extraktstoffen nach den in Abbildung 3.22 gezeigten Wegen verändert. Am Anfang steht die oxidative Bildung eines Epoxids (1). Bei der weiteren Reaktion dieser intermediären Struktur mit Chlordioxid oder Hypochlorit wird der Epoxidring zerstört, und es entstehen zwei Fragmente mit Carbonylgruppen (2) oder Carboxylgruppen (3b über 3a). Unter alkalischen Bedingungen werden die Epoxidstrukturen durch den nukleophilen Angriff von Hydroxidionen in ein

Diol umgewandelt (4). Bei Anwesenheit von Chlor oder Hypochlorit können die Produkte auf den Wegen (5a) und (5b) auch chloriert werden (vgl. Dence (1996b)).

Zu der Effektivität verschiedener Bleichchemikalien beim Abbau von Extraktstoffen bemerken Freire *et al.* (2003), dass Chlordioxid und Ozon ungesättigte Fettsäuren und Sterole sehr stark abbauen, wohingegen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid diese Substanzen nur teilweise angreifen.

3.5.1 Aceton-/DCM-Extrakte der Chemiezellstoffe

Üblicherweise wird der Extraktstoffgehalt in Chemiezellstoffen nach einer Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel gravimetrisch bestimmt. Die verschiedenen gängigen Normen sind in Tabelle 3.26 aufgelistet. Sie sind für Papier- und Chemiezellstoffe gleichermaßen gültig. In der Industrie weit verbreitet ist die gravimetrische Bestimmung des Dichlormethanextraktes. DCM löst sehr selektiv hydrophobe Substanzen, ist jedoch toxisch und sollte aus Umweltschutzgründen nicht mehr benutzt werden. Deshalb empfiehlt SCAN seit 1997 in ihrer Norm, DCM durch Aceton zu substituieren. Auch die ISO-Norm schreibt Aceton als Extraktionsmittel vor. Allerdings weisen Gruber *et al.* (2002) darauf hin, dass die Menge an acetonextrahierbaren Substanzen in Chemiezellstoffen etwas größer ist als die der DCM-extrahierbaren und somit beide Extraktionsmittel nur bedingt miteinander vergleichbar sind.

Tabelle 3.26: Normen für die gravimetrische Bestimmung der Extraktstoffgehalte in Zellstoffen

Normungsausschuss	Normnummer	Extraktionsmittel
ISO	14453:1997	Aceton
SCAN	CM 49:03	Aceton
Zellcheming	IV/43/67	DCM
ASTM	D3971-89(2004)	DCM
TAPPI	T 204 CM-07	DCM oder Ethanol-Benzen 1:3

Quantitative Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle sechs Zellstoffe sowohl mit DCM als auch mit Aceton extrahiert. Die gravimetrisch bestimmten Extraktstoffgehalte aller sechs Zellstoffe sind in Tabelle 3.27 aufgelistet. Mit Werten zwischen 0,023 und 0,09 liegen alle Zellstoffe inklusive der Baumwollinters im Rahmen der für die CA-Produktion üblichen Spezifikationen (Saka & Matsumura, 2004; Temming *et al.*, 1972). Chemiezellstoffe geringerer Reinheit für die Viskoseproduktion können deutlich höhere Werte bis 0,2 % aufweisen (Christoffersson *et al.*, 2002).

Wie man aus den Daten ersehen kann, sind die Mengen acetonlöslicher Extraktstoffe leicht größer als die DCM-löslichen. Nur beim Laubholzsulfitzellstoff ist die DCM-lösliche Fraktion größer. Die Abbildung 3.23 stellt die Daten aus Tabelle 3.27 grafisch dar. Der relative gravimetrische Unterschied zwischen Aceton- und DCM-Extrakt ist für die einzelnen Zellstoffe sehr verschieden. Beim Nadelholzsulfitzellstoff 1 ist der Acetonextrakt um den Faktor 1,57 größer als der DCM-Extrakt. Beim Laubholz-VH-Sulfatzellstoff beträgt der gleiche Faktor nur 1,08. Die Differenz zwischen Aceton- und DCM-Extrakt ist bei den untersuchten Nadelholzzellstoffen tendenziell größer als bei den Laubholzzellstoffen. Die Baumwollinters liegen mit 1,38 zwischen den Extremen der Zellstoffe.

Die größeren Mengen an Acetonextrakt stimmen gut mit Hinweisen aus der Literatur überein. Nach Aussagen von Sjöström & Brodin (1996) extrahiert Aceton im Allgemeinen mehr Substanzen aus Zellstoffen als DCM. Gru-

Tabelle 3.27: Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der untersuchten Chemiezellstoffe, (n=2)

Zellstoff	Acetonextrakt [%]	DCM-Extrakt [%]
Laubholz Sulfit	0,023	0,029
Laubholz VH-Sulfat	0,054	0,050
Nadelholz Sulfit 1	0,058	0,037
Nadelholz Sulfit 2	0,049	0,040
Nadelholz Sulfit 3	0,090	0,068
Baumwollinters	0,033	0,024

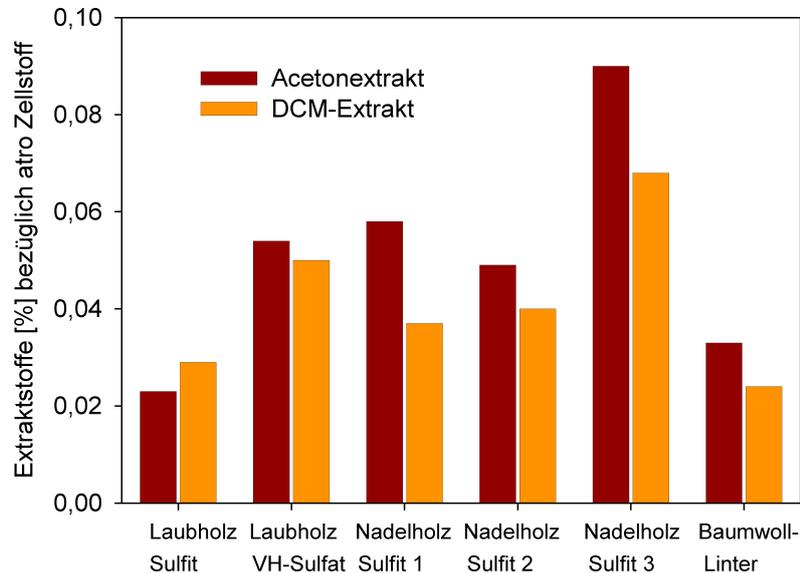


Abbildung 3.23: Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der Chemiezellstoffe durch die Extraktion mit Aceton und DCM

ber *et al.* (2002) konnten diesen Unterschied auch für Chemiezellstoffe zeigen, obwohl die absolute Differenz gering war. Sie vermuten, dass Aceton im Vergleich zu DCM mehr polare Substanzen aus Chemiezellstoffen extrahiert, dass jedoch die Fraktion der hydrophoben Substanzen nur unvollständig extrahiert wird. Eine genaue Untersuchung der Stoffgruppenbilanz beider Extrakte führten die Autoren jedoch nicht durch.

Absolut gesehen sind die Unterschiede zwischen DCM- und Acetonextrakt für die Nadelholzsulfitzellstoffe sowie für die Baumwolllinters deutlich ausgeprägt. Bei den Laubholzzellstoffen ist der absolute Unterschied geringer und unter den angewendeten experimentellen Bedingungen wahrscheinlich nicht signifikant.

Qualitative Untersuchungen

Um qualitative Unterschiede in den Zusammensetzungen der DCM- und Acetonextrakte feststellen zu können, wurden alle Extrakte gaschromatogra-

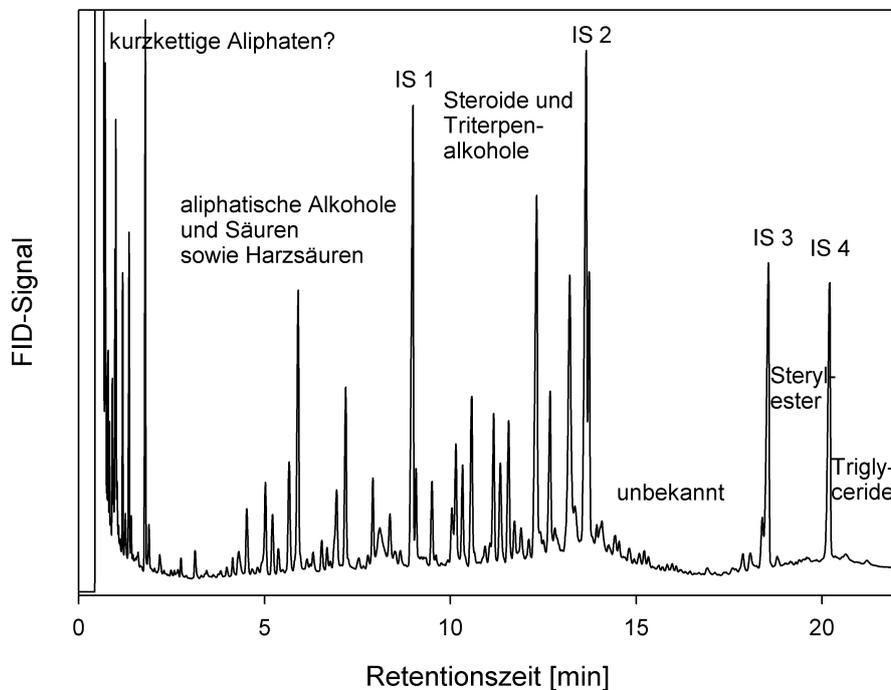


Abbildung 3.24: Gaschromatogramm des Acetonextraktes vom Laubholz-VH-Sulfatzellstoff nach der Silylierung (IS 1 = Heneicosansäure, IS 2 = Betulin, IS 3 = Cholesteryl-Heptadecanoat und IS 4 = 1,3-Dipalmitoyl-2-Oleocyl-Glycerol)

phisch nach der von Örsa & Holmbom (1994) beschriebenen Methode untersucht. Diese Methode erfasst folgende Substanzklassen: aliphatische Säuren und Alkohole, Harzsäuren, Steroide und Triterpenoide, Sterylester sowie Triglyceride. Abbildung 3.24 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm des Acetonextraktes von Laubholz-VH-Sulfat mit den Elutionsbereichen der genannten Stoffgruppen.

Beim Vergleich der Gaschromatogramme vom DCM- und Acetonextrakt jeweils eines Zellstoffes konnten bei keinem der untersuchten Zellstoffe auffällige qualitative Unterschiede festgestellt werden. Der mengenmäßige Unterschied ist somit weniger auf eine Extraktion unterschiedlicher Substanzklassen als auf die gleichmäßig höhere Ausbeute im Acetonextrakt zurückzuführen.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme in Abbildung 3.25 zeigt teilweise deutliche Unterschiede zwischen Aceton- und DCM-Extrakt. Dieses Ergebnis stimmt mit den gravimetrischen Bestimmungen überein (Abbildung 3.23). Alle Zellstoffe bis auf den Laubholzsulfit haben bezüglich der untersuchten Substanzgruppen höhere Extraktstoffausbeuten im Acetonextrakt. Beim Nadelholzsulfitzellstoff 1 ist dieser Unterschied besonders deutlich zu sehen. Dort wurde bei allen erfassten Substanzgruppen mit DCM weniger extrahiert als mit Aceton. Der gravimetrische Unterschied zwischen Aceton- und DCM-Extrakt ist bei diesem Zellstoff ebenfalls am größten.

In Abbildung 3.24 wurde ein typisches Gaschromatogramm der Extraktstoffe am Beispiel des Laubholz-VH-Sulfatzellstoffes gezeigt. Die quantitative Auswertung der abgebildeten Substanzklassen wurde mithilfe der vier benutzten internen Standards durchgeführt. Heneicosansäure wurde für die Auswertung der Fettsäuren, Harzsäuren und langkettigen Alkohole, Betulin für die Auswertung der Steroide und Triterpenalkohole sowie für die unbekannte Gruppe C verwendet. Für die Sterylester- und Triglyceridauswertung kamen Cholesteryl-Heptadecanoat bzw. 1,3-Dipalmitoyl-2-Oleocyl-Glycerol zum Einsatz. Alle verwendeten internen Standards sind Substanzen, die als Referenz den jeweiligen Extraktstoffklassen in Holz chemisch sehr ähnlich sind. Wie am Anfang dieses Kapitels schon diskutiert wurde, liegen in den Zellstoffen die Extraktstoffe nach der Zellstoffkochung und Bleiche chemisch verändert vor. Da es jedoch keine kommerziellen Standards für die chemisch veränderten Extraktstoffe gibt, muss mit einer mehr oder weniger großen Diskrepanz bezüglich der Responsefaktoren zwischen den Standards und den erfassten Substanzen gerechnet werden. Die errechneten Ausbeuten der GC-Messungen ergeben lediglich eine Wiederfindung der Proben von circa 20%. Diese große Differenz zu 100% muss noch auf andere Faktoren als die unterschätzten Responen zurückzuführen sein. Es ist z. B. möglich, dass mit der in dieser Arbeit verwendeten GC-Methode Teile des Extraktes nicht erfasst werden. Bei Elutionszeiten von weniger als 2 Minuten eluieren kurzketige aliphatische Bruchstücke der Extraktstoffe, die wegen der Koelution von Verunreinigungen und dem Einspritzpeak nicht in die Auswertung eingehen konnten, obwohl sie deutlich in den Chromatogrammen zu sehen waren (vgl.

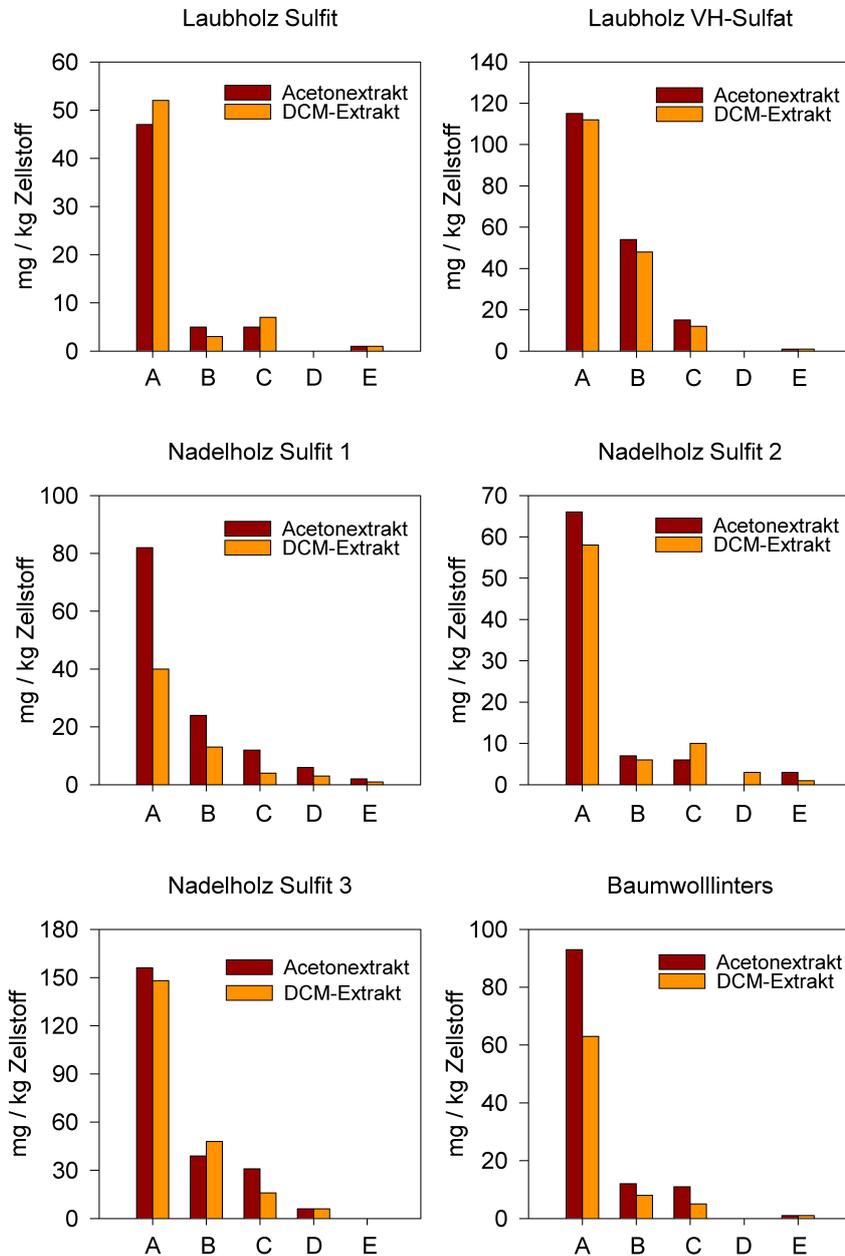


Abbildung 3.25: Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile im Aceton- und DCM-Extrakt der untersuchten Zellstoffe. **A** = Fettsäuren, Harzsäuren, langkettige Alkohole; **B** = Steroide und Triterpenalkohole; **C** = unbekannt (evtl. Sesquilignane nach Willför *et al.* (2006)); **D** = Sterylester; **E** = Triglyceride

Abbildung 3.24). Neben den nicht erfassten Bruchstücken können auch hochmolekulare Kondensationsprodukte vorhanden gewesen sein, die wegen ihrer schlechten Flüchtigkeit nicht mit der verwendeten GC-Methode detektiert werden konnten. Auch Nelson *et al.* (1998) vermuten, dass hochmolekulare, polymerisierte Inhaltsstoffe mit der von den Autoren angewendeten GC-Methode nicht detektierbar waren. Diese Kondensationen können bei den Sulfitzellstoffen schon unter den sauren Bedingungen während der Zellstoffkochung auftreten (Sjöström, 1993f; Potthast, 2006b).

Unterschiede zwischen den untersuchten Zellstoffen

Da mit Aceton die höheren Extraktionsausbeuten als mit DCM erreicht wurden und sich die neuen europäischen Normen auf Aceton als Extraktionsmittel beschränken (Tabelle 3.26), werden im Folgenden nur die Acetonextrakte zur Diskussion der Unterschiede herangezogen.

Die Unterschiede im Extraktstoffgehalt sind zwischen den einzelnen Zellstoffen deutlich sichtbar (Tabelle 3.27 und Abbildung 3.23). Der Nadelholzsulfitzellstoff 3 hat mit 0,09 % den höchsten Gehalt. Der Laubholzsulfitzellstoff und der Baumwollinters haben mit rund 0,02 bzw. 0,03 % die geringsten Gehalte. Die anderen drei Zellstoffe liegen mit Werten zwischen 0,05 und 0,06 % nahe beieinander.

Wie man an den drei Nadelholzsulfitzellstoffen gut sehen kann, hängt der Extraktstoffgehalt bei ähnlicher Herstellung nicht pauschal vom Rohstoff ab, sondern eher von den Prozessparametern und den Qualitätszielen der einzelnen Hersteller. So hat der Nadelholzsulfitzellstoff 2, der aus harzreichem Kiefernholz hergestellt wurde, weniger Extraktstoffe als der Nadelholzsulfitzellstoff 3 aus harzärmeren Fichtenholz (vgl. Fengel & Wegener (1984e) für Harzgehalte von Holzarten). Bemerkenswert ist auch, dass der Laubholzsulfitzellstoff hinsichtlich der Acetonextraktmenge reiner als der Baumwollinters ist.

Für die Stoffgruppenauswertung soll Abbildung 3.26 herangezogen werden. Bei allen Zellstoffen bildet die Fraktion (A) der aliphatischen Alkohole und Fett- bzw. Harzsäuren den Hauptbestandteil. Die zweitgrößte Fraktion

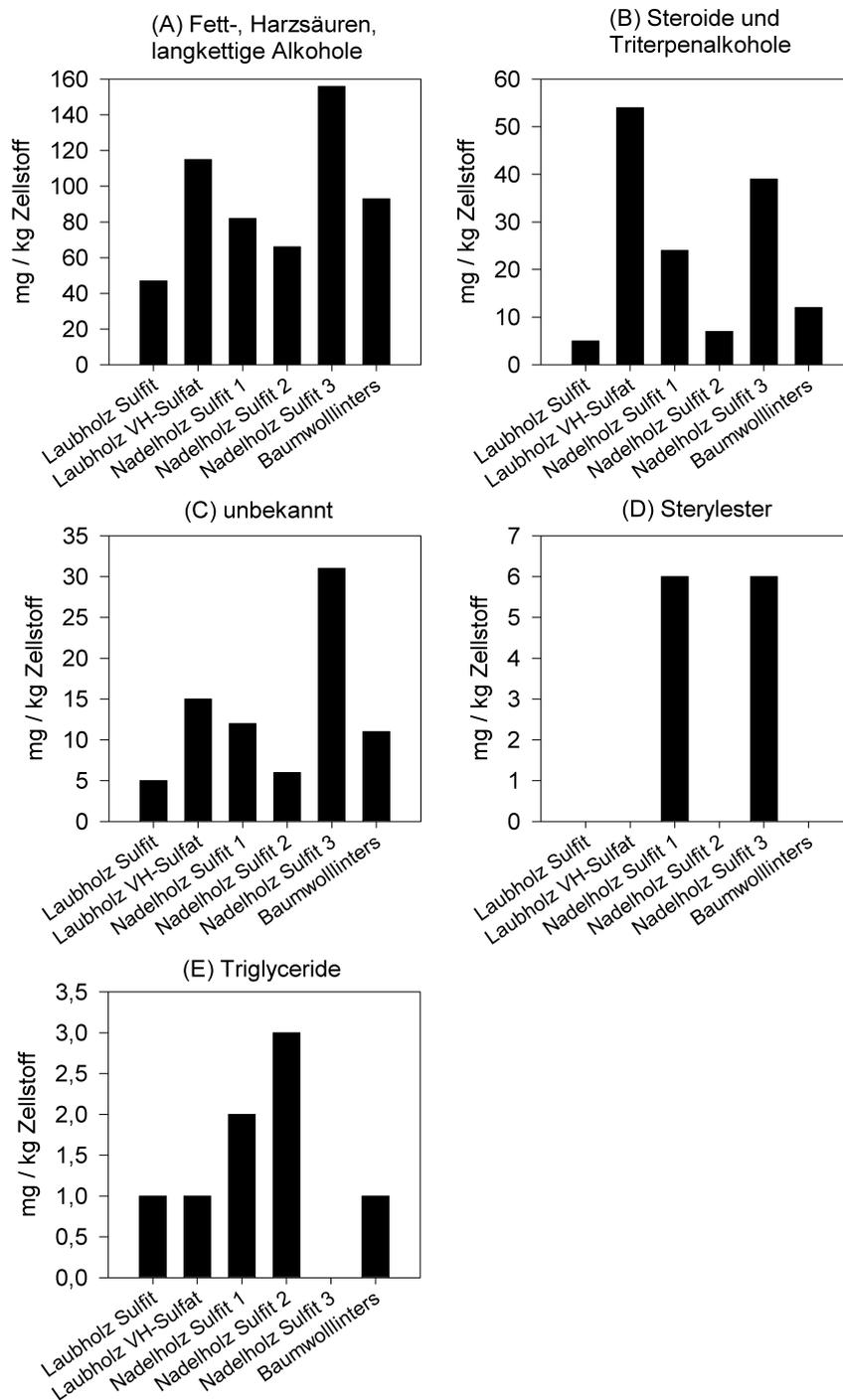


Abbildung 3.26: Quantitativer Vergleich der Zellstoffe bezüglich der Extraktstoffgruppen im Acetonextrakt

ist die der Steroide und Triterpenalkohole (B), gefolgt von der unbekanntenen Gruppe (C), bei der es sich um Lignanstrukturen handeln könnte. Willför *et al.* (2006) haben in diesem Elutionsbereich Sesquilignane nachgewiesen. Die Gruppe der Sterylester (D) konnte in geringen Mengen nur im Acetonextrakt vom Nadelholzsulfitzellstoff 1 und 3 nachgewiesen werden. Triglyceride (Gruppe E) wurden in geringen Mengen von 1 bis 3 mg/kg Zellstoff bei fast allen Proben detektiert.

Deutliche Unterschiede zwischen den Zellstoffen waren in der Gruppe der Steroide und Triterpenalkohole zu finden. Die größten Mengen konnten beim Laubholz-VH-Sulfatzellstoff mit knapp 60 mg/kg Zellstoff festgestellt werden. Auch der Nadelholzsulfitzellstoff 3 hatte einen relativ hohen Gehalt an Steroiden und Triterpenalkoholen. Sehr kleine Anteile wiesen der Laubholzsulfit- und der Nadelholzsulfitzellstoff 2 auf. Triglyceride wurden in allen Zellstoffen bis auf den Nadelholzsulfitzellstoff 3 gefunden. Das ist erstaunlich, da der Nadelholzsulfitzellstoff 3 bei allen anderen Gruppen sehr hohe Werte lieferte. Der Grund für diesen Unterschied im Triglyceridgehalt könnte der verwendete Rohstoff sein. Durch eine zeitlich ausgedehnte Lagerung der Hackschnitzel wird der Extraktstoffgehalt durch mikrobiellen Abbau vermindert. Carlberg *et al.* (1981) haben diesen Effekt für Sulfitchemiezellstoffe nachgewiesen. Eine Differenzierung, welche der Verbindungen abgebaut werden, haben die Autoren nicht vorgenommen. Assarsson (1966) zeigte jedoch, dass Glyceride während der Lagerung von Fichtenholzhackschnitzeln am stärksten abgebaut werden. Auch Ekman & Hafizoglu (1993) konnten einen deutlichen Glyceridabbau für Fichtenrundholz während der Lagerung in Meerwasser nachweisen. Die Kochbedingungen des Zellstoffes können ebenfalls den Triglyceridgehalt absenken, jedoch ist die Gruppe der Sterylester deutlich nachweisbar, so dass die Vermutung naheliegt, dass schon vor der Zellstoffkochung der Triglyceridgehalt sehr gering war.

3.5.2 Extraktstoffe in Celluloseacetat und Filtertow

Um die Veränderungen der Extraktstoffe in Menge und Zusammensetzung über den Celluloseacetatherstellungsprozess untersuchen zu können, wurden

Tabelle 3.28: Gravimetrisch bestimmte Extraktstoffgehalte der deacetylierten Celluloseacetate und des deacetylierten Filtertows, (n=2)

Probe	Acetonextrakt [%]
CA-LS	0,020
CA-NS3	0,030
CA-LK	0,021
Filtertow	0,093

auch die drei CA-Proben und das Filtertow nach ihrer Deacetylierung mit Aceton extrahiert und der Extrakt gaschromatographisch untersucht. In Tabelle 3.28 sind die prozentualen Anteile des Acetonextrakts am jeweiligen deacetylierten CA aufgelistet. Die Prozentwerte beziehen sich auf die Masse der deacetylierten Proben. Eine Umrechnung auf die acetylierten Ausgangsproben würde, wegen der Massenzunahme durch die Acetylgruppen, geringere Werte ergeben. Damit wäre jedoch ein direkter Vergleich mit dem jeweiligen Ausgangszellstoff nicht möglich.

Mit 0,03 % hat das Acetat CA-NS3 den größten Extraktstoffgehalt unter den drei untersuchten Proben. Die Extraktstoffgehalte der beiden anderen Acetate sind mit rund 0,02 % nahezu identisch. Abbildung 3.27 zeigt den Extraktstoffgehalt aller drei Celluloseacetate und zusätzlich die der entsprechenden Ausgangszellstoffe. Im Vergleich zum Ausgangszellstoff hat der Gehalt an acetonextrahierbaren Substanzen bei den Proben CA-NS3 und CA-LK um mehr als die Hälfte abgenommen. Im Gegensatz dazu hat die CA-LS Probe mit 0,02 % nur einen geringfügig kleineren Extraktstoffgehalt als ihr Laubholzsulfit-Ausgangszellstoff. Offensichtlich erreichen die acetonextrahierbaren Extraktstoffe in Celluloseacetat einen relativ einheitlich niedrigen Wert von 0,02 % bis 0,03 %, unabhängig vom Herstellungsverfahren. Beim Low-Catalyst-Acetat CA-NS3 und beim High-Catalyst-Acetat CA-LK verminderte sich der Gehalt in beiden Fällen auf rund ein Drittel des Ausgangsgehaltes im Zellstoff.

Der Vergleich zwischen den beiden Low-Catalyst-Acetaten CA-LS und CA-NS3 zeigt, dass die Verminderung während des Herstellungsprozesses offensichtlich nur bis zu einem bestimmten Maße möglich ist. Bei kleinen Ex-

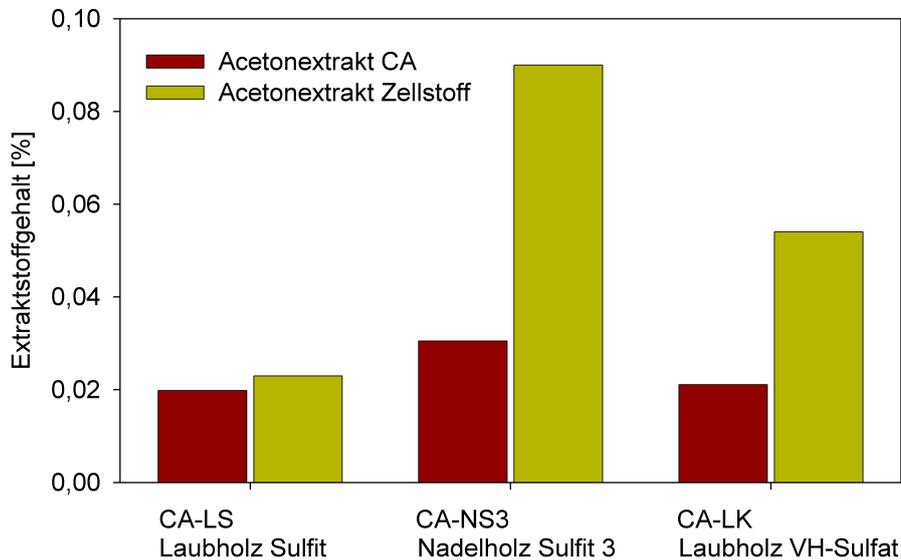


Abbildung 3.27: Acetonextraktgehalte der deacetylierten Celluloseacetate und ihrer Ausgangszellstoffe

traktstoffgehalten im Zellstoff ist die Reduzierung geringer. Man kann davon ausgehen, dass eine Ausschleusung von Extraktstoffen während des Celluloseacetatherstellungsprozesses bis zur Produktion der CA-Flakes stattfindet. Durch die Acetylierung freier Hydroxylgruppen könnte sich ihre Löslichkeit in Essigsäure verbessern, was während der Fällung des Celluloseacetates und in den darauf folgenden Waschschritten, bei der die Essigsäure aus den Flakes entfernt wird, eine Ausschleusung von Extraktstoffen begünstigen würde.

Abbildung 3.28 gibt einen Überblick, welche der Substanzklassen in den Celluloseacetaten vermindert vorliegen und welche folglich bei der Celluloseacetatherstellung entfernt werden. Es handelt sich um alle mengenmäßig wesentlichen Substanzklassen. Die Abnahme vom Zellstoff zum Celluloseacetat verhält sich bei den Proben CA-NS3 und CA-LK sehr ähnlich. Alle bedeutsamen Substanzklassen sind dagegen in der Laubholzsulfit-Probe nur in kleinen Mengen vorhanden und werden durch die Celluloseacetatherstellung nur geringfügig reduziert.

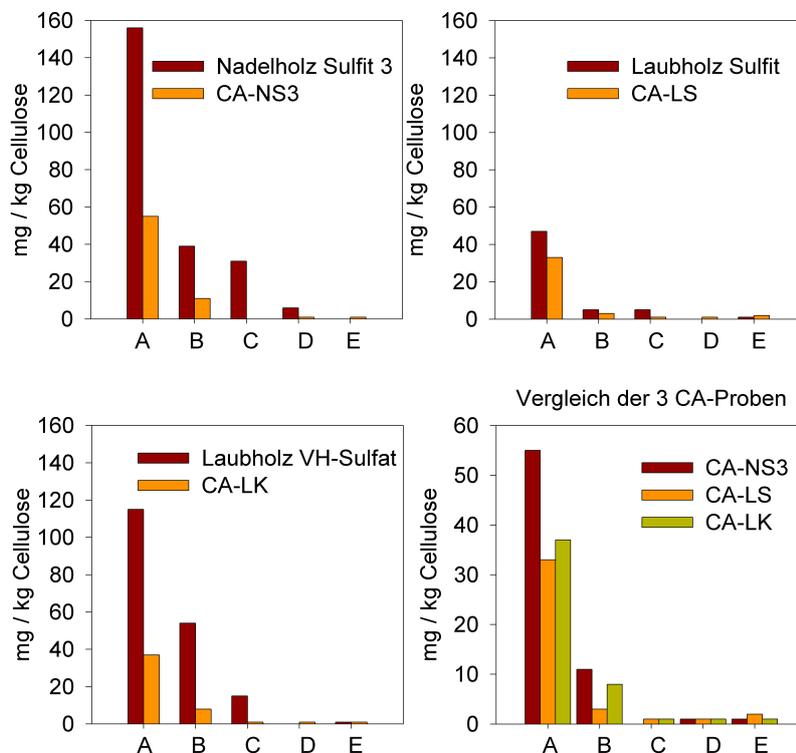


Abbildung 3.28: Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile in den Celluloseacetaten und ihrer Ausgangszellstoffe sowie zwischen den CA-Proben; **A** = Fettsäuren, Harzsäuren, langkettige Alkohole; **B** = Steroide und Triterpenalkohole; **C** = unbekannt; **D** = Sterylester; **E** = Triglyceride

Wie Tabelle 3.28 auf Seite 149 gezeigt hat, sind im Filtertow deutlich mehr acetonlösliche Substanzen vorhanden als im entsprechenden Celluloseacetat CA-NS3. Die Auswertung der Gaschromatogramme von Zellstoffextrakt, CA-Extrakt und Filtertowextrakt in Abbildung 3.29 zeigt deutlich, dass der Gehalt der Stoffgruppe A (Fettsäuren, Harzsäuren und langkettige Alkohole) im Filtertowextrakt enorm hoch ist. Peaks im Gaschromatogramm des Filtertowextraktes, welche weder im Celluloseacetat noch im Zellstoff vorhanden waren, lassen darauf schließen, dass nicht entfernte Spinnölreste am Filtertow für den Anstieg des Gesamtextraktgehaltes verantwortlich sind. Obwohl die Filtertowprobe vor der Deacetylierung gründlich mit Cyclohex-

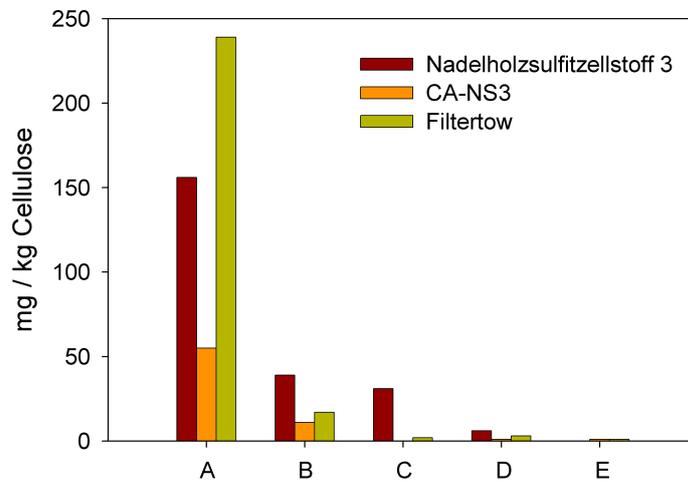


Abbildung 3.29: Quantitativer Vergleich der Extraktstoffbestandteile im Acetonextrakt vom Filtertow, Celluloseacetat CA-NS3 und dem Ausgangszellstoff Nadelholz Sulfit 3. **A** = Fettsäuren, Harzsäuren, langkettige Alkohole; **B** = Steroide und Triterpenalkohole; **C** = unbekannt (evtl. Sesquilignane nach Willför *et al.* (2006)); **D** = Sterylester; **E** = Triglyceride

an gewaschen wurde (vgl. Abschnitt 4.2.1), konnten offensichtlich nicht alle Spinnölreste entfernt werden.

4

Experimenteller Teil - Material und Methoden

4.1 Probenmaterialien

4.1.1 Zellstoffe

Für diese Arbeit standen sechs Chemiezellstoffe in Acetatqualität zur Verfügung: drei Nadelholzzellstoffe, ein Laubholzzellstoff, ein Laubholzmischzellstoff und ein Baumwollinters. In Tabelle 4.1 sind die Zellstoffe mit den jeweiligen Holzarten sowie ihre Herstellungsverfahren aufgelistet. Angaben zu den Herstellern können wegen Geheimhaltungsvereinbarungen mit dem Projektgeber nicht gemacht werden. Alle Zellstoffe lagen in getrockneter, handelsüblicher Blattform vor.

4.1.2 Celluloseacetate

Untersucht wurden drei Celluloseacetat-Proben mit $DS = 2,5$, die jeweils aus sortenreinem Zellstoff in industriellen Anlagen hergestellt wurden. Zwei Acetate wurden mit dem Low-Catalyst-Prozess, ein Acetat mit dem High-Catalyst-Prozess hergestellt. Zum Vergleich der Herstellungsprozesse gibt Steinmeier (2004) eine gute Übersicht. Tabelle 4.2 zeigt die Zuordnung der CA-Proben zu den jeweiligen Zellstoffen aus Tabelle 4.1 sowie ihre Herstel-

Tabelle 4.1: Rohstoffe und Herstellungsverfahren der untersuchten Chemiezellstoffe

Zellstoffart	Holzart/ Rohstoff	Herstellungsverfahren
Laubholz Sulfit	Eukalyptus	Ca-Sulfit
Laubholz VH-Sulfat	Mix aus Eiche und Ahorn	Vorhydrolyse Sulfat
Nadelholz Sulfit 1	Hemlock	Mg-Sulfit
Nadelholz Sulfit 2	Southern pine	Ammoniumsulfat, ECF
Nadelholz Sulfit 3	Fichte	Ca-Sulfit
Baumwollinters	Baumwollinters	Sodaverfahren

Tabelle 4.2: Herstellungsverfahren und Ausgangszellstoffe der untersuchten CA-Proben

CA-Codierung	Zellstoff	Herstellungsverfahren
CA-NS3	Nadelholz Sulfit 3	Low Catalyst Prozess
CA-LS	Laubholz Sulfit	Low Catalyst Prozess
CA-LK	Laubholz VH-Sulfat	High Catalyst Prozess

lungsart und Bezeichnung. Alle CDA-Proben lagen als getrocknete Flakes vor.

4.1.3 Filtertow

Das untersuchte Filtertow wurde industriell aus der CA-NS3 Probe gesponnen. Es ist somit sortenrein bezüglich des Zellstoffes und bezüglich des Rohstoffes Holz.

4.1.4 Prozesswässer

Aus einem industriellen Low-Catalyst-Prozess wurden an einigen Stellen im Prozess verschiedene essigsäure Waschwasserproben genommen. Es handelte sich um folgende Stellen im Prozess der Celluloseacetatwäsche:

- Karussellwäscher 1. Stufe
- Karussellwäscher 2. Stufe
- Walzenpresse

Mit Rücksicht auf den industriellen Partner können die genauen Essigsäurekonzentrationen dieser Waschwässer nicht präzisiert werden. Die Prozesswässer wurden bis zu ihrer analytischen Weiterverarbeitung tiefgefroren.

4.2 Allgemeine Probenvorbereitung

4.2.1 Vorbehandlung des Filtertows

Um die Spinnöle vom Filtertow zu entfernen, wurde vor jeder Untersuchung des Tows die jeweilige Probe zweimal mit Cyclohexan (p. a. Qualität) gewaschen. In Cyclohexan löst sich selektiv das Spinnöl, jedoch nicht die Probe. Unter einem Abzug wurde das Filtertow in einer Abdampfschale mit Cyclohexan getränkt und mit einem Glasstab einige Minuten kräftig bewegt. Dann wurde das Cyclohexan abgepresst und die feuchte Probe einem zweiten Waschgang unterzogen. Danach wurde die Probe bei Raumtemperatur vom restlichen Cyclohexan getrocknet.

4.2.2 Anreicherung von Haze aus CA-Acetonlösungen

Es wurde rund 1 Liter 4%ige Lösung in HPLC Aceton angesetzt. Diese Lösung wurde mit einer Sorvall RC-5C Plus Zentrifuge in 50 ml Zentrifugengefäßen mit $47813\times g$ im SS-34 Rotor 30 Minuten bei Raumtemperatur zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig abgegossen. Auf den Rückstand wurde erneut unzentrifugierte, trübe Lösung gegeben. Dadurch reicherte sich mit jedem Schritt mehr Gel-Material im Zentrifugenröhrchen an. Auf diese Weise wurde die gesamte Menge an Lösung zentrifugiert.

4.2.3 Deacetylierung der Celluloseacetate

Für eine Reihe von Untersuchungen wie die Hemicellulosenextraktionen, die SEC, die Extraktstoffbestimmung und teilweise die Kohlenhydratanalytik wurden die CA deacetyliert.

Dazu wurden die CA-Flakes mit einer Schwingscheibenmühle 30 Sekunden gemahlen und anschließend mit 33%iger Ammoniumhydroxidlösung bei Raumtemperatur und einem Flottenverhältnis von 1:10 (w/w) mindestens 28 Stunden deacetyliert. Das überschüssige Ammoniumhydroxid wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und die Probe anschließend 5 Tage in einem CE-Dialyseschlauch der Firma Spectrum mit einem MWCO von 500 dialysiert.

Der Erfolg der Deacetylierung wurde für jede einzelne Probe mittels FTIR-Spektroskopie überprüft (siehe Abschnitt 4.10). Dazu wurde mittels ATR-Technik die Absorption einer kleinen Probenmenge um 1735 cm^{-1} gemessen. Dieser Bereich wird nach Harada *et al.* (1992) der C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe in der Esterbindung zugeordnet. Bei vollständiger Deacetylierung trat keine Absorption im genannten Bereich auf.

Das Filtertow wurde ungemahlen analog der CA-Flakes deacetyliert.

Deacetylierung der Prozesswässerlyophilisate

Die Lyophilisate der Prozesswässer mussten deacetyliert werden, um anschließend per HPAEC ihre Oligomerzusammensetzung untersuchen zu können. Dazu wurden in 4 ml Schraubdeckelgläsern entsprechend 10 mg atro Lyophilisat eingewogen, mit 2 ml 1 molarer NaOH versetzt und 72 Stunden geschüttelt.

Deacetylierung von Haze

Der durch Zentrifugieren angereicherte CA-Haze in Acetonlösung wurde basierend auf der von Son *et al.* (2004) veröffentlichten Vorschrift zur Deacetylierung von CDA-Fasern deacetyliert. Dazu wurde die acetonfeuchte Hazeprobe in 80 ml einer Aceton-Wasser Mischung 1:1 zwölf Stunden gequollen. Anschließend wurden 50 ml 0,5 molare ethanolische Kaliumhydroxidlösung

als Deacetylierungsreagenz hinzugeben. In einer Schraubdeckelflasche wurde das Gemisch bei Raumtemperatur 24 Stunden geschüttelt.

Zur weiteren Aufarbeitung wurde die Probe in einen Rundkolben überführt und das Aceton sowie das Ethanol mittels Rotationsverdampfer entfernt. Die wässrige Probe wurde sodann in einen CE-Dialyseschlauch der Firma Spectrum mit einem MWCO von 500 überführt und 5 Tage dialysiert.

4.2.4 Mahlung der Zellstoffe

Die Zellstoffproben wurden für einige Extraktionsversuche mit einer Schwing-scheibenmühle der Firma Herzog (Modell SHM 100 P) zu Pulver gemahlen. Ziel war es, die Hemicellulosenextraktion durch Verminderung der Kristallinität zu verbessern. Der Erfolg der Konversion der kristallinen Bereiche zu amorpher Cellulose wurde mittels FTIR nach der Methode von Nelson & O'Connor (1964a) überprüft (siehe Abschnitt 4.10). Für alle sechs Zellstoffe war eine Mahldauer von 120 Sekunden ausreichend.

Die Mahlung der Zellstoffe für die Mikrokappazahlbestimmung ist in Kapitel 4.5.1 beschrieben.

4.2.5 Gefriertrocknung der Prozesswässer

Für durchzuführende Analysen wurden aus allen Prozesswasserlösungen Lyophilisate hergestellt. Die Originallösungen wurden gefriergetrocknet und die festen Rückstände gravimetrisch bestimmt. Um die vorhandenen Essigsäurereste komplett aus den Lyophilisaten zu entfernen, wurde jede Probe nach der ersten Trocknung mit Wasser aufgeschlämmt und erneut lyophilisiert.

4.3 Hemicellulosenextraktion

4.3.1 R-10- und R-18-Werte der Zellstoffe

An allen sechs Zellstoffen wurde die Alkaliresistenz mit 18%iger und 10%iger NaOH-Lösung ermittelt. Die Bestimmung wurde nach der Zellchemingvorschrift ZM IV/39/67 durchgeführt (Zellcheming, 1967).

4.3.2 Alkalische Extraktion der Hemicellulosen aus Chemiezellstoffen

Aus den sechs Chemiezellstoffen wurden die Hemicellulosen alkalisch extrahiert. Unabhängig von den Extraktionsmitteln wurden die gemahlene und ungemahlene Zellstoffe immer nach dem hier beschriebenen Ablauf extrahiert und aufgearbeitet. Die Vorgehensweise basiert auf der Arbeit von Rußler (2002).

Für jede Extraktion wurde geflufter luro Zellstoff entsprechend 20 g atro in 500 ml PE-Flaschen eingewogen. Dazugegeben wurde die jeweilige Extraktionslösung in einem Verhältnis von 20 ml je 1 g Zellstoff. Die Fasersuspension wurde sofort mit Stickstoff begast, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu unterbinden. Dann wurde das Gefäß fest verschlossen, kurz intensiv geschüttelt und anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur auf einem Rollenmischer belassen.

Nach Beendigung der Extraktionszeit wurde die Fasersuspension über einer Nutsche mit Nylogewebefilter abgesaugt und abgepresst. Der abgepresste Faserkuchen wurde 2 mal mit rund 50 ml reiner Extraktionslösung in der Nutsche gewaschen und erneut abgesaugt. Der Hemicellulosenextrakt wurde dann mit konzentrierter Essigsäure neutralisiert und langsam in 4 Liter vergälltem Ethanol gefällt. Der pH-Wert dieser Lösung wurde mit konzentrierter Essigsäure auf 5,5 eingestellt. Über Nacht wurde die Fällungslösung im Kühlschrank bei 8 °C aufbewahrt um das Ausfällen des extrahierten Materials zu verbessern.

Der gefällte Extrakt wurde mittels Zentrifugieren bei 5300×g isoliert. Dazu wurde eine Heraeus Zentrifuge Typ Multifuge 4KR mit 1-Liter-Gefäßen benutzt. Um Salzreste zu entfernen, wurde der abzentrifugierte Extrakt aus den 1-Liter-Gefäßen in 250 ml Zentrifugegefäße überführt und 3 mal mit Ethanol aufgeschlämmt, gewaschen und wieder abzentrifugiert. Danach wurde der Extrakt mit Wasser aufgeschlämmt und in einen Rundkolben überführt. Die Ethanolreste wurden mittels Rotationsverdampfer ausgetrieben. Die Suspension wurde dann in einen CE-Dialyseschlauch (MWCO=500) der Firma

Spectrum überführt und 5 Tage dialysiert. Zum Schluss wurde die dialysierte Lösung gefriergetrocknet und der Extrakt als Pulver gewonnen.

Der Faserkuchen wurde nach der Extraktion erst mit 200 ml 10%iger Essigsäure und dann mit 100 ml konzentrierter Essigsäure in der Nutsche alkalifrei gewaschen. Um die Essigsäure zu entfernen, wurde der Zellstoff mit 2 Liter kochendem Wasser langsam in der Nutsche säurefrei gewaschen und anschließend trockengesaugt. Anschließend wurden die Zellstoffe im Normklima bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte eine Woche getrocknet.

4.3.3 Alkalische Hemicellulosenextraktion an CA und Filtertow

Die Extraktion der Hemicellulosen aus CA und Filtertow wurde nach der gleichen Vorgehensweise wie bei den Zellstoffen durchgeführt. Zuvor wurden die Proben nach der in Abschnitt 4.2.3 beschriebenen Methode deacetyliert.

4.4 Kohlenhydratanalytik

4.4.1 Hydrolysen

Um die Monomerzusammensetzung von Polysacchariden bestimmen zu können, müssen die glykosidischen Bindungen im Polymer gespalten werden. Die Spaltung der glykosidischen Bindungen kann säurehydrolytisch erfolgen. Um eine möglichst vollständige Umsetzung von Poly- zu Monosacchariden zu erreichen und zusätzlich die säurehydrolytische Zersetzung der freigesetzten Monomere zu minimieren, müssen je nach Substrat unterschiedliche Hydrolyseparameter eingehalten werden. Die Hydrolyse von Zellstoffen muss unter schärferen Hydrolysebedingungen durchgeführt werden als die von Hemicellulosen (Biermann, 1988). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zellstoffe, die Celluloseacetate und auch die deacetylierten CA mittels zweistufiger Hydrolyse mit Schwefelsäure hydrolysiert. Die isolierten Hemicellulosen und Waschwässerrückstände wurden standardmäßig einstufig, allerdings zu Ver-

gleichszwecken teilweise auch zweistufig, ebenfalls mit Schwefelsäure hydrolysiert.

Zweistufige Hydrolysen

Die zweistufige Hydrolyse basierte auf der Arbeit von Saeman *et al.* (1963). Sie bestand aus einer Vor- und einer Nachhydrolyse. Für die Vorhydrolyse wurde die lufttrockene Probe (rund 200 mg atro entsprechend) in ein 10 ml Reagenzglas eingewogen und mit 2 ml einer 72 %igen Schwefelsäure versetzt. Bei 30 °C im Wasserbad wurde das Gemisch mit einem Glasstab gelegentlich umgerührt. Nach 60 Minuten wurde die Vorhydrolyse durch die Zugabe von 6 ml destilliertem Wasser gestoppt. Mit Hilfe von exakt 50 ml destilliertem Wasser wurde das Vorhydrolysat in einen 100 ml Messkolben überführt. Der Messkolben wurde mit einem Kondensatfänger aus Glas abgedeckt und die Probe bei 120 °C im Autoklaven 40 Minuten nachhydrolysiert. Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wurde sie mit destilliertem Wasser auf 100 ml in einem Messkolben aufgefüllt, danach über eine G4-Fritte mit einer Porenweite von 10 - 16 μm filtriert und mittels HPAEC auf ihre Monosaccharidzusammensetzung untersucht.

Im Falle der zweistufigen Hydrolyse von Hemicellulosen oder Waschwässerrückständen betrug die Vorhydrolyse- sowie die Nachhydrolysezeit nur 30 Minuten. Da oftmals nur wenig Probenmaterial vorhanden war, wurden häufig lediglich 20 mg Probenmaterial eingesetzt. Die Schwefelsäuremenge und Wassermengen wurden dann dementsprechend angepasst.

Einstufige Hydrolyse

Die einstufige Hydrolyse für die Hemicellulosenextrakte und Waschwässerrückstände wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von Puls *et al.* (1985) durchgeführt. Die lutro Probe wurde entsprechend 100 mg atro in 8 ml destilliertem Wasser durch kurzes Aufkochen und durch Ultraschall in einem 100 ml Messkolben gleichmäßig suspendiert. Diese Suspension wurde mit 2,04 ml 0,5 molarer Schwefelsäure versetzt und 40 Minuten im Autoklaven bei 120 °C hydrolysiert. Dabei war der Kolben mit einem Kondensatfänger ver-

geschlossen. Anschließend wurde die Probe mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und über eine G4-Fritte mit 10 - 16 μm Porenweite abfiltriert. Der Rückstand auf der Fritte wurde nach der Trocknung bei 105 °C im Trockenschrank gravimetrisch bestimmt. Das Filtrat wurde mittels HPAEC auf die Monosaccharidzusammensetzung untersucht.

Hydrolyse von lyophilisierten SEC-Proben

Die Hydrolyse der SEC-Proben (vgl. Kapitel 3.1.3) wurde analog der einstufigen Hydrolyse direkt in den SEC-Vials durchgeführt. Zuvor wurden die Proben in den SEC-Vials aus dem SEC-Eluent lyophilisiert. Die Menge Schwefelsäure wurde an die Vialgröße von 1,5 ml angepasst. Demnach wurden jeweils nur 1 ml von 0,5 molarer Schwefelsäure zu der lyophilisierten Probe in das Vial gegeben. Mittels Ultraschallbad wurde die Probe homogen in der Schwefelsäure verteilt. Anschließend wurden die Proben 40 Minuten im Autoklaven bei 120 °C hydrolysiert. Nach der Hydrolyse wurden jeweils 100 μl des Hydrolysates abgenommen, in ein neues Vial überführt und mit 900 μl destilliertem Wasser aufgefüllt. An diesen Proben wurden sodann die HPAEC-Messungen durchgeführt. Wegen der unbekanntenen Lyophilisatmengen und wegen der Ungenauigkeiten beim Verdünnungsschritt wurde auf die Angabe der Absolutmengen der Monosaccharide verzichtet und ausschließlich das Verhältnis der Monosaccharide zueinander angegeben.

4.4.2 Monosaccharid-HPAEC

Die durch die Hydrolyse freigesetzten Monomere können direkt mittels Ionenaustauschchromatographie oder indirekt durch Derivatisierung und anschließender GC qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Die Hydrolysate von Holz und Zellstoff können folgende neutrale Monosaccharide enthalten:

- Arabinose (Ara) aus Arabino-4-O-Methylglucuronoxylan der Nadelhölzer
- Rhamnose (Rha) aus Rhamnoarabinogalaktanen bestimmter Laubhölzer
- Galaktose (Gal) aus Galaktoglucomannan der Nadelhölzer

- Glucose (Glu) aus Cellulose und Glucomannanen
- Xylose (Xyl) aus Xylanen
- Mannose (Man) aus Mannanen

Außerdem musste Fucose (Fuc) als Bestandteil von Hemicellulosen in Baumwolllinters als nichtholzstämmiges Monosaccharid beachtet werden. Die Elutionszeit der Fucose ist erheblich geringer als die der anderen Monosaccharide. Deshalb ist Fucose nicht in allen Chromatogrammen abgebildet.

HPAEC-Anlage

Für die HPAEC stand eine Anlage der Firma Dionex zur Verfügung. Die Einzelkomponenten sind in der folgenden Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Komponenten der Dionex HPAEC

Pumpe	GP50, Niederdruckgradient
Autosampler	AS50
Säulenofen	VDS Optilab Jetstream 2 plus
Detektor	ED50, elektrochemisch (PAD)
Nachsäulenbeimischung	Merck/Hitachi L6220 intelligent pump
Steuerungs- und Auswertesoftware	Chromeleon 6.40

Methodenentwicklung

Um eine vollständige Trennung aller im Holz vorkommenden Monosaccharide zu erreichen wurde eine Methode entwickelt, die von der Standard-Dionex-Empfehlung für die CarboPac PA10-Säulen abweicht. Die zur Untersuchung benutzten Monosaccharidstandards wurden in demineralisiertem Wasser angesetzt. Problematisch war vor allem die Trennung von Arabinose und Rhamnose sowie von Xylose und Mannose; siehe auch Panagiotopoulos *et al.* (2001).

Generell kann die Trennung von Monosacchariden auf HPAEC-Anlagen durch eine Verringerung der Flussrate verbessert werden. Das kann jedoch zu

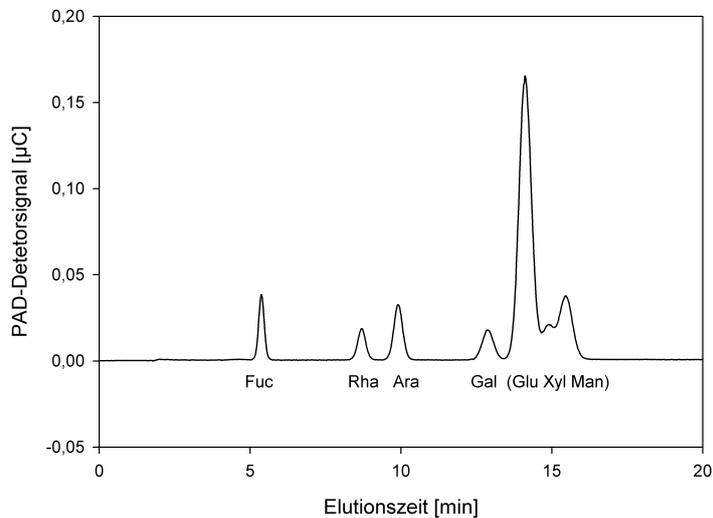


Abbildung 4.1: HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches, inclusive Fucose; Trennung mit 20 mM NaOH bei 0,9 ml/min Fluss und 18 °C

langen Laufzeiten führen und den Probendurchsatz enorm mindern. Es war demnach erforderlich die Messbedingungen so anzupassen, dass eine optimale Trennung in vertretbarer Zeit erfolgen konnte.

Die Trennung der Monosaccharide auf CarboPac PA10-Säulen soll nach Empfehlungen des Säulenherstellers mit rund 18 mM NaOH erfolgen (Dionex, 2004). Bei einer solchen Alkalinität konnte keine ausreichende Trennung von Mannose, Xylose und Glucose festgestellt werden (siehe Abbildung 4.1).

Erst bei einer geringen Alkalinität des Eluenten NaOH von 3 mM konnten Glucose, Xylose und Mannose getrennt werden. Unter diesen Bedingungen tritt jedoch ein Peakfronting auf, welches eine Überlappung eng nebeneinander liegender Peaks zur Folge hat (siehe Abbildung 4.2). Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass nach der Säule eine stärker alkalische NaOH-Lösung beigemischt wird, weil anderenfalls der PAD-Detektor nur eine sehr geringe Empfindlichkeit gegenüber Kohlenhydraten zeigt. Durch die Beimischung von 300 mM NaOH-Lösung über ein Splitventil, mit einem Fluss der

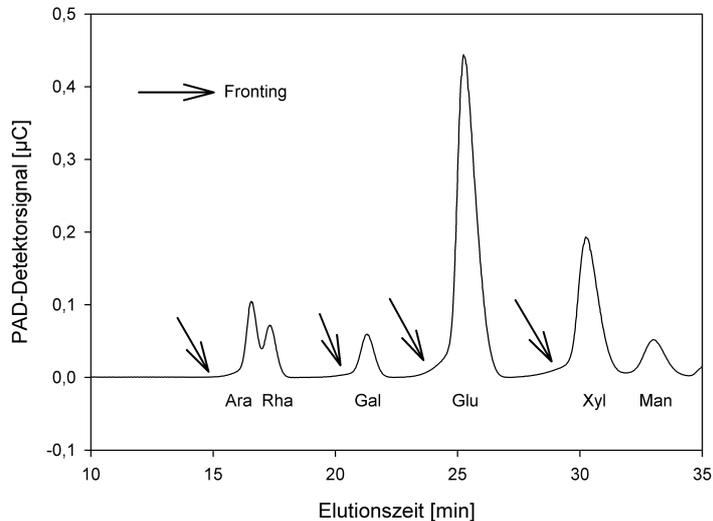


Abbildung 4.2: HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches mit Frontingeffekt; Trennung mit 3 mM NaOH bei 1 ml/min Fluss und 23 °C

jeweils 0,2 ml/min unter dem Eluentenfluss lag, konnte dieses Problem behoben werden.

Zur Vermeidung des Frontingeffektes und zur Verkürzung der Laufzeit kann eine Belegung der Säule mit sogenannten Pusher-Ionen (z. B. Carbonat) erfolgen (Edwards *et al.*, 1987; Suzuki *et al.*, 1995; Wright & Wallis, 1996). Dazu wurde eine 20 mM Na₂CO₃-Lösung benutzt, die als Eluent nach der Säulenregenerationsphase ca. 2 Minuten lang zum Einsatz kam. Die Belegung der Säule mit Carbonat hatte zwei Effekte:

1. Das Fronting wurde unterdrückt und die Peaks wurden schmaler.
2. Die Elutionszeit aller Monosaccharide verkürzte sich (Pusher-Ionen Effekt).

In Abbildung 4.3 kann man beide Effekte nachvollziehen.

Trotz aller bis dahin vorgenommenen Veränderungen konnten Arabinose und Rhamnose nicht voneinander getrennt werden. Panagiotopoulos *et al.* (2001) untersuchten den Temperatureffekt auf die Trennung von Arabino-

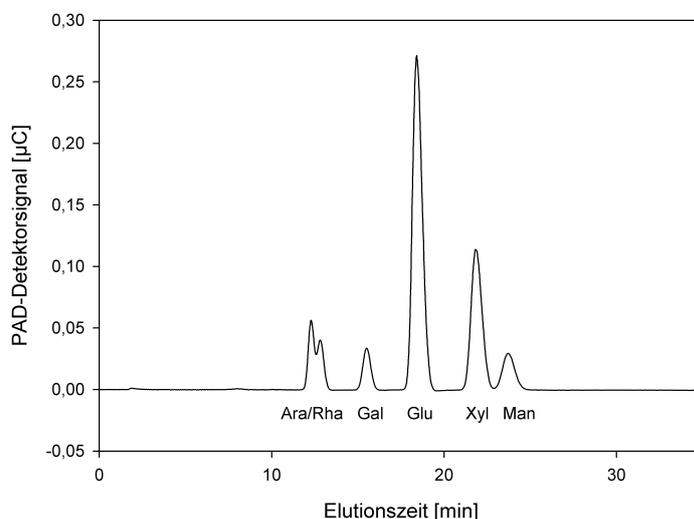


Abbildung 4.3: HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches ohne Fronting; Trennung mit 3 mM NaOH bei 1 ml/min Fluss und 23 °C; Vermeidung des Frontingeffektes durch 20 mM Na₂CO₃

se und Rhamnose in der HPAEC mit PA1-Säulen der Firma Dionex. Sie stellten fest, dass durch eine Absenkung der Temperatur beide Monosaccharide getrennt werden konnten. Der gleiche Effekt konnte für die CarboPac PA10-Säulen festgestellt werden (siehe Abbildung 4.4). Mit Absenken der Temperatur von 23 °C auf 18 °C konnten Arabinose und Rhamnose voneinander getrennt werden. Leider bewirkte die Temperaturabsenkung eine deutliche Druckerhöhung im System. Daher wurde der Fluss von 1 ml/min auf 0,9 ml/min gesenkt. Ein weiterer Effekt der Temperaturabsenkung ist die Verschiebung der Elutionszeiten der Monosaccharide, so dass sich der Lauf verlängert. Eine vollständige Trennung aller möglicherweise im Holz vorkommenden Monosaccharide wird in Abbildung 4.4 gezeigt.

Die Tabelle 4.4 zeigt zusammenfassend, welches Gradientenprofil für die Trennung von Holzmonosacchariden auf CarboPac PA10-Säulen bei einer Säulentemperatur von 18 °C und einem Fluss von 0,9 ml/min nötig ist. Die Zugabe von 300 mM NaOH als Nachsäulenreagenz zur Verbesserung der De-

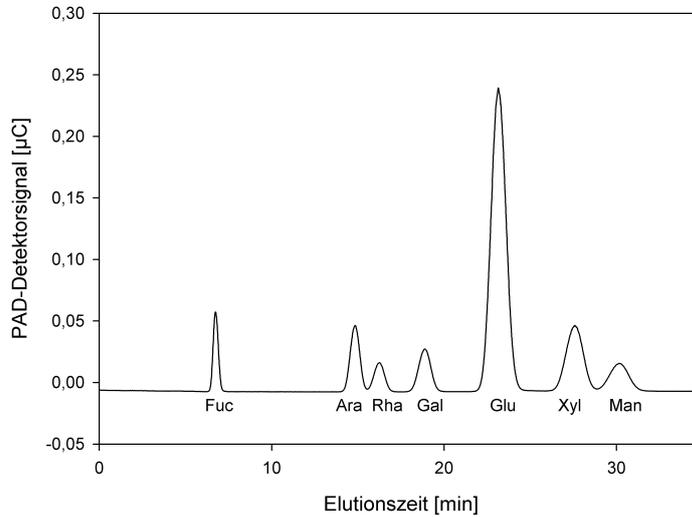


Abbildung 4.4: Vollständige Trennung der Monosaccharide im HPAEC-Chromatogramm eines Holzzuckerstandardgemisches einschließlich Fucose; Trennung mit 3 mM NaOH bei 1 ml/min Fluss und 18 °C

tektorempfindlichkeit wurde nicht optimiert. Suzuki *et al.* (1995) geben unter ihren Bedingungen 500 mM NaOH als optimale Lösung an.

Tabelle 4.4: Gradientenprofil der Holzzuckertrennung auf CarboPac PA10-Säulen

Zeit [min]	Eluent
0-32	3 mM NaOH
32-42	350 mM NaOH
42-44	3 mM NaOH
44-45,8	20 mM Na ₂ CO ₃
45,8-55	3 mM NaOH

Quantifizierung der Monosaccharide

Zur quantitativen Auswertung der Monosaccharide wurden Mischungen aus Monosaccharidstandards angesetzt. Die Konzentration der einzelnen Mono-

saccharide lag für eine Eichgerade im Bereich von 0,1 bis 0,005 mg/ml. Zur Quantifizierung wurden die Peakflächen herangezogen.

4.4.3 Boratkomplex-HPAEC

Die sauren Hydrolysate wurden teilweise auch mittels Boratkomplexanionenaustausch-Chromatographie auf ihre Monosaccharidzusammensetzung untersucht (Sinner *et al.*, 1975). Die Trennung der Zucker erfolgte an einer mit MCI Gel CA08F gepackten Säule (7×110 mm). Der Fluss betrug 0,7 ml/min und die Säulentemperatur 60 °C. Der für die Trennung benutzte Borat-Gradient ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Graph zeigt den Prozentanteil an 0,9 molarer Kaliumtetraboratlösung über den Chromatographiezeitraum. Bei der Differenz zu 100 % handelte es sich um 0,3 molare Kaliumtetraboratlösung. Jede Probe wurde gegebenenfalls mit zwei unterschiedlichen Einspritzmengen analysiert. Das Injektionsvolumen betrug 10 μ l zur Erfassung der Glucose und 60 μ l für die Quantifizierung von Xylose und Mannose.

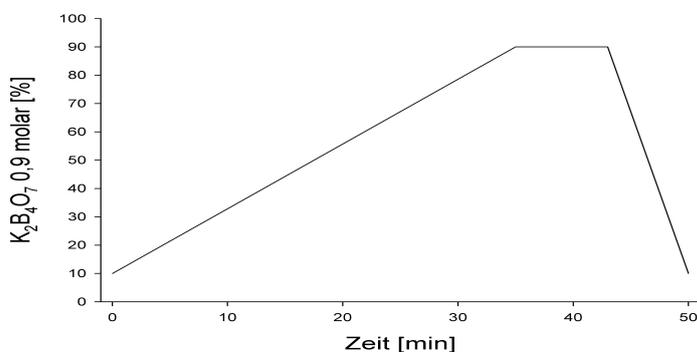


Abbildung 4.5: Gradient der Boratkomplex-HPAEC

Der Nachweis reduzierender Zucker erfolgte mittels eines UV/VIS-Detektors 332 der Firma Kontron Instruments bei 560 nm, nach einer Nachsäulen-derivatisierung mit dem Farbreagenz Cu-2,2'-bichinoninat (Sinner & Puls, 1976).

4.4.4 Methanolyse-GC

Methanolyse

Die Methanolyse wurde nach der von Sundberg *et al.* (1996) veröffentlichten Methode durchgeführt. Dazu wurden die Proben lyophilisiert oder über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet. 10 mg der jeweiligen Probe wurden mit 0,01 mg Genauigkeit in 10 ml Spitzkolben mit Schraubdeckelverschluss eingewogen. 2 ml einer 2 molaren methanolischen HCl wurden zur Probe hinzugegeben. Der Spitzkolben wurde fest verschlossen und gut geschüttelt. Anschließend wurde die Probe bei 105 °C im Trockenschrank 5 Stunden methanolysiert. Während dieser Zeit wurden die Spitzkolben einmal pro Stunde kurz geschüttelt. Nach dem Abkühlen der Probe wurden 100 μ l Pyridin zur Neutralisation der restlichen HCl hinzugegeben. Dann wurden 4 ml methanolische Lösung (0,1 mg/ml) des internen Standards Sorbitol zur Probe gegeben. Nach dem Absetzen des nicht methanolysierten Materials am Boden des Spitzkolbens wurden exakt 1 ml der Probenlösung in ein 1,5 ml Vial überführt. Diese Probenlösung wurde für die Silylierung bei 50 °C unter einem Stickstoffgasstrom vorgetrocknet und anschließend bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet, um das Restwasser komplett zu entfernen.

Silylierung

Die wasserfreie Probe wurde für die Gaschromatographie silyliert. Dazu wurden 80 μ l Pyridin zum Auflösen der Probe in das 1,5 ml Vial pipettiert. Nach dem Lösen der Probe im Ultraschallbad oder auf einem Schüttler wurden die Methylglycoside mit Hilfe von 150 μ l Hexamethyldisilazan (HMDS) und 70 μ l Trimethylchlorosilan (TMCS) silyliert. Das HMDS und TMCS der Firma Fluka hatten einen Reinheitsgrad von $\geq 99\%$. Nach Zugabe der Silylierungsreagenzien wurde der Ansatz nochmals kurz im Ultraschallbad belassen. Dann blieb das Reaktionsgemisch mindestens 4 Stunden, meistens jedoch über Nacht, bei Raumtemperatur stehen. Nach Beenden der Silylierungsreaktion wurde ein kleinerer Teil der Probe möglichst ohne den durch die Silylierungsreagenzien gebildeten weißen Niederschlag in ein sauberes Vial zur Gaschromatographie überführt.

Gaschromatographie der Trisilylmethylglycoside

1 μl der silylierten Probe wurde bei 260 °C und einem Split von 1:20 in den Gaschromatographen injiziert. Für die Trennung der Trisilylmethylglycoside wurde eine 25 m lange HP1-Säule der Firma Agilent mit 0,2 mm Durchmesser und 0,11 μm Filmdicke benutzt. Als Trägergas diente Wasserstoff. Das Temperaturprogramm kann Tabelle 4.5 entnommen werden. Als Detektor kam ein FID zum Einsatz, welcher eine Detektionstemperatur von 290 °C hatte.

Tabelle 4.5: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung von Trisilylmethylglycosiden holzstämmiger Monosaccharide auf einer HP1 GC-Säule

Temperaturrampe [°C/min]	Starttemperatur	Endtemperatur
4	100 °C	175 °C
12	175 °C	290 °C
konstant 5 min	290 °C	290 °C

Quantifizierung der Methylglycoside

Zur Quantifizierung der jeweiligen Methylglycoside in der GC wurde für jedes Monosaccharid ein relativer Responsefaktor bezüglich des internen Standards Sorbitol bestimmt. Diese Bestimmung wurde für jeden GC-Lauf durchgeführt. Lediglich für die 4-O-Methylglucuronsäure musste in Ermangelung eines kommerziellen Chemikalienstandards die Responsefaktorbestimmung an 4-O-Methylglucuronsäure gebunden an Xylobiose durchgeführt werden. Dieser Baustein wurde genau wie die extrahierten Xylane in einem Modellversuch 5 Stunden bei 100 °C methanolysiert. Anhand der Einwaage und der Peakflächen wurde dann ein relativer Responsefaktor zum internen Standard Sorbitol bestimmt. Der ermittelte Wert von 0,58 ging jedoch in die Quantifizierung aller GC-Läufe ein.

Zur Bestimmung der Responsefaktoren der anderen Monosaccharide wurden diese zunächst methanolysiert. Dazu wurde eine methanolische Lösung (Methanol/Wasser 9:1) der Monosaccharide mit einer jeweiligen Monosaccharidkonzentration von 0,1 mg/ml angesetzt. Von diesem Standardgemisch

wurden dann für jeden GC-Lauf zweimal 1 ml abgenommen und in einem Schraubdeckelreagenzglas unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurden, analog zu den Proben, 2 ml einer 2 molaren HCl hinzugegeben und die Standards 5 Stunden bei 100 °C methanolysiert. Nach dem Abkühlen der Reagenzgläser wurden 100 μ l Pyridin zur Neutralisation der restlichen HCl hinzugegeben. Des Weiteren wurde exakt 1 ml des internen Standards Sorbitol gelöst in Methanol mit einer Konzentration von 0,1 mg/ml hinzugegeben. Die komplette Standardlösung wurde bei 50 °C unter Stickstoffgasstrom vorgetrocknet und anschließend bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank nachgetrocknet. Anschließend wurden die Standardproben genau wie die Proben nach dem oben beschriebenen Vorgehen silyliert.

Der relative Responsefaktor ergab sich jeweils aus dem Quotienten der Flächensumme eines jeden Monosaccharides und der Fläche des internen Standards Sorbitol.

4.4.5 Oligosaccharid HPAEC

HPAEC-Geräte

Die Komponenten der HPAEC-Anlage wurden im Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

Methodenentwicklung

Zur Bestimmung der oligomeren Bestandteile in den Lyophilisaten der Prozesswässer wurde eine Methode entwickelt, um Gluco- und Xylooligomere bis DP=5 bzw. DP=7 zu quantifizieren. Nach der Deacetylierung der Lyophilisate (siehe Abschnitte 4.1.4 und 4.2.3) wurden die alkalischen Probenlösungen für die HPAEC über 0,2 μ m RC-Spritzenfiltern filtriert und direkt mittels einer HPAEC der Firma Dionex untersucht.

Die Methode zur Trennung von Xylo-, Gluco- und Mannooligomeren wurde für eine CarboPac PA200-Säule der Firma Dionex entwickelt. Da nach meinem Wissen keine Veröffentlichungen bezüglich solcher Trennungen unter Verwendung einer PA200-Säule existieren, wurden Informationen der Fir-

ma Dionex als Ausgangspunkt verwendet (Dionex, 2003, 2005). Nach diesen Empfehlungen werden Oligomertrennungen im Allgemeinen mit 100 mM NaOH und graduellem Anstieg von 1 M Natriumacetat durchgeführt. Ähnliche Hinweise gibt Rohrer (2003), wobei er zusätzlich konkave Gradientenkurven für die Trennung empfiehlt; siehe Gleichung 4.1.

Für konkave Gradientenkurven gilt:

$$V_e = V_f + (1 - k)(V_t - V_f) \left(2^{\frac{-10(T_t - T_e)}{(T_t - T_f)}} \right) + \frac{k(V_t - V_f)(T_e - T_f)}{(T_t - T_f)} \quad (4.1)$$

mit:

- V_e = aktueller Wert des Elutionsmittels
- V_f = Wert des Elutionsmittels beim vorherigen Zeitschritt
- V_t = Wert des Elutionsmittels beim nächsten Zeitschritt
- T_e = aktuell abgelaufene Zeit
- T_f = Zeit zu Beginn der Gradientenstufe
- T_t = Zeit am Ende der Gradientenstufe
- k = Parameter, der geändert wird, um verschieden gekrümmte Kurven zu erzeugen,

wobei in der Chromeleon Software je nach Krümmung der Kurve $k = \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$ oder 0 ist.

Zur Entwicklung der Oligomertrennung standen folgende Standardmischungen $\beta - (1 \rightarrow 4)$ gebundener Oligomere zur Verfügung:

- x-x7: Xylose, Xylobiose, Xylotriose, Xylotetraose, Xylopentaose, Xylohexaose, Xyloheptaose
- c2-c5: Cellobiose, Cellotriose, Cellotetraose, Cellopentaose

- m-m6: Mannose, Mannobiose, Mannotriose, Mannotetraose, Mannopentaose, Mannohexaose

Die Standardmischungen x-x5 und c2-c5 konnten gut untereinander und voneinander getrennt werden, wenn das Gradientenprogramm „A5-9“ benutzt wurde (siehe Tabelle 4.6). Abbildung 4.6 zeigt die entsprechende Trennung der Xylo- und Cellooligomerstandards beim Gradientenprogramm „A5-9“ auf einer CarboPac PA200-Säule bei 23 °C.

Um den Trennungsverlauf bei höheren DP-Werten beurteilen zu können, wurde ein niedermolekulares, wasserlösliches Buchenxylan gemessen. Der Gradientenverlauf wurde noch weiter optimiert und ist in Tabelle 4.6 unter „A5-11“ aufgelistet. Abbildung 4.7 zeigt das zugehörige Chromatogramm mit einer Überlagerung der x-x5 und c2-c5 Standards. Wie man sehen kann, stimmen die x-x5 Standards gut mit dem Xylan überein, wohingegen die c2-c5 Standards zwischen den Xylooligomerpeaks liegen.

Tabelle 4.6: Gradientenprogramme für die Oligomertrennung auf CarboPac PA200-Säulen; Eluent B = 100 mM NaOH; Eluent C = 1 M Natriumacetat in 100 mM NaOH; Differenz zu 100 % = Wasser

Programm	Eluenten		Zeit [min]	Gradientenkurve	T [°C]
	B [%]	C [%]			
A5-9	10	1	0	konkav, $k = \frac{1}{2}$	23
	80	20	20		
A5-11	10	1	0	konkav, $k = \frac{1}{2}$	25
	70	30	30		
Nattorp-1999	0		0	linear linear	
	25		15		
	52,5		40		

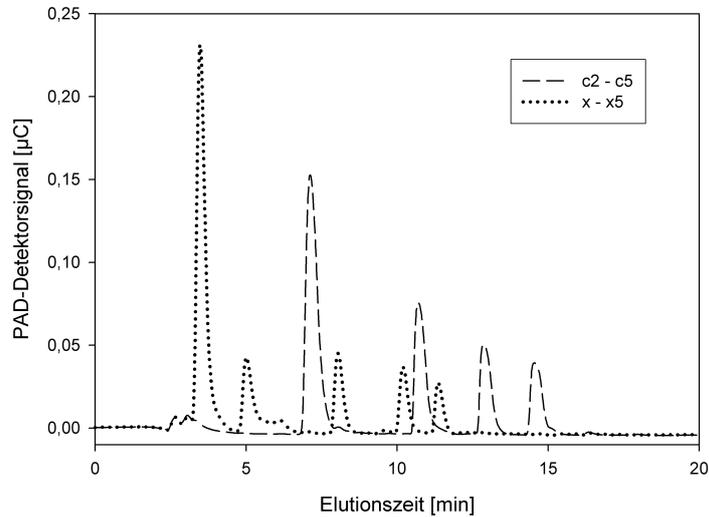


Abbildung 4.6: HPAEC-Trennung von Xylooligomeren DP = 1 bis 5 und Celooligomeren DP = 2 bis 5 auf einer CarboPac PA200-Säule bei 23 °C und dem Gradientenprogramm A5-9

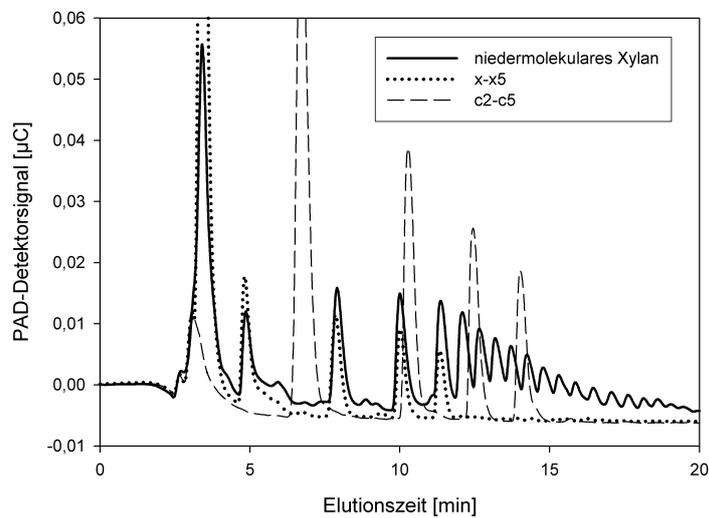


Abbildung 4.7: HPAEC-Trennung von Xylooligomeren eines niedermolekularen Buchenxylans überlagert mit Xylo- und Celooligomerstandards, bei 25 °C und dem Gradientenprogramm A5-11

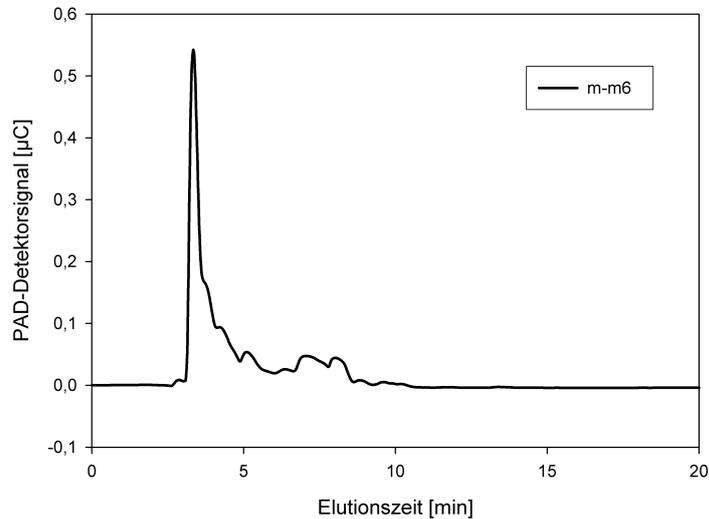


Abbildung 4.8: Unzureichende HPAEC-Trennung der Mannooligomerstandards m-m6 bei Anwendung des Programms A5-9

Mannooligomere (m-m6) lassen sich mit den Programmen A5-9 und A5-11 nicht trennen, wie Abbildung 4.8 exemplarisch für das Programm A5-9 zeigt. Um ein geeignetes Gradientenprogramm für die Mannooligomere zu entwickeln, wurde der Ansatz von Nattorp *et al.* (1999) aufgegriffen (siehe Tabelle 4.6). In Abbildung 4.9 sieht man, dass unter den gewählten Bedingungen die Trennung der Mannooligomere gut funktioniert.

Als Ergebnis der gemachten Versuche kann festgehalten werden:

1. Xylo- und Glucoligomere können mit NaOH und Natriumacetatgradienten sehr gut getrennt werden. Für die Oligomertrennungen wurde Programm A5-11 aus Tabelle 4.6 verwendet.
2. Mannooligomere müssen mit reinen NaOH-Gradienten getrennt werden.
3. Die quantitative und qualitative Auswertung kann für Xylo- und Glucoligomere bis DP=7 bzw. DP=5 durchgeführt werden.

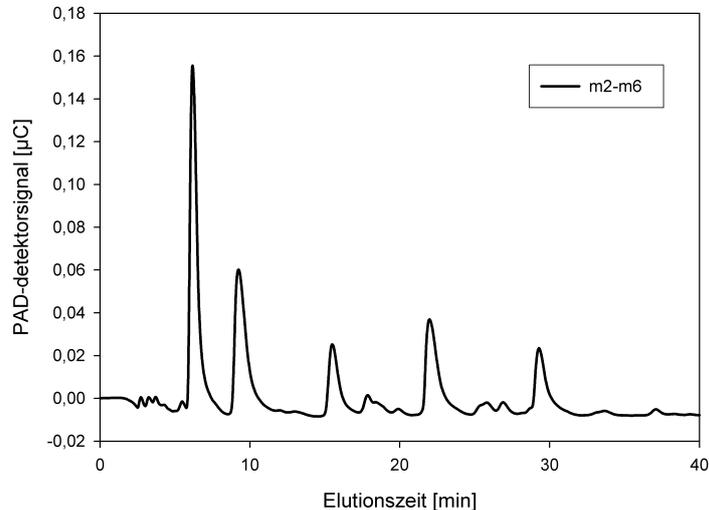


Abbildung 4.9: HPAEC-Trennung der Mannooligomere m2-m6 mit dem Gradientenprogramm nach Nattorp *et al.* (1999).

4. Mannooligomere müssen separat unter anderen Trennbedingungen ausgewertet werden, da sie im Vergleich zu den Xylo- und Glucooligomeren wesentlich schneller eluieren. Dazu wurde das Gradientenprogramm Nattorp-1999 verwendet (vgl. Tabelle 4.6).

Quantifizierung der Oligosaccharide

Zur Auswertung der einzelnen Oligomeranteile wurden die auf Seite 171 erwähnten Standardmischungen verwendet. Die Konzentration der einzelnen Oligomere lag in der Größenordnung von 0,01 mg/ml. Zum Aufstellen einer Eichgeraden für jedes Oligomer wurden 10, 20, 30 und 40 μl der jeweiligen Standardmischung eingespritzt. Zur Auswertung wurden die Peakflächen herangezogen.

Da sich die PAD-Responsefaktoren von Kohlenhydraten durch den Zustand von Mess- und Referenzelektrode ändern und somit keine feste Größe sind, wird auf die Angabe der Responsefaktoren verzichtet.

4.5 Ligninbestimmung

4.5.1 Mikrokappazahl

Die Mikrokappazahl wurde nach der TAPPI-Vorschrift UM 246 bestimmt. Die Zellstoffeinwaage wurde jedoch von 2,5 g auf 3 g erhöht, da von sehr geringen Kappazahlen ausgegangen werden konnte. Alternativ zu der Bestimmung an den Zellstofffasern wurde sie auch an den gemahlten Zellstoffproben bestimmt. Dafür wurden die Zellstoffe im lufttrockenen Zustand in einer Schwingscheibenmühle 30 Sekunden zu einem Pulver gemahlen. Mikrokappazahlen wurden an den ursprünglichen und an den deacetylierten CA-Proben in Pulverform sowie am acetylierten und deacetylierten Filtertow nach der gleichen Vorschrift wie für die Zellstoffe bestimmt.

4.5.2 UV-Spektroskopie an den Zellstoffhydrolysaten

Von den Hydrolysaten aus der zweistufigen Hydrolyse der Zellstoffe (siehe Abschnitt 4.4.1) wurden einige Milliliter abgenommen und in eine Quarzglasküvette gefüllt. Von dieser Probe wurde in einem Uvikon UV-VIS Spektrometer gegen 1,44 %ige Schwefelsäure die UV-Absorption gemessen.

4.5.3 Nitrosomethode

50 ml schwefelsaures Zellstoffhydrolysat wurde nach der von Barnes *et al.* (1963) beschriebenen Vorgehensweise behandelt. Dabei wurden zu den 50 ml Probe 1 ml 10 %ige Essigsäure und 1 ml 10 %ige wässrige Natriumnitritlösung gegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit 2 N Ammoniumhydroxidlösung alkalisiert und anschließend die Absorption bei 430 nm mit dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Spektrometer bestimmt. Die Messung erfolgte gegen 50 ml 1,44 %ige Schwefelsäure, versetzt mit den für die Probe verwendeten Mengen an Chemikalien.

4.6 Extraktstoffbestimmung

4.6.1 Gravimetrische Extraktstoffbestimmung

Die gravimetrische Bestimmung von Extraktstoffgehalten in den Chemiezellstoffen, deacetylierten CA und deacetyliertem Filtertow wurde in Anlehnung an die ISO Norm 14453:1997 durchgeführt. Die in der Norm vorgegebene Menge an zu extrahierendem Zellstoff wurde von 10 g auf 50 g erhöht. Dementsprechend wurde auch mehr Lösungsmittel eingesetzt. Als Extraktionsmittel wurden Aceton und DCM der Firma Baker in HPLC-Qualität verwendet. Im Falle der deacetylierten CA-Proben und des Filtertows wurden 40 g bzw. 30 g Material extrahiert.

DCM wird als Extraktionsmittel in der TAPPI-Norm T 204 cm-97 angegeben, wegen seiner Gesundheitsschädlichkeit jedoch nicht in der ISO-Norm. Die DCM-Extraktionen wurden jedoch nach dem gleichen Schema wie die Acetonextraktionen durchgeführt.

Das Ansäuern der Zellstoffe mit Essigsäure, wie es die SCAN-Norm SCAN-CM 49:93 vorschreibt, hat laut Bergelin *et al.* (2003) vor allem bei ungebleichten Zellstoffen den Effekt, mehr Fettsäuren zu extrahieren. Die Autoren konnten bei ECF-gebleichten Kraftzellstoffen keinen Effekt feststellen. Da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chemiezellstoffe hochgebleicht waren, wurde auf Grundlage der Hinweise von Bergelin *et al.* (2003) auf die Ansäuerung als zusätzlichen Arbeitsschritt verzichtet und nach der entsprechenden ISO-Norm gearbeitet.

4.6.2 Silylierung und GC der Extraktstoffe

Die Methode geht auf die Publikation von Örsa & Holmbom (1994) zurück. Die über Phosphorpentoxid getrockneten Aceton- und DCM-Extrakte aus den Zellstoffen, deacetylierten Celluloseacetaten und deacetyliertem Filtertow wurden wieder im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und im Messkolben auf 50 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wurde exakt 1 ml abgenommen und in ein Kulturröhrchen überführt. Um eine Quantifizierung von Einzelsubstanzen zu ermöglichen, wurde jede Probe mit 1 ml eines Gemisches der internen

Tabelle 4.7: Interne Standards der Extraktstoff-GC zur Quantifizierung der Stoffgruppen in den Aceton- bzw. DCM-Extrakten

interner Standard	Quantifizierung von:
Heneicosansäure	Fettsäuren, Harzsäuren und langkettigen Alkoholen
Betulin	Sterolen und Lignanen
Cholesteryl-Heptadecanoat	Sterylestern, Alkylferulaten, Sesquilignanen, Dilignanen und Diglyceriden
1,3-Dipalmitoyl-2-Oleocyl-Glycerol	Triglyceriden

Standards aus Tabelle 4.7 versetzt. Die Standards wurden mit einer Konzentration von 0,02 mg/ml in Methyl-tert-butylether (MTBE) gelöst. In Tabelle 4.7 sind die vier verwendeten internen Standards und die jeweiligen für die Auswertung geeigneten Stoffgruppen aufgelistet.

Die Probe mit den zugesetzten internen Standards wurde erst durch einen Stickstoffstrom bei 35 °C vorgetrocknet und dann 30 Minuten lang im Vakuumtrockenschrank bei 35 °C vollends getrocknet. Für die Silylierung wurde ein Gemisch aus 80 μ l Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA), 20 μ l TMCS und 20 μ l Pyridin pro Probe verwendet. Die 120 μ l Silylierungsmischung wurde zu der trockenen Probe in das Kulturröhrchen gegeben und das Röhrchen sofort fest verschlossen. Die Röhrchen wurden kurz intensiv geschüttelt und dann bei 70 °C für 45 min im Trockenschrank für die Silylierung belassen. Nach der Reaktion wurden die Proben mittels Pasteurpipette in Vials überführt und innerhalb der folgenden 24 Stunden gaschromatographisch untersucht.

Für die gaschromatographische Trennung der silylierten Extraktstoffe wurde eine 7,5 m lange Zebron ZB1 Säule mit 0,53 mm Innendurchmesser und 0,15 μ m Filmdicke benutzt. Das Temperaturprogramm für die Trennung

Tabelle 4.8: Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung von silylierten Extraktstoffen auf einer Zebron ZB1-Säule

Temperaturrampe [°C/min]	Starttemperatur	Endtemperatur
konstant 0,5 min	100 °C	100 °C
12	100 °C	340 °C
konstant 5 min	340 °C	340 °C

ist in Tabelle 4.8 gelistet. Die Proben wurden direkt auf die Säule aufgegeben. Die Injektion von 1 μ l Probe erfolgte über das Kaltaufgabesystem KAS 4 der Firma Gerstel. Das Kaltaufgabesystem wurde nach dem Programm in Tabelle 4.9 gefahren. Die Detektion der silylierten Extraktstoffe erfolgte in einem FID bei 340 °C.

Tabelle 4.9: Temperaturprogramm für die Injektion der silylierten Extraktstoffe in die GC mittels Kaltaufgabesystem

Temperaturrampe [°C/min]	Starttemperatur	Endtemperatur
konstant 0,1 min	80 °C	80 °C
0,8	80 °C	110 °C
0,5	110 °C	340 °C
konstant 5 min	340 °C	340 °C

4.7 SEC

4.7.1 SEC der Hemicellulosen in DMSO/Wasser/LiBr

Für die SEC der Hemicellulosen wurden ungefähr 10 mg bis 15 mg Probe in 2 ml Eluent durch Schütteln über Nacht gelöst und vor der Messung über einen 0,45 μ m RC-Spritzenfilter filtriert. Als Eluent wurde ein DMSO - Wassergemisch 9:1 (v/v) mit einem Zusatz von 0,05 mol/l LiBr verwendet. Das verwendete DMSO der Firma Merck hatte p. a.-Qualität. Die Trennung erfolgte bei einem Fluss von 0,4 ml/min auf PSS-Säulen mit 10 μ m Material folgender Spezifikation:

1. Gram Guardcolumn 8 x 50 mm

2. Gram 30, 8 x 300 mm
3. Gram 100, 8 x 300 mm
4. Gram 3000, 8 x 300 mm.

Die Säulentemperatur wurde mit einem Croco-Cil Säulenofen auf 60 °C gehalten. Mit einem Thermo Separation Products AS 100 Probengeber wurden 100 μ l Probe injiziert. Das Detektorsystem bestand aus einem LC 1200 UV/VIS-Detektor der Firma Polymer Laboratories, einem Viskosimeter H502b der Firma Viscotek und einem Brechungsindexdetektor Shodex RI-71 der Firma Showa Denko. Mit der WinGPC Unity Software von PSS wurden die Daten aufgenommen und ausgewertet. Der Datenauswertung lag eine Kalibrierung des Systems mit Pullulanstandards von 5900 g/mol bis 1 660 000 g/mol sowie Cellobiose und Glucose zu Grunde. Die Molmassen wurden durch viskosimetrische Detektion und universelle Kalibrierung bestimmt.

Für die Auswertung der Chromatogramme über die universelle Kalibrierung war es wichtig, dass neben den Pullulanstandards auch Cellobiose und Glucose in die Eichgerade aufgenommen wurden. Die Molmassenauswertung wurde für alle Proben über die Anpassung der Eichfunktion an ein Polynom dritten Grades durchgeführt. Für einen genauen Vergleich der verschiedenen Proben war es weiterhin nötig, die jeweiligen Proben gemeinsam in einem SEC-Durchgang zu analysieren und mit derselben Eichfunktion auszuwerten.

4.7.2 SEC der Zellstoffe in LiCl/DMAc

Probenvorbereitung

Über mehrere Lösungsmittelaustauschstufen wurden die Zellstoffe underivatisiert in DMAc mit einem Zusatz von LiCl gelöst. Beim Lösungsmittelaustausch wurden 300 mg jeder Zellstoffprobe in Wasser suspendiert und über eine Fritte abfiltriert. Das Restwasser wurde durch dreimaliges Waschen in der Fritte mit jeweils 5 ml reinem Ethanol verdrängt. Nach dem Absaugen des Ethanols folgten drei Spülschritte mit reinem DMAc à 5 ml. Rund 50 mg

der abgesaugten, DMAc-feuchten Zellstoffprobe wurden dann mit 4 ml reinem DMAc über Nacht geschüttelt, um einen vollständigen Lösungsmittel-austausch zu gewährleisten. Die Probe wurde dann erneut über eine Fritte abgesaugt und quantitativ in ein 4 ml Schraubdeckelglas überführt. Dazu wurden dann 3 ml DMAc mit einer LiCl-Konzentration von 90 g/l pipettiert. 12 Stunden wurde die Probe geschüttelt bis sich der Zellstoff vollständig gelöst hatte. Gegebenenfalls wurde die Probe weitere 12 Stunden bei 4 °C gelagert. Anschließend wurden 0,6 ml der Probe mit 0,9 ml reinem DMAc verdünnt, so dass die LiCl-Konzentration im DMAc 36 g/l betrug. Vor der SEC-Messung wurde die Probe mit 0,45 μ m PTFE-Spritzenfiltern gefiltert.

SEC-Parameter

Die SEC-Trennung erfolgte mit DMAc + 9 g/l LiCl als Eluent bei einem Fluss von 1 ml/min auf drei PL Linearsäulen (mixed Gel A - hochvernetztes Polystyren/Divinylbenzen Matrix) mit 20 μ m-Material; die hinteren zwei Säulen hatten LS-Qualität. Die Säulen wurden in einem Croco-Cil Säulenofen auf eine Temperatur von 40 °C temperiert. Des Weiteren bestand die Chromatographieapparatur aus einem HPLC 360 Autosampler der Firma Kontron mit 100 μ l Probenschleife, einem ERC 3315 α Degasser, einer Knauer Smart 1000 Pumpe, einem Shodex RI-101 RI-Detektor sowie einem Wyatt Dawn Heleos WH-01 Lichtstreuendetektor.

Als Brechungsindexinkrement dn/dc für Cellulose in LiCl/DMAc wurde der Wert 0,136 nach Bohrn *et al.* (2006) verwendet.

Datenauswertung und Erstellung der Kalibrierkurven

Die Datenaufnahme wurde mit Hilfe der Software „Astra“ Version 5.3.2 der Firma Wyatt Technology Europe GmbH realisiert. Zur Erstellung der Kalibrierkurven wurden die SEC-Rohdaten in das Programm „Corona LS“ Version 1.40 der Firma Wyatt Technology Europe GmbH exportiert. In der Corona-Software wurden Kalibrierkurven dritten Grades erstellt und die Molmassen entsprechend ausgewertet.

Tabelle 4.10: Elutionsvolumina als Schnittgrenze zwischen Cellulosehauptpeak und niedermolekularer Flanke

Zellstoff	Elutionsvolumen [ml]
Laubholz Sulfit	25,22
Laubholz VH-Sulfat	24,33
Nadelholz Sulfit 1	25,63
Nadelholz Sulfit 2	25,27
Nadelholz Sulfit 3	25,33
Baumwollinters	22,93

Zur Auswertung der Hemicellulosenmolmassen wurden die Integrationsgrenzen zwischen Hauptpeak und niedermolekularer Flanke nach der Peakform individuell für jede Probe festgelegt und sind in Tabelle 4.10 anhand der Elutionsvolumina nachvollziehbar.

4.8 Cuen-Viskositäten

Die GVZ wurde nach Zellcheming IV/36/61 bestimmt. Die nach SCAN Norm C 16:62 hergestellte Cuen-Lösung (CED) wurde von der Firma Labservice AB, Sundsvall Schweden bezogen.

4.9 NMR

NMR-Messungen wurden mit einem Mercury NMR-Spektrometer (400 MHz) der Firma Varian mit 5 mm Probenkopf durchgeführt.

4.9.1 NMR der Hemicellulosen

^1H -NMR-Spektren der isolierten Hemicellulosen wurden in DMSO mit einem Deuterierungsgrad von 99,8 % und in 1 %iger NaOD aufgenommen. Dazu wurden rund 20 mg bis 30 mg Hemicellulosenprobe in 1 ml DMSO bei 90 °C bzw. bei 80 °C in 1 ml NaOD gelöst. Ungefähr 0,7 ml der gelösten Probe wurde anschließend in ein NMR-Probenröhrchen überführt und bei 80 °C, einem

Pulswinkel von 45° und einem Relaxationsdelay von 12 Sekunden gemessen. Die Anzahl der Einzelscans lag bei 128.

Um eine Zuordnung der Peaks durchführen zu können, wurden alle Peaks im Falle der NaOD-Messungen auf TMS-Na referenziert, oder im Falle der DMSO-Messungen auf TMS.

4.9.2 NMR der Prozesswässer

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung der Waschwässerrückstände wurden die Lyophilisate nach der Methode von Deus *et al.* (1991) mit deuteriertem Essigsäureanhydrid deuterioacetyliert. In einem 4 ml Schraubdeckelglas wurden rund 50 mg trockene Probe mit 3,5 ml p. a. Pyridin versetzt und die Probe gleichmäßig dispergiert. Dann wurden 0,5 g Essigsäureanhydrid mit einem Deuterierungsgrad von mindestens 99 % hinzugegeben. Drei Tage wurde die Probe bei 60 °C gehalten. Danach wurde das Pyridin mittels Rotationsverdampfer entfernt und die Probe im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure und KOH-Plätzchen getrocknet.

Da sich die deuterioacetylierten Proben weder in Chloroform noch in Aceton lösten, wurden sie für die NMR-Messungen in DMSO-d₆ gelöst.

4.10 FTIR

Für sämtliche FTIR-Messungen wurde ein Bruker Vector 33 FTIR-Spektrometer (gegebenenfalls mit DuraSamplIR Diamant ATR-Aufsatz von SensIR Technologies) benutzt. Für die Datenaufnahme und -auswertung wurde die OPUS Software Version 4.0 verwendet.

Für die Messung von FTIR-Spektren wurden rund 3 mg der jeweiligen Probe mit 350 mg KBr in einem Achatmörser mindestens 3 Minuten intensiv vermahlen. Das Gemisch aus Probe und KBr wurde im Vakuumtrockenschrank bei 10 - 20 mbar und 40 °C über Phosphorpentoxid mindestens 18 Stunden getrocknet. Aus dem so vorbereiteten Pulver wurde der KBr-Pressling gefertigt. Der Druck beim Pressen lag bei 10 t, die Presszeit be-

trug 30 Sekunden. Sofort nach dem Pressen wurde die FTIR-Messung durchgeführt.

Im Falle von FTIR-Messungen mit ATR-Technik wurden die Proben nicht weiter vorbereitet, sondern direkt auf den ATR-Diamanten gepresst und gemessen.

Vor jedem Probenbatch wurde das Hintergrundabsorptionsspektrum aufgenommen und automatisch von jedem Probenspektrum durch die Software subtrahiert. Jede FTIR-Messung bestand aus mindestens 60 Einzelscans. Der zu untersuchende Wellenlängenbereich wurde an die jeweilige Probe angepasst.

4.10.1 Cellulosekristallinitäten

Die Cellulosekristallinitäten wurden nach der von Nelson & O'Connor (1964a) beschriebenen Methode bestimmt. Der von den Autoren eingeführte Kristallinitätsindex wurde als Quotient aus den Absorptionen bei 1372 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} errechnet. Im Unterschied zur oben beschriebenen Probenvorbereitung wurde die 2-3 mg Zellstoffprobe ohne hohen Druck unter fein gemörseretes KBr gemischt. Zu hoher Druck beim Mörsern hätte den zu bestimmenden Kristallinitätsgrad verändert.

4.10.2 Acetylierungsgrad

Zur Überprüfung des Acetylierungsgrades einer Probe wurde die IR-Absorption um 1740 cm^{-1} und 1235 cm^{-1} gemessen. Beide Absorptionsbanden werden der Acetylgruppe zugeordnet (Son *et al.*, 2004). Im Falle der vollständigen Deacetylierung konnte keine Absorption in den genannten Bereichen beobachtet werden.

5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse zu Untersuchungen der Hemicellulosen, Extraktstoffe und Restligningehalte von industriell hergestellten Chemiezellstoffen zur Celluloseacetatproduktion und deren Veränderung durch den Herstellungsprozess von Celluloseacetat dargestellt.

Insgesamt wurden sechs Chemiezellstoffe, drei Cellulose-2,5-acetate und ein Filtertow untersucht. Alle Proben stammten aus industriellen Produktionsanlagen. Bei den Chemiezellstoffen handelte es sich um einen Laubholz-Vorhydrolysesulfatzellstoff, einen Laubholzsulfitzellstoff, drei Nadelholzsulfitzellstoffe und einen Baumwollinterszellstoff. Die Celluloseacetate waren sortenrein und wurden aus dem Vorhydrolysesulfatzellstoff, dem Laubholzsulfitzellstoff und einem der drei Nadelholzsulfitzellstoffe hergestellt. Die Acetylierung erfolgte in zwei Fällen nach dem Low-Catalyst- und in einem Fall nach dem High-Catalyst-Verfahren.

Mit den Untersuchungen des Filtertows, welches aus einem der Low-Catalyst-Acetate industriell gesponnen wurde, konnten die Veränderungen der Nebenbestandteile eines Nadelholzsulfitzellstoffes über den gesamten Celluloseacetatherstellungsprozess dargestellt werden. Zusätzlich standen Prozesswasserproben aus der Celluloseacetatfällung und -wäsche dieses Low-Catalyst-Acetates zu Verfügung. Durch die Analyse dieser Proben wurden zusätzliche Erkenntnisse über die Hemicellulosen gewonnen.

Wegen ihrer mengenmäßigen Bedeutung als Nebenbestandteil in Chemiezellstoffen lag das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf den Untersuchungen der Hemicellulosen. Neben den Bestimmungen der Hemicellulosegehalte in den Zellstoffen, Acetaten und im Filtertow wurden Analysen zu den Molmassen und den Substituenten durchgeführt. Die Bedeutung der Untersuchungen an den Baumwolllinters ist besonders hervorzuheben, da es bezüglich der nicht-cellulosischen Polysaccharide keine detaillierten Literaturangaben gibt.

Die Abnahme der Hemicellulosegehalte vom Chemiezellstoff zum Celluloseacetat konnte an drei unterschiedlichen Celluloseacetatproben nachgewiesen werden. Dabei war die Reduzierung von Xylan etwas stärker ausgeprägt als die von Glucomannan. Des Weiteren haben Untersuchungen zur Kohlenhydratzusammensetzung des Filtertows gezeigt, dass die Abnahme des Hemicellulosegehaltes durch die Filtration der Celluloseacetatlösung vor der Verspinnung größer ist als die Abnahme durch die Celluloseacetatherstellung.

Detaillierte größenausschlusschromatographische Untersuchungen an isolierten Xylanen haben Unterschiede in den Molmassen der Xylane der einzelnen Zellstoffe aufgezeigt. Der Laubholzvorhydrolysesulfatzellstoff wies die größten Xylanmolmassen auf, wohingegen der Laubholzsulfitzellstoff die niedrigsten Xylanmolmassen zeigte. Die Molmassen der Xylane der drei Nadelholzsulfitzellstoffe lagen zwischen den beiden Laubholzxylenen. Bezüglich der Glucomannane wurde festgestellt, dass sie höhere Molmassen als die Xylane aufweisen.

Anhand der untersuchten Celluloseacetate konnte gezeigt werden, dass durch den Acetylierungsprozess ein Molmassenabbau der Xylane stattfindet. Im Falle des Low-Catalyst-Prozesses ist dieser Abbau weniger stark ausgeprägt als im High-Catalyst-Prozess. Die bestimmten Molmassen der Xylane aus dem Filtertow zeigten, dass durch die Filtertowherstellung kein weiterer Molmassenabbau stattfindet. Bezüglich der Hemicellulosenmolmassen in den Baumwolllinters kann festgehalten werden, dass diese im Vergleich zu den anderen Zellstoffen wesentlich größer waren.

Die Untersuchungen zu den Substituenten an den Hemicellulosen der Chemiezellstoffe haben gezeigt, dass 4-O-Methylglucuronsäure in den Sulfitzell-

stoffkochungen zu großen Teilen erhalten bleibt. Im VH-Sulfatzellstoff konnte dagegen Galaktose in den alkalischen Zellstoffextrakten nachgewiesen werden. Das deutet darauf hin, dass es sich nicht um einen reinen Laubholz Zellstoff handelt. Unterschiede im Galaktosegehalt eines hoch- und eines niedrigsubstituierten Galaktoglucomannans waren bis hin zum Celluloseacetat nachweisbar. Bei den Untersuchungen der Hemicellulosen der Lintersprobe wurde Xyloglucan als Hauptbestandteil nachgewiesen.

Durch die Untersuchungen zu den 4-O-MeGlcA-Substituenten im Celluloseacetat, Filtertow und an den Prozesswasserlyophilisaten wurde deutlich, dass 4-O-MeGlcA im Xylan von Nadelholzchemiezellstoff ungleichmäßig verteilt vorliegt. In den untersuchten Waschwässern wurden Xylane mit höherem 4-O-MeGlcA-Anteil gefunden als die durchschnittlichen Werte im Ausgangszellstoff zeigten. Außerdem gab es Unterschiede in den einzelnen Prozessstufen der Celluloseacetatwäsche. Mit fallender Essigsäurekonzentration der Waschwässer stieg der Anteil an 4-O-MeGlcA im Xylan. Die beobachteten Unterschiede in den verschiedenen Xylanfraktionen sind wahrscheinlich durch eine Veränderung des Substitutionsmusters während der Sulfitzellstoffherstellung entstanden, da Xylan aus Nadelholz nach Jacobs *et al.* (2001) eine homogene 4-OMeGlcA-Substituentenverteilung aufweisen soll.

Besonders erwähnenswert ist, dass über die Untersuchung der Prozesswasserproben aus der Celluloseacetatfällung und -wäsche nachgewiesen werden konnte, dass geringe Mengen Arabinose und auch Galaktose als Substituenten der Hemicellulosen in einem der untersuchten Sulfitzellstoffen vorhanden sind.

Die Restligningehalte der Zellstoffe, der deacetylierten Celluloseacetate und des Filtertows wurden mit Hilfe der Mikrokappazahl bestimmt. In diesem Zusammenhang konnte ein Einfluss der Extraktstoffe auf die Mikrokappazahl von Chemiezellstoffen, Celluloseacetaten und Filtertow nachgewiesen werden. Die Auswertung der Ergebnisse von Mikrokappazahlbestimmungen an Celluloseacetaten und Filtertow deuten darauf hin, dass neben den Extraktstoffen vor allem in den Gelfractionen von acetonischen Celluloseacetatlösungen Strukturen vorhanden sind, die zur Mikrokappazahl in Celluloseacetat beitragen. Ob mit den Mikrokappazahlen tatsächlich Restligninge-

halte in den untersuchten Proben nachgewiesen wurden, konnte nicht geklärt werden. Mithilfe zusätzlich angewendeter alternativer Methoden zur Ligninbestimmung konnte kein Lignin in den Chemiezellstoffen gefunden werden.

Untersuchungen zu lipophilen Extraktstoffen wurden an den Zellstoffen, den Celluloseacetaten und am Filtertow durchgeführt. Neben quantitativen Vergleichen zwischen den Zellstoffen, den Acetaten und dem Filtertow wurden qualitative Analysen durchgeführt, die eine Bewertung der verschiedenen Substanzklassen wie aliphatische Säuren und Alkohole, Harzsäuren, Steroide und Triterpenoide, Sterylester sowie Triglyceride ermöglichte. Mit dieser differenzierten Analytik konnte gezeigt werden, dass durch die CA-Herstellung eine Verminderung der Extraktstoffgehalte auftritt. Dabei werden vor allem Substanzen aus der Gruppe der Fett- und Harzsäuren und langkettigen Alkohole sowie aus der Gruppe der Steroide und Triterpenalkohole entfernt.

Literaturverzeichnis

ABBOTT, A. P., BELL, T. J., HANDA, S., & STODDART, B. 2005. O-acetylation of cellulose and monosaccharides using a zinc based ionic liquid. *Green Chemistry*, **7**(10), 705–707.

ABOU-STATE, M. A., FAHMY, A. M., & EL-DIN, N. M. S. 1984. Acetylation behaviour of cotton and bagasse celluloses. I. Effect of cold alkali refining. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **128**, 149–158.

ABOU-STATE, M. A., FAHMY, A. M., & EL-DIN, N. M. S. 1985a. Acetylation behaviour of cotton and bagasse celluloses. II. Effect of hot alkali refining. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **131**, 45–59.

ABOU-STATE, M. A., HELMY, S. A., & EL-DIN, N. M. S. 1985b. Acetylation behaviour of cotton and bagasse celluloses. III. Upgrading pulps by extraction with sodium hydroxide/borax solutions. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **131**, 177–185.

ACH, A. 1993. Biodegradable plastics based on cellulose acetate. *Journal of Macromolecular Science, Part A - Pure and Applied Chemistry*, **A30**(9-10), 733–740.

AIZENSHTEIN, E. M. 2004. World chemical fibre and thread production in 2003. *Fibre Chemistry*, **36**(6), 467–482.

AKIM, E. L. 1962. Study of the course of acetylation of cellulose by variations of the electrical conductivity of the acetylation mixture. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (english translation)*, **35**, 580–586.

- AKIM, E. L. 1967. On the mechanism of cellulose acetylation. *Pure and Applied Chemistry*, **14**(3), 475–480. International Symposium on Dissolving Pulps, Helsinki, Finland, 24–27 May 1966.
- AKIM, E. L. 1978. Manufacture and chemical treatment of dissolving pulps. Changes in cellulose structure. *TAPPI Journal*, **61**(9), 111–114.
- ALEXANDER, W. J., & MULLER, T. E. 1971. Evaluation of pulps, rayon fibers, and cellulose acetate by GPC and other fractionation methods. *Separation Science*, **6**(1), 47–71.
- ANDERSON, D. M. W., & GARBUTT, S. 1963. Studies on uronic acid materials. Part VII The kinetics and mechanism of the decarboxylation of uronic acids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3204–3210.
- ANNERGREN, G. E., & RYDHOLM, S. A. 1959. On the behavior of the hemicelluloses during sulfite pulping. *Svensk Papperstidning*, **62**(20), 737–746.
- ASSARSSON, A. 1966. Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood, Part 3. The chemical reactions of spruce wood resin during chip seasoning. *Svensk Papperstidning*, **69**(9), 291–299.
- BALSER, K., HOPPE, L., EICHER, T., WANDEL, M., ASTHEIMER, H. J., & STEINMEIER, H. 2002. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6. edn. Wiley-VCH. Chap. Cellulose Esters 2.1 Cellulose Acetate.
- BANERJEE, S. K., & TIMELL, T. E. 1960. Constitution of an arabino-4-O-methylglucuronoxylan from the wood of eastern white pine (*Pinus strobus*, L.). *TAPPI Journal*, **43**, 849–857.
- BARKALOW, D. G., ROWELL, R. M., & YOUNG, R. A. 1989. A new approach for the production of cellulose acetate: acetylation of mechanical pulp with subsequent isolation of cellulose acetate by differential solubility. *Journal of Applied Polymer Science*, **37**, 1009–1018.

- BARNES, C. A., COLLIAS, E. E., FELICETTA, V. F., GOLDSCHMID, O., HRUTFIORD, B. F., LIVINGSTON, A., MCCARTHY, J. L., TOOMBS, G. L., WALDICHUK, M., & WESTLEY, R. 1963. A standardized Pearl-Benson, or nitroso, method recommended for estimation of spent sulfite liquor or sulfite waste liquor concentration in waters. *TAPPI Journal*, **46**, 347–351.
- BERGELIN, E., VON SCHOULTZ, S., HEMMING, J., & HOLMBOM, B. 2003. Evaluation of methods for extraction and analysis of wood resin in birch kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **18**(2), 129–133.
- BERTAUD, F., SUNDBERG, A., & HOLMBOM, B. 2002. Evaluation of acidic methanolysis for analysis of wood hemicelluloses and pectins. *Carbohydrate Polymers*, **48**, 319–324.
- BERZINS, V. 1966. Micro kappa numbers. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, **64**(2), T206–T208.
- BIERMANN, C. J. 1988. Hydrolysis and other cleavages of glycosidic linkages in polysaccharides. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, **46**, 251–271.
- BIKOVA, T., & TREIMANIS, A. 2002. Problems of the MMD analysis of cellulose by SEC using DMA/LiCl: A review. *Carbohydrate Polymers*, **48**(1), 23–28.
- BISWAS, A., SHOGREN, R. L., & WILLETT, J. L. 2005. Solvent-free process to esterify polysaccharides. *Biomacromolecules*, **6**(4), 1843–1845.
- BISWAS, A., SAHA, B. C., LAWTON, J. W., SHOGREN, R. L., & WILLETT, J. L. 2006. Process for obtaining cellulose acetate from agricultural by-products. *Carbohydrate Polymers*, **64**(1), 134 – 137.
- BJÖRKLUND, M., WORMALD, P., & DAHLMAN, O. 1995. Reactions of wood extractives during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Pulp and Paper Canada*, **96**(4), T134–137.

- BLUMENKRANTZ, N., & ASBOE-HANSEN, G. 1973. New method for quantitative determination of uronic acids. *Analytical Biochemistry*, **54**(2), 484 – 489.
- BOHRN, R., POTTHAST, A., SCHIEHSER, S., ROSENAU, T., SIXTA, H., & KOSMA, P. 2006. The FDAM method: determination of carboxyl profiles in cellulosic materials by combining group-selective fluorescence labeling with GPC. *Biomacromolecules*, **7**(6), 1743–1750.
- BRADWAY, K. E. 1954. An investigation of haze in cellulose acetates made from wood pulps. *TAPPI Journal*, **37**(10), 440–446.
- BRANDRUP, J. 1999. *Polymer Handbook*. 4. edn. John Wiley and Sons, Inc. Chap. VII. Solution Properties - Solvents and Non Solvents for Polymers - 7.3.3 Cellulose Esters, page vii/530.
- BREWER, R. J., & WININGER, B. S. 1982a. Catalyst for and method of preparing cellulose esters. *U.S. Patent*, **4,314,056**.
- BREWER, R. J., & WININGER, B. S. 1982b. Catalyst for and method of preparing cellulose esters. *U.S. Patent*, **4,329,447**.
- BUCHALA, A. J. 1999. *Cotton Fibers: Developmental Biology, Quality Improvement, and Textile Processing*. Haworth Press. Chap. 5. Noncellulosic Carbohydrates in Cotton Fibers, pages 113–136.
- BUCHALA, A. J., GENOUD, T., ROULIN, S., & SUMMERMATTER, K. 1993. Xyloglucans in different types of cotton (*Gossypium* sp) cells. *Acta Botanica Neerlandica*, **42**(2), 213–219.
- CAMPBELL, K. C., DAVIS, J. M., & JR., R. E. WOODS. 1973 (October). *Preparation of secondary cellulose acetate*.
- CAO, Y., WU, J., MENG, T., ZHANG, J., HE, J., LI, H., & ZHANG, Y. 2007. Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Carbohydrate Polymers*, **69**(4), 665–672.

- CARLBERG, G. E., LORAS, V., MOLLER, M., SOTELAND, N., & TVE-TEN, G. 1981. The bleaching of sulfite dissolving pulps the effects of chip storage time and bleaching sequence on extractives of the pulp as well as on mutagenicity and on chlorinated organics in the effluents. *Das Papier*, **35**(7), 257–264.
- CAROLLO, P., & GROSPIETRO, B. 2004. Plastic materials. *Chap. 5.5, pages 335–351 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- CERQUEIRA, D. A., FILHO, G. RODRIGUES, & DA SILVA MEIRELES, C. 2007. Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, **69**(3), 579 – 582.
- CHEN, T., WANG, Z., ZHOU, Y., BREUIL, C., ASCHIM, O. K., YEE, E., & NADEAU, L. 1995. Using solid-phase extraction to assess why aspen causes more pitch problems than softwoods in kraft pulping. *TAPPI Journal*, **78**(10), 143–149.
- CHINCHOLE, P. R. 1973. Residual lignin in dissolving grade pulp. *Pages 7–19 of: TAPPI Dissolving Pulp Conference*.
- CHRISTOFFERSSON, K. E., SJÖSTRÖM, M., EDLUND, U., LINDGREN, A., & DOLK, M. 2002. Reactivity of dissolving pulp: characterisation using chemical properties, NMR spectroscopy and multivariate data analysis. *Cellulose*, **9**(2), 159–170.
- CHRISTOV, L., BIELY, P., KALOGERIS, E., CHRISTAKOPOULOS, P., PRIOR, B.A., & BHAT, M.K. 2000. Effects of purified endo-beta-1,4-xylanases of family 10 and 11 and acetyl xylan esterases on eucalypt sulfite dissolving pulp. *Journal of Biotechnology*, **83**(3), 231–244.
- CHRISTOV, L. P., & PRIOR, B. A. 1993. Xylan removal from dissolving pulp using enzymes of *Aureobasidium pullulans*. *Biotechnology Letters*, **15**(12), 1269–1274.

- CHRISTOV, L. P., AKHTAR, M., & PRIOR, B. A. 1998. The potential of biosulfite pulping in dissolving pulp production. *Enzyme and Microbial Technology*, **23**(1-2), 70–74.
- CLAUS, I. 2005. *Eignung des MEA-Verfahrens zur Herstellung von Chemie- und Papierzellstoffen*. Ph.D. thesis, University of Hamburg.
- CLAUS, I., KORDSACHIA, O., SCHRÖDER, N., & KARSTENS, T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforschung*, **58**(6), 573–580.
- CLAYTON, D. W. 1963. The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methylglucuronoxylan. *Svensk Papperstidning*, **66**, 115.
- CODÉE, J. D. C., KRÖCK, L., CASTAGNER, B., & SEEBERGER, P. H. 2008. Automated solid-phase synthesis of protected oligosaccharides containing beta-mannosidic linkages. *Chemistry - A European Journal*, **14**(13), 3987–3994.
- CONCA, R. J., HAMILTON, J. K., & KIRCHER, H. W. 1963. Haze in cellulose acetate. *TAPPI Journal*, **46**(11), 644–648.
- CRAWFORD, R. T., & STEVENS, J. B. 1957. Tow for use in the production of tobacco smoke filters. *U.S. Patent*, **2,794,239**.
- DENCE, C. W. 1996a. *Pulp bleaching - Principles and practice*. TAPPI Press. Chap. IV: Chlorine Dioxide in Delignification; 5. Pulp quality, pages 278–282.
- DENCE, C. W. 1996b. *Pulp bleaching - Principles and practice*. TAPPI Press. Chap. III: The chemistry of bleaching and brightness reversion; 3. Chemistry of chemical pulp bleaching, pages 127–159.
- DEUS, C., FRIEBOLIN, H., & SIEFERT, E. 1991. Partiiell acetylierte Cellulose - Synthese und Bestimmung der Substituentenverteilung mit Hilfe der ¹H NMR-Spektroskopie. *Makromolekulare Chemie - Macromolecular Chemistry and Physics*, **192**(1), 75–83.

- DIONEX. 2003. *Determination of plant-derived neutral oligo- and polysaccharides*. Application Note 67. Dionex Corporation.
- DIONEX. 2004. *Combined CarboPac Product Manual, Document No. 031824*. Dionex Corporation.
- DIONEX. 2005. *Determination of plant-derived neutral oligo- and polysaccharides using the CarboPac PA200*. Application Update 150. Dionex Corporation.
- DONETZHUBER, A. 1964. Lösungseigenschaften und UV-Spektren von Zellstoffen und Zellstoffkomponenten in Cadoxenlösungen. *Svensk Papperstidning*, **67**(10), 415–419.
- DRINKER, P. 1921. European practice in cellulose acetate and dopes during the war. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **13**(9), 831–836.
- DURBAK, I. 1993. *Dissolving Pulp Industry - Market Trends*. Tech. rept. FPL-GTR-77. United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- EDGAR, K. J. 2004. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Part 3*. Vol. 9. John Wiley & Sons. Chap. Cellulose Esters, Organic, pages 129–158.
- EDWARDS, W. T., POHL, C. A., & RUBIN, R. 1987. Determination of carbohydrates using pulsed amperometric detection combined with anion exchange separation. *TAPPI Journal*, **70**(6), 138–140.
- EKMAN, R., & HAFIZOGLU, H. 1993. Changes in spruce wood extractives due to log storage in water. *Pages 92–96 of: Proceedings of the 7th ISWPC Beijing*, vol. 3.
- ENGSTRÖM, A.-C., EK, M., & HENRIKSSON, G. 2006. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: Pretreatment with monocomponent endoglucanase. *Biomacromolecules*, **7**(6), 2027–2031.

- EVANS, R., & WALLIS, A. F. A. 1989. Cellulose molecular-weights determined by viscometry. *Journal of Applied Polymer Science*, **37**(8), 2331–2340.
- EVTUGUIN, D. V., DANIEL, A. I. D., & NETO, C. P. 2002. Determination of hexenuronic acid and residual lignin in pulps by UV spectroscopy in cadoxen solutions. *Journal of Pulp and Paper Science*, **28**(6), 189–192.
- EVTUGUIN, D. V., TOMAS, J. L., SILVA, A. M. S., & NETO, C. P. 2003. Characterization of an acetylated heteroxyylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, **338**(7), 597–604.
- FELICETTA, V. F., & MCCARTHY, J. L. 1963. Spent Sulfite Liquor: X. The Pearl-Benson, or nitroso, method for the estimation of spent sulfite liquor concentration in waters. *TAPPI Journal*, **46**, 337–347.
- FENGEL, D. 1980. Versuche zur alkalischen Extraktion von Polyosen aus Fichten-Holocellulose. *Das Papier*, **34**, 428–433.
- FENGEL, D., & WEGENER, G. 1984a. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter. Chap. 3.2.8. Isolation and Determination of Polyoses, pages 43–49.
- FENGEL, D., & WEGENER, G. 1984b. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter. Chap. 5.2.2. Softwood Xylans, pages 111–112.
- FENGEL, D., & WEGENER, G. 1984c. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter. Chap. 5.5. Galactans, pages 124–125.
- FENGEL, D., & WEGENER, G. 1984d. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter. Chap. 5.3. Mannans, pages 115–121.
- FENGEL, D., & WEGENER, G. 1984e. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter. Chap. 7. Extractives, pages 182–226.
- FILHO, G. RODRIGUES, MONTEIRO, D. S., MEIRELES, C. S., DE ASSUNCAO, R. M. N., CERQUEIRA, D. A., BARUD, H. S., RIBEIRO, S.J.L.,

- & MESSADEQ, Y. 2008. Synthesis and characterization of cellulose acetate produced from recycled newspaper. *Carbohydrate Polymers*, **73**(1), 74–82.
- FISCHER, K., & SCHMIDT, I. 2008. Hemicellulose in dissolving pulp and its behaviour during its processing to viscose. *Macromolecular Symposia*, **262**(1), 85–88.
- FLEURY, E., DUBOIS, J., LEONARD, C., JOSELEAU, J. P., & CHANZY, H. 1994. Microgels and ionic associations in solutions of cellulose diacetate. *Cellulose*, **1**, 131–144.
- FREESE, M., SCHMIDT, I., & FISCHER, K. 2006. Hemicellulose composition in the outer cell wall layers of paper grade and dissolving pulp. *Pages 13–18 of: Hemicelluloses*. Macromolecular Symposia, vol. 232.
- FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., & NETO, C. P. 2003. Oxidized derivatives of lipophilic extractives formed during hardwood kraft pulp bleaching. *Holzforschung*, **57**(5), 503–512.
- FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., & NETO, C. P. 2005. Lipophilic extractives in Eucalyptus globulus kraft pulps. Behavior during ECF bleaching. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **25**(1-2), 67–80.
- FUNAKI, Y., UEDA, K., SAKA, S., & SOEJIMA, S. 1993. Characterization of cellulose acetate in acetone solution - studies on prehumpp-II in GPC pattern. *Journal of Applied Polymer Science*, **48**(3), 419–424.
- GAMERITH, G., & STRUTZENBERGER, H. 1992. Fate of hemicellulose during pulp and viscose fiber production and its use in xylanase production. *Pages 339–348 of: VISSER, J., BELDMAN, G., KUSTERS-VAN SOMEREN, M. A., & VORAGEN, A. G. J. (eds), Xylans and Xylanases*. Progress in Biotechnology, vol. 7. Elsevier Science Publishers B. V.
- GARDNER, P. E., & CHANG, M. Y. 1974. The acetylation of native and modified hemicelluloses. *TAPPI Journal*, **57**(8), 71–75.
- GARETTO, G., & CANCIANI, C. 1968. Method of precipitating and forming granules from cellulose esters. *U.S. Patent*, **3,414,640**.

- GÜBITZ, G. M., STEBBING, D. W., JOHANSSON, C. I., & SADDLER, J. N. 1998. Lignin-hemicellulose complexes restrict enzymatic solubilization of mannan and xylan from dissolving pulp. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **50**(3), 390–395.
- GEURDEN, J. 1967. Heterogeneous process for acetylation of celluloses. *Pure and Applied Chemistry*, **14**(3), 507–522. International Symposium on Dissolving Pulps, Helsinki, Finland, 24-27 May 1966.
- GOLDSCHMID, O., & MARANVILLE, L. F. 1959. Improved spent sulfite liquor determination by nitrosolignin method. *Analytical Chemistry*, **31**(3), 370–374.
- GOL'TSEV, A. M., GUSEV, V. K., TARAKANOV, O. G., POPOVA, N. E., RYKHLENOK, G. A., & MILOVANOV, YU. P. 1978. Bleaching of cotton cellulose with oxidizing agents. *Fibre Chemistry*, **10**(2), 151–153.
- GRUBER, E., & GRUBER, R. 1981. Viskosimetrische Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose. *Das Papier*, **35**(4), 133–141.
- GRUBER, E., SIXTA, H., & SCHEMPP, W. 2002. Determination of extractives in dissolving pulps (interlaboratory comparison). *IPW*, **5**, 41–44.
- GUPTA, B. S. 2007. *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Springer-Verlag. Chap. 12. Manufactured Textile Fibers - Cellulose Acetate, pages 448–454.
- HAMILTON, J. K. 1962. The behaviour of wood carbohydrates in technical pulping processes. *Pure and Applied Chemistry*, **5**(1-2), 197–218.
- HAMILTON, J. K., & QUIMBY, G. R. 1957. The extractive power of lithium, sodium and potassium hydroxide solutions for the hemicelluloses associated with wood cellulose and holocellulose from western hemlock. *TAPPI Journal*, **40**(9), 781–786.
- HAMILTON, J. K., & THOMPSON, N. S. 1960. A chemical comparison of kraft and sulphite pulps. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, **60**, 263–272.

- HARADA, M., KITAMORI, T., TERAMAE, N., HASHIMOTO, K., ODA, S., & SAWADA, T. 1992. Nondestructive determination of the degree of saponification using concentration depth profiling of functional-groups by FT-IR/ATR spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **46**(3), 529–532.
- HAYASHI, T., & DELMER, D. P. 1988. Xyloglucan in the cell-walls of cotton fiber. *Carbohydrate Research*, **181**, 273–277.
- HEDIN, T., JULLANDER, A., & WENNERBLUM, A. 1967. Evaluation of acetylation pulp. *Pure and Applied Chemistry*, **14**(3), 563–568. International Symposium on Dissolving Pulps, Helsinki, Finland, 24-27 May 1966.
- HEINZE, T., LIEBERT, T., & KOSCHELLA, A. 2006a. *Esterification of polysaccharides*. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science. Springer-Verlag. Chap. 5.1 Media for Homogeneous Reactions, pages 53–75.
- HEINZE, T., LIEBERT, T., & KOSCHELLA, A. 2006b. *Esterification of polysaccharides*. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science. Springer-Verlag. Chap. 4.1.1 Heterogeneous Acylation - Industrial Processes, pages 41–45.
- HENRIKSEN, A., & KESLER, R. B. 1967. *Automatic instrumentation for chemical analysis of pulp*. Tech. rept. The Institute of Paper Chemistry; Appleton, Wisconsin.
- HENRIKSSON, G., LAWOKO, M., CHRISTIERNIN, M., & HENRIKSSON, M. 2005. Monocomponent endoglucanases - An excellent tool in wood chemistry and pulp processing. *Pages 503–507 of: Appita Annual Conference*, vol. 2.
- HESS, K., STEURER, E., & FROMM, H. 1942. Über den Einfluss des Mahlvorganges auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (Zellulose und Polystyrol) und über das Wesen seiner Wirkung. I. Teil. *Kolloid Zeitschrift*, **98**, 148–159.

- HIATT, G. D., & REBEL, W. J. 1971. *Cellulose and Cellulose Derivatives*. High polymers, vol. 5 part 5. John Wiley & Sons, Inc. Chap. XVII-B, pages 741 – 784.
- HINCK, J. F., CASEBIER, L. B., & HAMILTON, J. K. 1985. *Sulfite Science and Technology*. 3 edn. Pulp and Paper Manufacture, vol. 4. Joint Textbook Committee of the Paper Industry TAPPI. Chap. VIII Dissolving pulp manufacture, pages 213–243.
- HOFMANN, R. 1938. Cellulose Esters. *U.S. Patent*, **2,126,190**.
- HOWSMON, J. A., & MARCHESSAULT, R. H. 1959. The ball-milling of cellulose fibers and recrystallization effects. *Journal of Applied Polymer Science*, **1**(3), 313–322.
- ÖHRN, O. E., & CROON, I. 1960. The occurrence of partially acetylated 4-O-methylglucuronoxylans in ordinary birch sulphite pulps. *Svensk Papperstidning*, **65**(18), 601–605.
- HUMMEL, A. 2004. Industrial processes. *Chap. 3.2, pages 61–79 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- HUWYLER, H. R., FRANZ, G., & MEIER, H. 1978. Beta-1,3-Glucans in cell-walls of cotton fibers (*Gossypium arboreum* L.). *Plant Science Letters*, **12**(1), 55–62.
- HUWYLER, H. R., FRANZ, G., & MEIER, H. 1979. Changes in the composition of cotton fiber cell walls during development. *Planta*, **146**(5), 635–642.
- IMMERGUT, E. H., SCHURZ, J., & MARK, H. 1953. Viskositätszahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln. *Monatshefte für Chemie*, **84**(2), 219–249.

- JACOBS, A., & DAHLMAN, O. 2001. Characterization of the molar masses of hemicelluloses from wood and pulps employing size exclusion chromatography and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry. *Biomacromolecules*, **2**(3), 894–905.
- JACOBS, A., LARSSON, P. T., & DAHLMAN, O. 2001. Distribution of uronic acids in xylans from various species of soft- and hardwood as determined by MALDI mass spectrometry. *Biomacromolecules*, **2**(3), 979–990.
- JANZON, R., SAAKE, B., & PULS, J. 2008. Upgrading of paper-grade pulps to dissolving pulps by nitren extraction: Properties of nitren extracted xylans in comparison to NaOH and KOH extracted xylans. *Cellulose*, **15**(1), 161–175.
- JAYME, G., & NEUSCHÄFFER, K. 1957. Cadmiumaminkomplexbasen als Lösungsmittel für Cellulose. *Die Makromolekulare Chemie*, **23**(1), 71–83.
- JAYME, G., & SCHENCK, U. 1948. Eignungsprüfung von Faserstoffen für die Herstellung von Celluloseacetat II. Bestimmung der Reaktionsfähigkeit. *Angewandte Chemie*, **60**(2), 46–47.
- JONES, J. K. N., WISE, L. E., & JAPPE, J. P. 1956. The action of alkali containing metaborates on wood cellulose. *TAPPI Journal*, **39**(3), 139–141.
- KAPKAEV, A. A., & AIZENSHTEIN, E. M. 1998. World development of chemical fibres in 1996. *Fibre Chemistry*, **30**(3), 131–137.
- KETTERING, J. H., & CONRAD, C. M. 1942. Quantitative determination of cellulose in raw cotton fiber: A simple and rapid semimicro method. *Industrial and Engineering Chemistry*, **14**(5), 432–434.
- KIDO, I., SUZUKI, K., & HAYASHI, A. 1962. Studies on the vapour phase acetylation of cellulose (IX) Investigation of the reaction conditions. *Sen í Gakkaishi*, **18**(7), 557–562.

- KLEMM, D., PHILIPP, B., HEINZE, T., HEINZE, U., & WAGENKNECHT, W. 1998. *Comprehensive Cellulose Chemistry - Fundamentals and Analytical Methods*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 2.2.1.3 Swelling of cellulose in aqueous solutions of sodium hydroxide and in related systems, pages 56–58.
- KORDSACHIA, O., ROSSKOPF, S., & PATT, R. 2004. Production of spruce dissolving pulp with the prehydrolysis - alkaline sulfite process (PH-ASA). *Lenzinger Berichte*, **83**, 24–34.
- KOSHIJIMA, T. 2003. *Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues*. Springer Series in Wood Science. Springer-Verlag. Chap. 8 Condensation of Lignins with Carbohydrates in Concentrated Sulfuric Acid, pages 289–296.
- KRÄSSIG, H. A. 1993. *Cellulose - structure, accessibility and reactivity*. Polymer Monographs. Gordon and Breach Science Publishers. Chap. 5.5.2 Esterification reactions, pages 287–307.
- KUO, C. M., & BOGAN, R. T. 1980. Direct precipitation method for producing extrusion-grade cellulose acetate powder and resulting product. *U.S. Patent*, **4,228,276**.
- LAAMANEN, L., & SIHTOLA, H. 1964. On reactions in acetylation mixture with no substrate present for acetylation. *Paperi Ja Pu*, **46**, 159–166.
- LANIEVE, HERMAN L. 2007. *Handbook of Fiber Chemistry*. 3. edn. International Fiber Science and Technology Series. CRC Press Taylor & Francis Group. Chap. 11. Cellulose Acetate and Triacetate Fibers, pages 773–811.
- LAVER, M. L., & WILSON, K. P. 1993. Determination of carbohydrates in wood pulp products. *TAPPI Journal*, **76**(6), 155–158.
- LAW, P. W., LONGDON, A., & WILLINS, G. G. 2004. Solvent cast cellulose diacetate film. *Chap. 5.3, pages 293–322 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.

- LAW, R. C. 2004. Cellulose acetate in textile application. *Chap. 5.1, pages 255–265 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications.* Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- LEOPOLD, B. 1961. Chemical composition and physical properties of wood fibres II. Alkali extraction of holocellulose fibers from Loblolly Pine. *TAPPI Journal*, **44**, 232–235.
- LI, J., SEVASTYANOVA, O., & GELLERSTEDT, G. 2002a. The relationship between kappa number and oxidizable structures in bleached kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, **28**(8), 262–266.
- LI, J. B., & GELLERSTEDT, G. 1998a. Kinetics and mechanism of kappa number determination. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **13**(2), 147–152.
- LI, J. B., & GELLERSTEDT, G. 1998b. On the structural significance of the kappa number measurement. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **13**(2), 153–158.
- LI, J. B., & GELLERSTEDT, G. 2002. Oxymercuration - demercuration kappa number: An accurate estimation of the lignin content in chemical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **17**(4), 410–414.
- LI, J. B., SEVASTYANOVA, O., & GELLERSTEDT, G. 2002b. The distribution of oxidizable structures in ECF- and TCF-bleached kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **17**(4), 415–419.
- LIN, S. Y., & DENCE, C. W. 1992. *Methods in lignin chemistry.* Springer-Verlag. Chap. 2.2.4.1 Determination of dissolved lignin by the modified Pearl-Benson (nitrosation) method, pages 55–57.
- LOSERIES, J. 1999. *Enzymatische und chemische Behandlung von Hafer-spelzen.xylan.* M.Phil. thesis, Fachhochschule Hamburg.
- LUMMITSCH, S. 1998. *Herstellung von Chemiezellstoff aus Buchenholz nach dem Formacell-Verfahren.* Ph.D. thesis, University of Hamburg.

- MAEKAWA, E., ICHIZAWA, T., & KOSHIJIMA, T. 1989. An evaluation of the acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric-acid method. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **9**(4), 549–567.
- MAIS, U., & SIXTA, H. 2004. Characterization of alkali-soluble hemicelluloses of hardwood dissolving pulps. *Chap. 7, pages 94–106 of: GATTENHOLM, P., & TENKANEN, M. (eds), Hemicelluloses: Science and Technology*. ACS Symposium Series, vol. 864. ACS, Washington, DC.
- MALM, C. J., & TANGHE, L. J. 1963. Factors during the making of cellulose acetate which influence false viscosity. *TAPPI Journal*, **46**(10), 629–636.
- MALM, C. J., TANGHE, L. J., & LAIRD, B. C. 1946. Preparation of cellulose acetate, action of sulfuric acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, **38**(1), 77–82.
- MALM, C. J., BARKEY, K. T., MAY, D. C., & LEFFERTS, E. B. 1952. Treatment of cellulose prior to acetylation. *Industrial and Engineering Chemistry*, **44**(12), 2904–2909.
- MALM, C. J., TANGHE, L. J., LAIRD, B. C., & SMITH, G. D. 1953. Relative rates of acetylation of the hydroxyl groups in cellulose acetate. *Journal of the American Chemical Society*, **75**(1), 80–84.
- MALM, C. J., BARKEY, K. T., SCHMITT, J. T., & MAY, D. C. 1957. Evaluating cellulose acetylation reactivity. *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**(4), 763–767.
- MALM, C. J., BARKEY, K. T., LEFFERTS, E. B., & GIELOW, R. T. 1958. Chain length breakdown of cellulose by acetic acid solutions of water and sulfuric acid. *Industrial and Engineering Chemistry*, **50**(1), 103–106.
- MALM, C. J., TANGHE, L. J., & SCHMITT, J. T. 1961. Catalysts for acetylation of cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, **53**(5), 363–367.

- MALM, C. J., GLEGG, R. E., SALZER, J. T., INGERICK, D. F., & TANGHE, L. J. 1966. Hydrolysis of cellulose esters. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **5**(1), 81–87.
- MALM, C.J., & TANGHE, L.J. 1955. Chemical reactions in the making of cellulose acetate. *Industrial and Engineering Chemistry*, **47**(5), 995–999.
- MALOFEEVA, I. M., & AVER'YANOVA, V. M. 1977. Phase diagram of the secondary-acetate system cellulose-acetone-water. *Fibre Chemistry*, **8**(6), 620–621.
- MALTBY, D., CARPITA, N. C., MONTEZINOS, D., KULOW, C., & DELMER, D. P. 1979. Beta-1,3-glucan in developing cotton fibers - structure, localization, and relationship of synthesis to that of secondary wall cellulose. *Plant Physiology*, **63**(6), 1158–1164.
- MARRACCINI, L. M., & KLEINERT, T. N. 1959. Ultraviolet absorption of acid hydrolyzates of unbleached pulps. *Holzforschung*, **13**(2), 43–48.
- MARX-FIGINI, M. 1978. Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated cellulose in different solvents. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **72**(1), 161–171.
- MATSUMOTO, T., TATSUMI, D., TAMAI, N., & TAKAKI, T. 2002. Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl - DMAc. *Cellulose*, **8**(4), 275–282.
- MEMMI, A., GRANET, R., CHAMPAVIER, Y., & KRAUSZ, P. 2005. A highly efficient, solvent-free and energy-effective method of cellulose acetylation. *E-Polymers*, 1–5.
- MIAN, A. J., & TIMELL, T. E. 1960. Isolation and properties of a glucomannan from the wood of red maple (*Acer-Rubrum* l). *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne De Chimie*, **38**(9), 1511–1517.
- MOHAMMADI-ROVSHANDEH, J., & SERESHTI, H. 2005. The effect of extraction and prehydrolysis on the thermoplasticity and thermal stability of chemically modified rice straw. *Iranian Polymer Journal*, **14**(10), 855–862.

- MOHANTY, A. K., WIBOWO, A., MISRA, M., & DRZAL, L. T. 2003. Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics. *Polymer Engineering and Science*, **43**(5), 1151–1161.
- MORK, H. S. 1919. The future of cellulose acetate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **11**(5), 474–475.
- MUSAEV, KH. N., YUNUSOV, M. YU., KOZIN, G. M., & NIKONOVICH, G. V. 1992. Methods of investigating structural and molecular heterogeneities in cellulose acetates from various methods of acetylation. *Fibre Chemistry*, **24**(1), 20–23.
- NABIEV, D., TIKHONOVETSKAYA, A., DAVYDOVSKAYA, S., BURKHANOVA, N., YUNUSOV, M., NIKONOVICH, G., & RASHIDOVA, S. 1999. Effect of the cleaning method on the structure and properties of cotton cellulose fabricated by combined boiling and bleaching. *Fibre Chemistry*, **31**(3), 204–207.
- NATTORP, A., GRAF, M., SPÜHLER, C., & RENKEN, A. 1999. Model for random hydrolysis and end degradation of linear polysaccharides: Application to the thermal treatment of mannan in solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**(8), 2919–2926.
- NEAL, J. L. 1965. Factors affecting the solution properties of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, **9**, 947–961.
- NELSON, M. L., & O´CONNOR, R. 1964a. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, **8**, 1311–1324.
- NELSON, M. L., & O´CONNOR, R. 1964b. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of Applied Polymer Science*, **8**, 1325–1341.

- NELSON, P. J., CHIN, C. W. J., & MULCAHY, J. P. 1998. Removal of extractives during TCF bleaching of radiata pine bisulfite pulp. *Appita Journal*, **51**(4), 287–291.
- NIKOLSKII, K. S., NOSOVA, N. I., KUBAENKO, T. M., & ZHIVODEROV, YU. F. 1973. High-molecular fibre-forming cellulose acetate. *Fibre Chemistry*, **5**(1), 115–116.
- OLSEN, F. 1938. Purification of wood cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry*, **30**(5), 524–526.
- PANAGIOTOPOULOS, C., SEMPERE, R., LAFONT, R., & KERHERVE, P. 2001. Sub-ambient temperature effects on the separation of monosaccharides by high-performance anion-exchange chromatography with pulse amperometric detection Application to marine chemistry. *Journal of Chromatography A*, **920**, 13–22.
- PARTRIDGE, E. P. 1931. Acetic acid and cellulose acetate in the United States - A general survey of economic and technical developments. *Industrial and Engineering Chemistry*, **23**(5), 482–498.
- PATRICK, K. L. 1997. Ozone-bleached kraft dissolving pulp mill cracks tough nuts in first year. *Pulp and Paper*, **71**(10), 61–63, 68–70.
- PATT, R., GAUSE, E., ZIMMERMANN, & ZIMMERMANN. 1994. Umweltfreundliche Herstellung von hochwertigen Chemiezellstoffen nach dem ASAM-Verfahren. *Holz als Roh- und Werkstoff*, **52**(4), 267–271.
- PEARL, I. A., & BENSON, H. K. 1940. A nitrosolignin colorimetric test for sulphite waste liquor in sea water. *Paper Trade Journal*, **111**, 235–236.
- PEN, R. Z., MIRONOV, P. V., & KOLMAKOVA, O. A. 2003. A micro-method of estimating the reactivity of cellulose to acetylation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **76**(5), 831–834.
- PENG, J. P., LEONE, R., SERREQUI, A. N., & BREUIL, C. 1999. Are aspen sterols and steryl esters changed structurally by kraft pulping and bleaching? *TAPPI Journal*, **82**(1), 204–211.

- PERES DE PAULA, M., LACERDA, T.M., & FROLLINI, E. 2008. Sisal cellulose acetates obtained from heterogeneous reactions. *Express Polymer Letters*, **2**(6), 423–428.
- PETER, W. 1986. Herstellung von Kunstfaserzellstoff nach dem Organosolv-Auflösungsverfahren. *Lenzinger Berichte*, **61**, 12–16.
- PHILIPP, B., LUKANOFF, B., SCHLEICHER, H., & WAGENKNECHT, W. 1986. Homogene Umsetzung an Cellulose in organischen Lösemittelsystemen. *Zeitschrift für Chemie*, **26**, 50.
- PINTO, P. C., EVTUGUIN, D. V., & NETO, C. P. 2005. Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydrate Polymers*, **60**(4), 489–497.
- PLANTE, O. J., PALMACCI, E. R., & SEEBERGER, P. H. 2001. Automated solid-phase synthesis of oligosaccharides. *Science*, **291**, 1523–1527.
- POLYUTOV, A., GAL'BRAIKH, L., BYVSHEV, A., PEN, R., KLEINER, Y., & IRKLEI, V. 2000a. Cotton cellulose: Ecological and resource-saving raw material for production of viscose fibres. A review. *Fibre Chemistry*, **32**(1), 6–11.
- POLYUTOV, A., BYVSHEV, A., PEN, R., & GAL'BRAIKH, L. 2000b. Effect of cotton cellulose manufacturing conditions on process quality indexes. *Fibre Chemistry*, **32**(3), 172–174.
- POTTHAST, A. 2006a. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.2.4.3 Reactions of extractives, pages 181–183.
- POTTHAST, A. 2006b. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.3.4.3 Reactions of extractives, pages 425–427.
- POTTHAST, A., ROSENAU, T., & KOSMA, P. 2006. Analysis of Oxidized Functionalities in Cellulose. *Pages 1–48 of: KLEMM, D. (ed), Polysaccharides II*. Advances in Polymer Science, vol. 205. Springer-Verlag.

- PULS, J. 1993. *Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues*. CAB International, Wallingford, UK. Chap. Substrate analysis of forest and agricultural wastes, pages 13–32.
- PULS, J., POUTANEN, K., KORNER, H. U., & VIKARI, L. 1985. Biotechnical utilization of wood carbohydrates after steaming pretreatment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **22**(6), 416–423.
- PULS, J., ALTANER, C., & SAAKE, B. 2004. Degradation and modification of cellulose acetates by biological systems. *Chap. 4.3, pages 239–253 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- RAHKAMO, L., SIIKA-AHO, M., VIKARI, L., LEPPÄNEN, T., & BUCHERT, J. 1998a. Effects of cellulases and hemicellulase on the alkaline solubility of dissolving pulps. *Holzforschung*, **52**(6), 630–634.
- RAHKAMO, L., VIKARI, L., BUCHERT, J., PAAKKARI, T., & SUORTTI, T. 1998b. Enzymatic and alkaline treatments of hardwood dissolving pulp. *Cellulose*, **5**(2), 79–88.
- RASHIDOVA, S. SH., SARYMSAKOV, A. A., NABIEV, D. S., SHOIKULOV, B. B., & KASTYMOVA, KH. K. 2003. Enhancement of bleaching of cotton cellulose with high-frequency currents. *Fibre Chemistry*, **35**(2), 149–151.
- RICHTER, G. A., & HERDLE, L. E. 1957. False viscosity in cellulose acetate solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, **49**(9), 1451–1452.
- ROHRER, J. S. 2003. High-Performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection for the determination of oligosaccharides in foods and agricultural products. *Chap. 2, pages 16–31 of: EGGLESTON, G., & COTE, G. L. (eds), Oligosaccharides in food and agriculture*. ACS Symposium Series, vol. 849. Dionex Corporation: Oxford University Press.

- ROSENAU, T., POTTHAST, A., MILACHER, W., HOFINGER, A., & KOSMA, P. 2004. Isolation and identification of residual chromophores in cellulosic materials. *Polymer*, **45**(19), 6437–6443.
- ROSENAU, T., POTTHAST, A., KOSMA, P., SUESS, H. U., & NIMMERFROH, N. 2007. Isolation and identification of residual chromophores from aged bleached pulp samples. *Holzforschung*, **61**, 656–661.
- ROSENTHAL, A. J. 1967. The role of acid catalysts in the manufacture of cellulose acetate. *Pure and Applied Chemistry*, **14**(3), 535–546. International Symposium on Dissolving Pulps, Helsinki, Finland, 24-27 May 1966.
- ROSENTHAL, A. J., & WHITE, B. B. 1960. Acetylation of blends of wood pulp and cotton linters. *TAPPI Journal*, **43**(1), 69–73.
- ÖRSA, F., & HOLMBOM, B. 1994. A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *Journal of Pulp and Paper Science*, **20**(12), J361–J365.
- RUSSLER, A. 2002. *Struktur und Eigenschaften von Xylanen aus Zellstoffen unterschiedlicher Herstellungsverfahren*. M.Phil. thesis, University of Hamburg.
- RUSSO, W. B., & SERAD, G. A. 1977. Characterization of insoluble cellulose acetate residues. *Pages 96–114 of: TURBAK, A.F. (ed), Solvent Spun Rayon, Modified Cellulose Fibers and Derivatives*. ACS SYMPOSIUM SERIES, vol. 58. ACS.
- RUSTEMEYER, P. 2004a. CA filter tow for cigarette filters. *Chap. 5.2, pages 267–291 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- RUSTEMEYER, P. (ed). 2004b. *Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- RUSTEMEYER, P. 2004c. History of CA and evolution of the markets. *Chap. 1., pages 1–6 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.

- RYDHOLM, S. A. 1965a. *Pulping Processes*. Wiley, New York. Chap. 9.3 Multistage Cooking Processes, pages 649–672.
- RYDHOLM, S. A. 1965b. *Pulping Processes*. Wiley, New York. Chap. 15. Carbohydrate-removing methods, pages 992–1023.
- RYDHOLM, S. A. 1965c. *Pulping Processes*. Wiley, New York. Chap. 9.1 Sulfite Process, pages 439–576.
- SAAKE, B., KRUSE, T., & PULS, J. 2001. Investigation on molar mass, solubility and enzymatic fragmentation of xylans by multi-detected SEC chromatography. *Bioresource Technology*, **80**(3), 195–204.
- SAAKE, B., RUSSLER, A., LEBIODA, S., & PULS, J. 2003. Structure and properties of xylans isolated from kraft and sulphite pulps. *Pages 191–194 of: 12th International symposium on wood and pulping chemistry, Vol. I.*
- SAAKE, B., JANZON, R., & POTTHAST, A. 2007. SEC analysis of hemicelluloses and hemicellulose-containing pulps. *Pages 13–14 of: COST Action E41 Workshop on Production, Functionalization and Analysis of Hemicelluloses for Sustainable Advanced Products*. BFH. Hamburg, 19.-20.03.2007.
- SABININ, V. E., BABUR, G. V., & SHARIKOV, YU. V. 1969. Study of the kinetics of hydrolysis of cellulose triacetate in acetic acid. *Zhurnal Prikladnoi Khimii (english translation)*, **42**, 1638–1643.
- SAEMAN, J. F., MOORE, W. E., & MILLETT, M.A. 1963. Sugar units present. *Pages 54–69 of: WHISTLER, R.L. (ed), Methods in Carbohydrate Chemistry*, vol. 3. Academic Press Inc. New York.
- SAKA, S. 2004. Cotton fibers as natural raw materials for cellulose acetate production. *Chap. 2.2, pages 29–35 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- SAKA, S., & MATSUMURA, H. 2004. Wood pulp manufacturing and quality characteristics. *Chap. 2.3, pages 37–48 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cel-*

- lulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- SAKA, S., & OHMAE, K. 1996. Thermal properties of cellulose triacetate as prepared from low-grade dissolving pulp. *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1003–1010.
- SAKA, S., & TAKANASHI, K. 1998. Cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp and its insoluble residues in acetylation mediums. *Journal of Applied Polymer Science*, **67**(2), 289–297.
- SAKA, S., TAKANASHI, K., & MATSUMURA, H. 1998. Effects of solvent addition to acetylation medium on cellulose triacetate prepared from low-grade hardwood dissolving pulp. *Journal of Applied Polymer Science*, **69**(7), 1445–1449.
- SATA, H., MURAYAMA, M., & SHIMAMOTO, S. 2004. Properties and applications of cellulose triacetate film. *Chap. 5.4, pages 323–333 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- SATO, H., URAKI, Y., KISHIMOTO, T., & SANO, Y. 2003. New process for producing cellulose acetate from wood in concentrated acetic acid. *Cellulose*, **10**, 397–404.
- SCHULT, T., HJERDE, T., OPTUN, O. I., KLEPPE, P. J., & MOE, S. 2002. Characterization of cellulose by SEC-MALLS. *Cellulose*, **9**(2), 149–158.
- SCHWARZ, E. C. A., & TIMELL, T. E. 1963. Characterization of three hemicelluloses from the wood of amabilis fir (*Abies amabilis*). *Canadian Journal of Chemistry*, **41**(6), 1381–1388.
- SCOTT, R. W. 1989. Influence of cations and borate on the alkaline extraction of xylan and glucomannan from pine pulps. *Journal of Applied Polymer Science*, **38**, 907–914.

- SEARS, K. D., ALEXANDER, W. J., GOLDSCHMID, O., & HAMILTON, J. K. 1978. Characterization of hemicelluloses. Studies of representative pulps from Quebec black spruce and balsam fir. *TAPPI Journal*, **61**(9), 105–110.
- SEARS, K. D., HINCK, J., & SEWELL, C. G. 1982. Highly reactive wood pulps for cellulose acetate production. *Journal of Applied Polymer Science*, **27**(12), 4599–4610.
- SEEBERGER, P. H. 2008. Automated oligosaccharide synthesis. *Chemical Society Reviews*, **37**, 19–28.
- SERAD, G. A. 1994. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 10. J. Wiley & Sons. Chap. Fibers, Cellulose Esters.
- SHAIKH, H. M., PANDARE, K. V., NAIR, G., & VARMA, A. J. 2009. Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, **76**(1), 23 – 29.
- SHASHIDHARA, G. M., & GURUPRASAD, K. H. 2005. Effect of concentrated sulfuric acid and nitroethane on insoluble residues in acetylating medium of cellulose acetate prepared from low grade pulps. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**(4), 1765–1771.
- SHATALOV, A. A., EVTUGUIN, D. V., & NETO, C. P. 1999. (2-O- α -Galactopyranosyl-4-O-methyl- α -glucurono)-xylan from Eucalyptus globulus Labill. *Carbohydrate Research*, **320**(1-2), 93 – 99.
- SHIBATA, T. 2004. Cellulose acetate in separation technology. *Chap. 5.6, pages 353–369 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- SHIMAMOTO, S., KOHMOTO, T., & SHIBATA, T. 1998. Depolymerization of cellulose and cellulose triacetate in conventional acetylation system. *Pages*

- 194–200 of: HEINZE, T., & GLASSER, W.G. (eds), *Cellulose Derivatives: Modification, Characterization and Nanostructures*, vol. 688. Oxford University Press.
- SHIN, S. J., SCHROEDER, L. R., & LAI, Y. Z. 2004. Impact of residual extractives on lignin determination in kraft pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **24**(2), 139–151.
- SIHTOLA, H., & LAAMANEN, L. 1964. Über die Acetylierung von Zellstoff. *Das Papier*, **10a**, 600–606.
- SINNER, M., & PULS, J. 1976. Farb-Reagenz und Verfahren zur automatischen Zucker-Chromatographie. *German Patent*, **D.E. 2657516**.
- SINNER, M., SIMATUPANG, M.H., & DIETRICH, H.H. 1975. Automated quantitative analysis of wood carbohydrates by borate complex ion exchange chromatography. *Wood Science and Technology*, **9**, 307–322.
- SIXTA, H. 2000. Comparative evaluation of TCF bleached hardwood dissolving pulps. *Lenzinger Berichte*, **79**, 119–128.
- SIXTA, H. 2006a. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 1.2 The History of Papermaking, pages 4–7.
- SIXTA, H. 2006b. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.2.7.1 Prehydrolysis, pages 325–345.
- SIXTA, H. 2006c. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.2.7.2 Prehydrolysis: Kraft Pulping, pages 345–365.
- SIXTA, H. 2006d. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 8. Pulp Purification, pages 933–965.
- SIXTA, H. 2006e. *Handbook of Pulp*. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.3 Sulfite Chemical Pulping, pages 392–482.
- SIXTA, H. 2006f. *Handbook of Pulp*. Vol. 2. Wiley-VCH. Chap. 11.3 Dissolving Grade Pulp, pages 1022–1067.

- SIXTA, H., SCHILD, G., & BALDINGER, T. 1992. Prehydrolysis of beechwood. *Papier*, **46**(9), 527–541.
- SJÖHOLM, E., GUSTAFSSON, K., PETTERSSON, B., & COLMSJÖ, A. 1997. Characterization of the cellulosic residues from lithium chloride/N,N-dimethylacetamide dissolution of softwood kraft pulp. *Carbohydrate Polymers*, **32**(1), 57–63.
- SJÖSTRÖM, E. 1993a. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 7.3.5 Reactions of Polysaccharides, pages 150–155.
- SJÖSTRÖM, E. 1993b. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 3.3 Hemicelluloses, pages 63–70.
- SJÖSTRÖM, E. 1993c. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 7.2.6 Carbohydrate Reactions, pages 132–135.
- SJÖSTRÖM, E. 1993d. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 3.3.1 Softwood Hemicelluloses, pages 63–67.
- SJÖSTRÖM, E. 1993e. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 7.3.8 Reactions of Extractives, page 157.
- SJÖSTRÖM, E. 1993f. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. Second edn. Academic Press. Chap. 7.2.7 Reactions of Extractives, pages 135–136.
- SJÖSTRÖM, E., & ENSTRÖM, B. 1966. Spectrophotometric determination of residual lignin in pulp after dissolution in cadoxen. *Svensk Papperstidning*, **69**(15), 469–476.
- SJÖSTRÖM, J., & BROLIN, A. 1996. *Pulp bleaching - Principles and practice*. TAPPI Press. Chap. VI: The properties of bleached pulp; 1. Bleached pulp composition and its determination, pages 677–693.

- SMART, C. L., & ZELLNER, C. L. 1971. *Cellulose and Cellulose Derivatives*. High polymers, vol. 5 part 5. John Wiley & Sons, Inc. Chap. XIX-C, pages 1151–1167.
- SON, W. K., YOUK, J. H., LEE, T. S., & PARK, W. H. 2004. Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**(1), 5–11.
- SPERLING, L. H., & EASTERWOOD, M. 1960. Chemical and physical nature of insolubles: Acetone solutions of cellulose acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, **4**(10), 25–33.
- STEINMANN, H. W., & WHITE, B. B. 1954. Mannan in purified wood pulp and its relation to cellulose acetate properties. *TAPPI Journal*, **37**(6), 225–232.
- STEINMEIER, H. 2004. Chemistry of cellulose acetylation. *Chap. 3.1, pages 49–60 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose Acetates: Properties and Applications*. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.
- STOUGHTON, R. W. 1936. A method for the quantitative determination of phenols. *Journal of Biological Chemistry*, **115**, 293–298.
- STUTZ, E., & DEUEL, H. 1958. Über die saure Decarboxylierung von Hexuronsäuren. *Helvetica Chimica Acta*, **41**(6), 1722–1730.
- SUNDBERG, A., SUNDBERG, K., LILLANDT, C., & HOLMBOM, B. 1996. Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, **11**(4), 216–226.
- SUZUKI, M., SAKAMOTO, R., & AOYAGI, T. 1995. Rapid carbohydrate analysis of wood and pulps by ion chromatography. *TAPPI Journal*, **78**(7), 174–177.

- TANGHE, L. J., & BREWER, R. J. 1968. Equilibrium between sulfuric and acetylsulfuric acids in acetic acid - acetic anhydride. *Analytical Chemistry*, **40**(2), 350–353.
- TANGHE, L. J., REBEL, W. J., & BREWER, R. J. 1970. Prehump in gel-permeation chromatography fractionation of pulp cellulose acetate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **8**(10), 2935–2947.
- TASMAN, J. E., & BERZINS, V. 1957. The permanganate consumption of pulp materials III. The relationship of the KAPPA number to the lignin content of pulp materials. *TAPPI Journal*, **40**(9), 699–704.
- TELEMAN, A., HARJUNPÄÄ, V., TENKANEN, M., BUCHERT, J., HAUSALO, T., DRAKENBERG, T., & VUORINEN, T. 1995. Characterisation of 4-deoxy- β -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, **272**, 55–71.
- TELEMAN, A., HAUSALO, T., TENKANEN, M., & VUORINEN, T. 1996. Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid and characterisation of hexenuronic acid-substituted xylooligosaccharides by NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, **280**(2), 197–208.
- TELEMAN, A., TENKANEN, M., JACOBS, A., & DAHLMAN, O. 2002. Characterization of O-acetyl-(4-O-methylglucurono)xylan isolated from birch and beech. *Carbohydrate Research*, **337**(4), 373–377.
- TELEMAN, A., NORDSTRÖM, M., TENKANEN, M., JACOBS, A., & DAHLMAN, O. 2003. Isolation and characterization of O-acetylated glucomannans from aspen and birch wood. *Carbohydrate Research*, **338**(6), 525–534.
- TEMMING, H., GRUNERT, H., & HUCKFELDT, H. 1972. *Temming - Linters*. Peter Temming AG, Glückstadt.
- TERAOKA, I. 2002. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, Inc. Chap. 1.7 Molecular Weight Distribution, pages 55–63.

- THOEN, J., & BUSCH, R. 2006. *Biorefineries - Industrial Processes and Products*. Vol. 2. Wiley-VCH. Chap. 12 Industrial Chemicals from Biomass - Industrial Concepts, pages 347–365.
- THOMPSON, N. S., KAUSTINEN, O. A., & ROSS, R. 1963. The behavior of the 4-O-methylglucuronoxylan at 170 °C and different alkalinities. *TAPPI Journal*, **46**(8), 490–492.
- TIKHONOVETSKAYA, A., NABIEV, D., BURKHANOVA, N., DAVYDOVSKAYA, S., & NIKONOVICH, G. 1998. Correlation between the conditions of fabrication and structure of cotton cellulose for viscose formation. *Fibre Chemistry*, **30**(1), 24–28.
- TIMELL, T. 1961. Isolation of galactoglucomannans from the wood of gymnosperms. *TAPPI Journal*, **44**, 88–96.
- TIMELL, T. E. 1967. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Science and Technology*, **1**(1), 45–70.
- TIMELL, T. E., ENTERMAN, W., SPENCER, F., & SOLTES, E. J. 1965. Acid hydrolysis of glycosides. II. Effect of substituents at C-5. *Canadian Journal of Chemistry*, **43**(8), 2296–2305.
- TOKUMOTO, H., WAKABAYASHI, K., KAMISAKA, S., & HOSON, T. 2002. Changes in the sugar composition and molecular mass distribution of matrix polysaccharides during cotton fiber development. *Plant Cell Physiology*, **43**(4), 411–418.
- TREECE, L. C., & JOHNSON, G. I. 1993. *Acetic Acid and Its Derivatives*. Chemical Industries, vol. 49. Marcel Dekker Inc. Chap. 13. Cellulose Acetate, pages 241–256.
- TURUNEN, J., & TURUNEN, K. 1967. Some factors causing colour in acetate pulp and cellulose acetate. *Pure and Applied Chemistry*, **14**(3), 555–562. International Symposium on Dissolving Pulps, Helsinki, Finland, 24–27 May 1966.

- UEDA, K., SAKA, S., FUNAKI, Y., & SOEJIMA, S. 1988a. Characterization of acetone-insoluble substances in cellulose-acetate as prepared by an acetylation/ripening process from wood pulps. *Mokuzai Gakkaishi*, **34**(4), 346–353.
- UEDA, K., SAKA, S., & SOEJIMA, S. 1988b. Characterizing cellulose acetate prepared by a new acetylation and ripening process. *TAPPI Journal*, **71**(9), 183–187.
- WATSON, J. K., & HENDERSON, D. R. 1957. The effect of low D.P. carbohydrates on the concentrated solution viscosity of cellulose acetate. *TAPPI Journal*, **40**(8), 686–690.
- WELLS, F. L., SCHATTNER, W. C., & WALKER, A. 1963. Hemicellulose and false viscosity in cellulose acetate. *TAPPI Journal*, **46**(10), 581–586.
- WETLAUFER, L. A., VAN-NATTA, F. J., & QUATTLEBAUM, H. B. 1939. Determination of Phenols in Hydrocarbon Solvents. *Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition*, **11**(8), 438–439.
- WILLFÖR, S., PRANOVICH, A., TAMMINEN, T., PULS, J., LAINE, C., SUURNÄKKI, A., SAAKE, B., UOTILA, K., SIMOLIN, H., HEMMING, J., & HOLMBOM, B. 2009. Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides - A comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. *Industrial Crops and Products*, **29**, 571–580.
- WILLFÖR, S. M., SMEDS, A. I., & HOLMBOM, B. R. 2006. Chromatographic analysis of lignans. *Journal of Chromatography A*, **1112**(1-2), 64–77.
- WILSON, J. D., & TABKE, R. S. 1974. Influences of hemicelluloses on acetate processing in high catalyst systems. *TAPPI Journal*, **57**(8), 77–80.

- WRIGHT, P. J., & WALLIS, A. F. A. 1996. Rapid determination of carbohydrates in hardwoods by high performance anion exchange chromatography. *Holzforschung*, **50**(6), 518–524.
- WU, J., ZHANG, J., ZHANG, H., HE, J. S., REN, Q., & GUO, M. 2004. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, **5**(2), 266–268.
- WYATT, P. J. 1993. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules. *Analytica Chimica Acta*, **272**(1), 1–40.
- YAMAKAWA, K., MATSUOKA, K., & SATO, T. 2003. Process for producing cellulose acetate. *U.S. Patent*, **6,624,299**.
- YAN, L., LI, W., QI, Z., & LIU, S. 2006. Solvent-free synthesis of cellulose acetate by solid superacid catalysis. *Journal of Polymer Research*, **13**(5), 375–378.
- ZELLCHEMING. 1967. *Zellcheming Merkblatt IV/39/67 Beständigkeit von Zellstoff gegen Natronlauge (Alkaliresistenz)*. Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure.
- ZENKER, M. 2005. *Verhalten von Cellulosediacetat in Acetonlösung*. M.Phil. thesis, Universität Hamburg.
- ZERONIAN, S. H., & CABRADILLA, K. E. 1973. Further studies on the action of alkali metal hydroxides on cotton. *Journal of Applied Polymer Science*, **17**(2), 539–552.
- ZHANG, J., & CHEN, H. 2007. Preparation of cellulose acetate from crop straw. *Huagong Xuebao*, **58**(10), 2548–2553.
- ZINBO, M., & TIMELL, T. E. 1967. Studies on a native xylan from Norway spruce (*Picea abies*) 1. Isolation and constitution. *Svensk Papperstidning*, **70**, 597–606.
- ZUGENMAIER, P. 2004. Characterization and physical properties of cellulose acetates. *Chap. 4.1, pages 81–166 of: RUSTEMEYER, P. (ed), Cellulose*

Acetates: Properties and Applications. Macromolecular Symposia, vol. 208. Wiley-VCH.

ZUGENMAIER, P. 2008. *Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures*. Springer-Verlag. Chap. 6.1.1, pages 175–179.