

Charakterisierung und Anwendung von kationischen Arabinoxylanen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Biologie an der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Alexander Lennart Deutsche

Hamburg 2015



Universität Hamburg

DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Genehmigt vom Fachbereich Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. B. SAAKE
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Priv.-Doz. Dr. J. ODERMATT
Tag der Disputation: 18. März 2016



Professor Dr. D. Hanelt
Vorsitzender des
Fach-Promotionsausschusses Biologie

Die vorliegende Arbeit entstand an der Universität Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft und am Institut für Holzforschung (HF) des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (TI, Hamburg). Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des Projektes „Isolierung, chemische Modifikation und Nutzung von Arabinoxylan“ (AiF-Forschungsvorhaben Nr.: 16520 BG).

Diese Arbeit wurde selbständig und ohne Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt. Alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet. Die Inanspruchnahme persönlicher Hilfen habe ich in Abschnitt 6 aufgeführt.

Danksagung

Besonderer Dank gilt Bodo Saake für die Bereitstellung des Themas, die vielseitige Unterstützung und Hilfestellung.

Des Weiteren möchte ich mich sehr bei Ron Janzon und Katrin Römhild für Ihre Unterstützung bedanken.

Bei Christiane Riegert und Felix Haiduk möchte ich mich besonders für tatkräftige Unterstützung der Arbeiten im Labor bedanken.

Für weitere Unterstützung bei Projektfragen und in Bezug auf die Bereitstellung von Probenmaterial danke ich Frank Meister, Thomas Roick, Dirk Kahlke und Arno Cordes.

Für umfangreiche Hilfe in der Analytik bedanke ich mich bei Bernhard Ziegler, Nicole Erasmy, Sascha Lebioda, Anna Knöpfle und Andreas Schreiber.

Inhalt

1	Einleitung	6
2	Allgemeiner Teil	9
2.1	Struktur, Vorkommen und Funktion von Xylanen und weiteren Hemicellulosen	9
2.1.1	Definition Hemicellulosen	9
2.1.2	Aufbau von lignocellulosischem Pflanzenmaterial.....	14
2.1.3	Hemicellulosen in den Samenkörnern von Getreide	18
2.1.4	Aufbau der verschiedenen Xylane	21
2.2	Isolierungsverfahren von Xylose und Xylan	27
2.2.1	Industrielle Gewinnung von Xylose	27
2.2.2	Nicht industrielle Isolierungsverfahren von Xylan aus Holz und Zellstoff ..	29
2.3	Extraktionsverfahren zur Xylangewinnung aus Einjahrespflanzen	33
2.4	Chemische Reaktionen bei der Weiterverarbeitung von Xylose und Xylanen .	40
2.4.1	Herstellung von Furfural.....	40
2.4.2	Herstellung von Xylit	43
2.4.3	Derivatisierung von Xylanen.....	44
2.5	Verwendung der Xylane	50
2.5.1	Industrielle Produkte auf Xylanbasis	50
2.5.2	Neuartige Anwendungen.....	52
2.6	Additive in der Papierherstellung.....	58
2.6.1	Fixier- und Retentionsmittel.....	60
2.6.2	Trockenfestmittel.....	64
2.6.3	Nassfestmittel.....	66
2.6.4	Leimungsadditive	68
2.6.5	Farbe, Pigmente und optische Aufheller	71
3	Material und Methoden	73
3.1	Material	73
3.2	Methoden	75

4	Spezieller Teil	86
4.1	Charakterisierung	86
4.1.1	Zusammensetzung der Ausgangsxylane	86
4.1.2	Xylanderivate.....	98
4.1.3	Charakterisierung der Faserstoffe	108
4.2	Anwendungen der Xylane als Papieradditiv zur Festigkeitserhöhung	113
4.2.1	Vergleich der Papierfestigkeiten nach Zugabe von WX und OSX.....	113
4.2.2	Einfluss der Xylandosierung und des MS auf die Festigkeitserhöhung...	116
4.2.3	Vergleich der Zugabe von kationischer Stärke und kationischen OSX ...	120
4.2.4	Zugabe von kationischer Stärke und OSX zu Altpapierfaserstoffen.....	122
4.2.5	Absorptionsverhalten des kationischen OSX	125
4.3	Anwendung als Retentionshilfsmittel.....	132
4.3.1	Retentionserhöhung nach Zugabe von kationischem OSX 0,19	133
4.3.2	Untersuchung der Retention nach Zugabe von kationischem WX	134
4.3.3	Optimierung der Retentionshilfsmittelzugabe.....	137
4.3.4	Einfluss des MS-Wertes auf die Füllstoffretention.....	143
4.3.5	Vergleich mit kommerziellen Produkten	146
5	Zusammenfassung.....	151
6	Erläuterung eigener Beiträge	154
7	Literaturverzeichnis	155

Abkürzungsverzeichnis

2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid	EPTA
4-O-Methylglucuronsäure	MeGlcA
Acetylgruppe	Ac
Alkylketendimer	AKD
Alkenylbernsteinsäureanhydrid	ASA
Anhydroxyloseeinheit	AXE
Arabinogalactan I	AG-I
Arabinogalactan II	AG-II
Arabinogalactan–Proteinkomplex	AGP
Arabinoxylane	AX
Durchschnittlicher Substitutionsgrad	DP
Dimethoxyethan	DME
Glucuronoarabinoxylane	GAX
Haferspelzenxylan	OSX
Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan	HPMAX
Kartoffelstärke (kationisch)	KS
Lignin-Kohlenhydrat-Komplex	LCC
Maisstärke (kationisch)	MS
Molekülrest	R
Polyacrylamid	PAAM
Polyamidamin	PAmA
Polyethylenimin	PEI
Polyvinylamin	PVam
Relative Luftfeuchtigkeit	RH
Stoffdichte	SD
Size exclusion chromatography	SEC
Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute)	Rpm
Weizenstärke (kationisch)	WS
Weizenxylan	WX

1 Einleitung

Xylane gehören zu der Gruppe der Hemicellulosen, welche neben Cellulose und Lignin die Gerüstsubstanzen von Bäumen, Sträuchern und Einjahrespflanzen bilden. Die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe und das wachsende ökologische Bewusstsein erhöhen das Interesse von Wirtschaft und Wissenschaft an nutzbaren Biopolymeren. Aufgrund der linearen Struktur und der großen Vorkommen an ungenutztem Xylan in der Natur gilt Xylan als potentiell Ausgangsprodukt für viele Anwendungen, wie beispielsweise Papieradditive, Süßmittel, Plattformchemikalien, medizinische Produkte und Folien (Han et al. 2012; Deutschmann und Dekker 2012; Escalante et al. 2012; Ebringerova und Hromadkova 1999; Gatenholm et al. 2008). Industriell werden bisher nur Abbauprodukte aus Xylan genutzt. Beispielsweise wird in der Chemiezellstoffherstellung aus Buchenholz das Abbauprodukt Xylose aus der Ablauge gewonnen. Während der Kochung der Hackschnitzel zur Zellstoffherzeugung werden Lignin und Xylan im Holz abgebaut und herausgelöst. Das Xylan wird bei der Kochung bis auf seine Monosaccharidbausteine abgebaut. Der Hauptbaustein von Xylan ist Xylose, diese wird in den meisten Fällen zu dem Süßungsmittel Xylit umgesetzt, kann jedoch ebenfalls als Basis für die Herstellung der Plattformchemikalie Furfural dienen (Liu et al. 2013; Deutschmann und Dekker 2012; Rivas et al. 2004). Neben der Gewinnung aus Holz bei der Zellstoffproduktion fallen Xylane in großen Mengen in der Agrarwirtschaft an, von denen jedoch nur ein geringer Teil extrahiert und wirtschaftlich genutzt wird. Xylane aus den Einjahrespflanzen gehören zur Gruppe der Arabinoxylane, die in kleinen Mengen in Körnern und in hohen Anteilen bis 30 % in Stroh und in Spelzen von Körnern vorkommen (Hettrich et al. 2006; Ebringerova et al. 2005; Puls et al. 2006). Arabinoxylane aus Körnern sind im Vergleich zu Xylanen aus Lignocellulose (Holz, Stroh, Körnerschalen) einfacher zu extrahieren, da sie in geringerem Maße mit Lignin verbunden vorliegen (Ebringerova et al. 2005; Fengel und Wegener 1984). Eine Extraktion aus Lignocellulose erfordert daher alkalische Lösungsmittel, um höher molekulares Xylan zu gewinnen (Saake et al. 2004). Eine Heißwasserextraktion aus Lignocellulose ist zwar möglich, jedoch wird das Xylan stark hydrolysiert (Kilpelainen et al. 2012). Lediglich aus Mehl (zum Beispiel Weizenmehl) kann Xylan über eine Extraktion mit Wasser entfernt werden, ohne dieses zu sehr abzubauen. (Hollmann et al. 2009; Roick 2011). Viele Anwendungen von Xylanen wurden bereits entwickelt,

industriell werden jedoch nur wenige Anwendungen umgesetzt (Grondahl et al. 2004; Deutschmann und Dekker 2012; Ebringerova und Hromadkova 1999; Saeed et al. 2011). Zu den wenigen industriellen Xylananwendungen gehört der Einsatz von Xylanen als Nahrungsergänzungsmittel, des Weiteren werden sulfonierte Xylooligomere im medizinischen Bereich eingesetzt (Daus und Heinze 2010; Saeed et al. 2011). Viele weitere Anwendungen wurden entwickelt und könnten industriell realisiert werden, sobald ausreichende Mengen an reinem und preisgünstigem Xylan auf dem Markt verfügbar wären. Eine Anwendung, die wirtschaftlich bisher noch nicht umgesetzt wurde, jedoch im Fokus zahlreicher Untersuchungen steht, ist die Anwendung als Papieradditiv. Die Zugabe von nativen Xylanen erhöht die Papierfestigkeiten. Mittels einer Kationisierung der Xylane kann die Festigkeitserhöhung deutlich gesteigert werden (Schwikal et al. 2011; Kataja-aho et al. 2012; Ramirez et al. 2008). Kationische Polymere werden in der Papierindustrie nicht nur zur Festigkeitssteigerung eingesetzt, sondern ebenfalls zur Erhöhung der Füllstoffretention (Antunes et al. 2008; Kuutti et al. 2011; Wang et al. 2012).

In dieser Arbeit wurden Arabinoxylane aus Weizenmehl und aus Haferspelzen sowie deren kationische Derivate charakterisiert. Diese Xylane und deren kationische Derivate wurden als Papieradditiv zur Festigkeitserhöhung und als Retentionshilfsmittel eingesetzt.

In der Anwendung zur Festigkeitserhöhung wurden Prüfblätter aus Kraftzellstoff mit unterschiedlichen Konzentrationen an Xylan und kationischem Xylan hergestellt. Neben der Einsatzmenge wurde der Einfluss der Ladungsmenge auf die Papierfestigkeiten untersucht. Über Absorptionsmessungen konnte ein Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und der Absorption am Zellstoff sowie der Papierfestigkeiten ermittelt werden. Versuche mit konventionellen Additiven wurden als Referenz durchgeführt, um zu prüfen, ob durch die Zugabe von kationischen Xylanen vergleichbare Papierfestigkeiten erreicht werden können.

Die Anwendung von kationischen Xylanen als Retentionshilfsmittel wurde bisher in der Wissenschaft nicht untersucht. Daher wurden mit einem Drainage Jar Einflüsse, wie der Salzgehalt des Prozesswassers und die Vorflockung der Xylane mit dem Füllstoff auf die Retention gemessen. Des Weiteren wurden der Einfluss der Ladungsdichte und die Einsatzmenge auf die Füllstoffretention untersucht. Zudem wurden Versuche mit konventionellen Retentionshilfsmitteln durchgeführt, um ihren

Einsatz mit denen der kationischen Xylane zu vergleichen. Neben den Retentionswerten wurde zusätzlich die Oberflächenladung der Zellstoff-Additiv-Suspension ermittelt, um aus ihr Rückschlüsse auf die optimale Additivdosierung zu ermitteln.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Struktur, Vorkommen und Funktion von Xylanen und weiteren Hemicellulosen

Xylane gehören zu der Gruppe der Hemicellulosen, die neben Cellulose und Lignin zu den konstitutionellen Bestandteilen der pflanzlichen Zellwand gehören. Bei der Entstehung der Zellwand bilden die Polysaccharide (Hemicellulose und Cellulose) zunächst gemeinsam ein Gerüst, in das bei der Verholzung der Zellwände (Lignifizierung) das Polymer Lignin eingelagert wird. Dieses verholzte Pflanzenmaterial wird als Lignocellulose beziehungsweise lignocellulosehaltiges Material bezeichnet, zu dem neben Holz auch landwirtschaftliche und forstwirtschaftliche Roh- und Reststoffe wie zum Beispiel Stroh, Bagasse, Rinde und Wurzeln gehören. Des Weiteren sind Hemicellulosen beziehungsweise Xylane in Früchten, Samen und Knollen vorhanden, in denen sie der Pflanze sowohl als Zellwandmaterial als auch als Reservestoff dienen. Im Folgenden wird kurz die generelle Struktur der verschiedenen Hemicellulosen definiert und anschließend ihre Struktur und Aufgaben am Beispiel von Holz sowie Getreidekörnern erläutert. Abschließend wird das Vorkommen und die Struktur verschiedener Xylanarten ausführlich beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung der Lignin- und Cellulosestrukturen soll in dieser Arbeit nicht erfolgen. Für eine umfassende Darstellung sei an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen (Sixta 2006, Fengel und Wegener 1984 und Sjöström 1998).

2.1.1 Definition Hemicellulosen

Hemicellulose ist die Bezeichnung für eine Gruppe von heterogenen Polysacchariden, die im Gegensatz zur Cellulose aus verschiedenen Monomierzuckern aufgebaut sind. Zudem sind Hemicellulosen durch das Auftreten von zumeist kurzen Seitengruppen an der Hauptkette gekennzeichnet, sodass Hemicellulosen im nativen Zustand amorphe Strukturen ausbilden.

Nach Art der vorherrschenden Monomierzucker in der Hauptkette werden verschiedene Hemicellulosearten unterschieden.

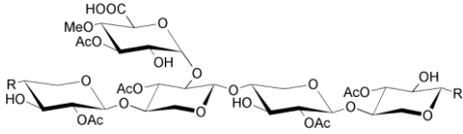
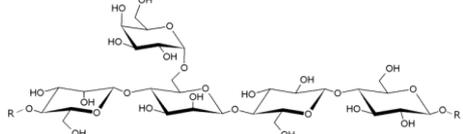
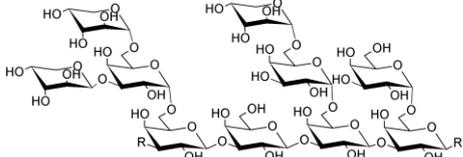
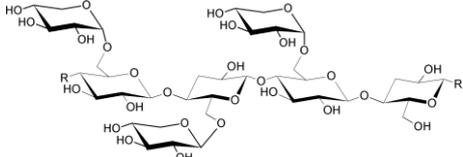
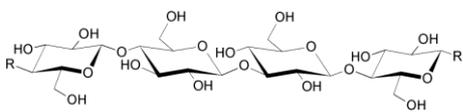
Nach Ebringerova (2005) können die Hemicellulosen in die folgenden fünf Gruppen unterteilt werden:

- Xylane
- Mannane
- Arabinogalactane
- Xyloglucane
- β -Glucane

Tabelle 1 gibt für diese fünf Hemicellulosenarten jeweils ein Strukturbeispiel und nennt typische Pflanzengewebe, in denen diese anzutreffen sind. Des Weiteren werden für diese charakteristischen Beispiele wichtige Kenngrößen wie der prozentuale Anteil und das Molekulargewicht genannt.

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 1 Strukturbeispiele und charakteristische Kennwerte für verschiedene Hemicellulosearten

Art	Beispiel	Struktur	Anteil [%]	M _w [g/mol]
Xylan	OAcetyl-4-O Methylglucuronoxylan Birkenholz		20-30 ¹	11.000-21.000 ^{1a}
Mannan	Galaktoglucomannan Fichtenholz		11-19 ²	29.000-64.000 ^{2a}
Arabino-galactan	Arabino-galactan Weizenkorn		0,3-0,4 ³	7.000-21.000 ³
Xyloglucan	Xyloglucan Jatobakorn (<i>Hymenaea courbari</i>)		15-17 ⁴	850.000-9.000.000 ⁴
β-Glucan	β-Glucan Haferkorn		3-12 ⁵	1.400.000-1.500.000 ⁵

¹Patt et al. (2006); ^{1a} Westebye et al. (2006)

²Puls et al. (1986); ^{2a} Willför et al. (2003)

³Loosveld et al. (1997)

⁴Freitas et al. (2005)

⁵Ajithkumar et al. (2005)

Im Folgenden werden das Vorkommen und die Struktur der verschiedenen Hemicellulosen kurz erläutert, wobei auf die Xylane im Kapitel 2.1.4 noch ausführlicher eingegangen wird.

Die Hauptkette der **Xylane** besteht aus Anhydroxylosebausteinen, an die unterschiedliche Seitengruppen in Form von Acetyl-, Uronsäure- oder Arabinosebausteinen gebunden sind. Xylane kommen in hohen Anteilen (20-30 %) im Laubholz und im lignifizierten Gewebe von Einjahrespflanzen vor. Beispielsweise liegt der Xylananteil im Birken- und Buchholz bei circa 27 % (Patt et al. 2006), während typische Werte für Bagasse und Stroh bei circa 20 % liegen (Sun et al. 2011, Saake et al. 2011; Puls et al. 2006).

Des Weiteren kommen Xylane in geringeren Mengen im Nadelholz (8-15 %) sowie in Samenkörnern von Einjahrespflanzen (zum Beispiel Weizenkörner 5-6 %) vor (Saulier et al. 2007; Puls und Rademacher 1986; Puls 1993). Die Molmasse liegt nach Westebye et al. (2006) für Heißwasser extrahierte Birkenxylane bei 11.000 g/mol und nach Sun et al. (1996) für alkalisch extrahierte Strohxylyane im Bereich zwischen 28.000-41.000 g/mol.

Bei **Mannanen** besteht die Hauptkette in der Regel aus Anhydromannose- und Anhydroglucosebausteinen. Als Seitengruppen können Galactose und Acetylgruppen vorhanden sein. Mannane mit einer Hauptkette aus Anhydroglucose, Anhydromannose und Galactoseseitengruppen werden als Galactoglucomannane bezeichnet, welche beim Nadelholz den größten Anteil der Hemicellulosen ausmachen. Im Fichtenholz sind beispielsweise bis zu 20 % an Galactoglucomannan enthalten (Puls und Rademacher 1986). Die Molmasse von Galactoglucomannan aus Nadelholz liegt zwischen 29.000-64.000 g/mol (Willför et al. 2003).

In wesentlich geringeren Mengen von 3-5 % ist Glucomannan im Laubholz zu finden, das in der Regel keine Seitengruppen enthält.

Neben den Mannanen von Hölzern sind die Hülsenfrucht der Guarbohne (*Cyamopsis tetragonolobus*) sowie die Wurzeln der Teufelszunge (*Amorphophallus konjac*) und der Elfenbeinnuss (*Phytelephas macrocarpa*) weitere ergiebige Mannanquellen (Torto et al. 1995).

Eine Übersicht über das genaue Verhältnis der Galactose- Glucose- und Mannosebausteine bei den verschiedenen Mannantypen wird in Tabelle 2 gegeben.

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 2 Vorkommen und Aufbau verschiedener Mannantypen (Ebringerova 2006)

Vorkommen	Mannantyp	Gal ¹ : Glc ² : Man ³
Nadelholz	Galaktoglucomannan	0,3 : 1 : 4-6
Laubholz	Glucomannan	0 : 1 : 2-3
<i>Cyamopsis tetragonolobus</i> (Guarmannan)	Galaktomannan	1 : 0 : 1,1-5,7
<i>Amorphophallus konjac</i> (Konjakmannan)	Glucomannan	0 : 5 : 8
<i>Phytelephas macrocarpa</i> (Elfenbeinnussmannan)	Galaktomannan	1 : 0 : 23-25

¹Galactose

²Glucose

³Mannose

Die Hauptkette der **Arabinogalactane** (AG) besteht aus Anhydrogalactoseeinheiten und die mehrgliedrigen Seitengruppen bestehen überwiegend aus Arabinoseeinheiten (Mono- und Oligosaccharide). Zum Teil sind jedoch auch Galactoseeinheiten in die Seitengruppen integriert. Bei den AG-I-Strukturen sind die Anhydrogalactoseeinheiten über β -1,4 Bindungen verknüpft, von denen 20-40 % mit Arabinoseseitengruppen substituiert vorliegen. AG-I kommt in Zitronen, Äpfeln und Kartoffeln in Verbindung mit Pektinen vor (Ebringerova et al. 2005). AG-II-Strukturen bestehen aus β -1,3 gebundenen Anhydrogalactosebausteinen, die stark mit Oligosacchariden aus Arabinose und Galactose substituiert sind. Die AG-II-Strukturen kommen häufiger als die AG-I-Strukturen vor. Besonders hohe Gehalte an AG-II sind in Getreide und Hülsenfrüchten zu finden, wobei auch hier die AG eng mit Proteinen verbunden sind. Solche Strukturen werden als Arabinogalaktan-Protein-Komplexe bezeichnet (Fincher und Stone 1974; Ebringerova et al. 2005; Gollner et al. 2011). Zudem ist AG-II auch zu 5-30 % im Kernholz von Lärchen zu finden (Côté et al. 1966; Grabner et al. 2005; Loosveld und Delcour 2000). Die Molmasse der AG-II-Strukturen aus Lärchenholz lag nach einer Heißwasser-Extraktion bei 21.000 g/mol (Loosveld et. al. 2000). Die Molmasse der AG-II-Strukturen aus Einjahrespflanzen ist aufgrund ihrer engen Verbindungen zu Proteinen schwer zu bestimmen. Nach alkalischen Abbau der Proteine aus den Arabinogalaktan-Protein-Komplexen ermittelte Gollner et. al. (2011) für ein Hafer-AG eine Molmasse von 7000 g/mol. Die

ursprünglichen Arabinogalaktan-Protein-Komplexe haben eine wesentlich größere Molmasse von bis zu 120.000 g/mol (Saeed et al. 2011).

Xyloglucane bestehen aus einer Anhydroglucosekette, die mit Xylose substituiert ist. Sie kommen hauptsächlich in der Primärwand von höheren Pflanzen vor. Bei Laubhölzern machen Xyloglucane in der Primärwand 20-25 %, bei Nadelhölzern bis zu 10 % und bei Gräsern 2-5 % aus (Ebringerova 2006; Harris und Smith 2006). Da die Primärwand jedoch nur einen geringen Anteil ($\leq 5\%$) der gesamten Zellwand ausmacht, ist der prozentuale Anteil der Xyloglucane für Holzzellen in der Regel zu vernachlässigen.

Xyloglucangehalte über 10 % weisen die Früchte des Jatoba- und des Tamarindenbaums (*Hymenaea courbari*; *Tamarindus indica*) auf, die aufgrund ihrer hohen Molmasse (200.000-9.500.000 g/mol) als industrielles Verdickungsmittel eingesetzt werden (Patel et al. 2008; Christiernin et al. 2003; Ebringerova et al. 2005; Freitas et al. 2005).

β -Glucane bestehen aus β -1,4 und β -1,3 verbundenen Anhydroglucosebausteinen und besitzen keine Seitengruppen (Ebringerova 2006; Ajithkumar et al. 2006). β -Glucane sind in den Körnern von verschiedenen Getreidearten zu finden. Im Hafer- und Gerstenkorn kommen beispielsweise 3-12 % β -Glucane vor (Ajithkumar et al. 2005). Aus Haferkörnern extrahiertes β -Glucan besitzt eine sehr hohe Molmasse von 1.400.000-1.500.000 g/mol (Ajithkumar et. al. 2005).

2.1.2 Aufbau von lignocellulosischem Pflanzenmaterial

Lignocellulosische Rohstoffe (Holz, Stroh, Bagasse) stellen mengenmäßig die interessantesten Hemicellulosenquellen dar. Am Beispiel von Holz wird im Folgenden gezeigt, auf welche Weise die Hemicellulosen in den Zellverbund integriert sind.

Das Holzgewebe (Xylem) besteht hauptsächlich aus langgestreckten Zellen, deren Lumen (Hohlraum) von einer Zellwand aus verschiedenen Zellschichten umschlossen wird (Abbildung 1). Nadelholz besteht zu 90 % aus Faserzellen (Tracheiden), die 3-4 mm lang sind und zugleich für den Wassertransport im Baum sowie für die Stabilität des Baumes sorgen (Fengel und Wegener 1984).

Laubholz besteht zu einem geringeren Anteil (40-60 %) aus Fasern, da im Laubholz der Wassertransport nicht über die Fasern, sondern über die Gefäßzellen (10-20 %) erfolgt. Die Laubholzfasern sind mit 1 mm wesentlich kürzer als die Nadelholzfasern

(Fengel und Wegener 1984). Der Holzaufbau ist in Abbildung 1 vom makroskopischen beziehungsweise mikroskopischen Aufbau bis zur chemischen Zusammensetzung dargestellt.

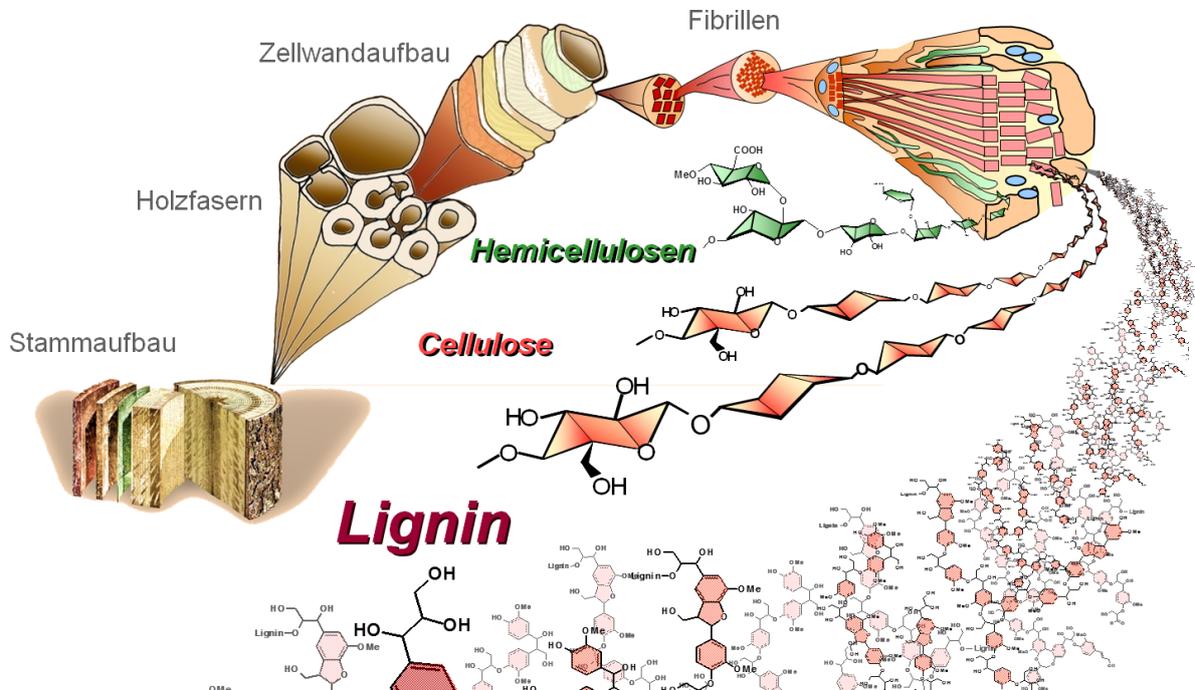


Abbildung 1 Schematischer Aufbau von Holz (Abbildung von Lehnen und Faix 2009)

Die Zellwände der Holzfasern sind aus vier verschiedenen Zellwandschichten aufgebaut, der Primärwand und drei Sekundärwandschichten (S1, S2 und S3). Die vier Zellwandschichten besitzen eine unterschiedliche Dicke und sind aus jeweils unterschiedlichen Anteilen der Gerüstsubstanzen Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut (Abbildung 2). Zwischen den einzelnen Faserzellen befindet sich die Mittellamelle, die aus Lignin und Pektinen besteht. Hemicellulosen sind in allen vier Wandschichten der Zellwand anzutreffen, jedoch in unterschiedlichen Konzentrationen. In der Regel ist der Hemicellulosegehalt in der S3-Wandschicht am höchsten und nimmt zur Primärwand hin ab.

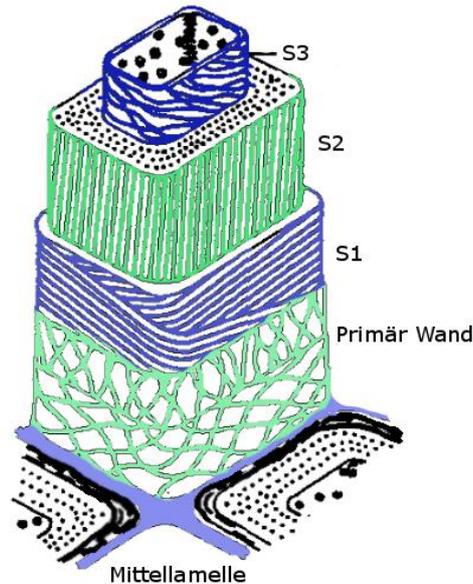


Abbildung 2 Zellwandaufbau (nach Fengel und Wegener 1984)

Im Folgenden soll knapp der chemische Aufbau und das Zusammenwirken der drei Gerüstsubstanzen in der Zellwand beschrieben werden. Auf die Struktur der Xylane wird im *Kapitel 2.1.4* noch spezieller eingegangen, da die Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Xylane das Thema dieser Arbeit sind.

Cellulose besteht aus Glucanketten, die gebündelt eine kristalline Form bilden. Die Glucanketten bestehen dabei aus Anhydroglucosebausteinen, die über β -1,4 Bindungen miteinander verbunden sind. Untereinander sind die Glucanketten nicht kovalent, sondern über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Durch ihre kristalline Struktur sorgt die Cellulose für hohe Zugfestigkeitswerte in den Holzzellen.

Die meisten Hemicellulosen bestehen jeweils aus einer Hauptkette, in der die Zuckerbausteine ebenfalls über β -1,4-Bindungen miteinander verbunden sind. Jedoch bestehen die Hemicellulosen, wie bereits in *Kapitel 2.1.1* dargestellt, aus verschiedenen Anhydrozuckerbausteinen und sind wesentlich kürzer als die Glucanketten. Des Weiteren besitzen die verschiedenen Hemicellulosen in der Regel Seitengruppen und liegen somit in amorpher Form vor. Hemicellulosen stellen in der Zellwand ein flexibles Bindeglied zwischen Cellulose und Lignin dar. Zudem haben die Hemicellulosen einen wesentlichen Einfluss auf die hygroskopischen Eigenschaften der Holzzellen, da sie durch ihre amorphe Struktur leicht Wasser aufnehmen und es nur langsam wieder abgeben.

Die dritte Gerüstsubstanz, das Lignin, ist ein Makromolekül, welches aus verschiedenen Phenylpropanbausteinen aufgebaut ist. Es liegt dabei amorph und stark kondensiert vor und verleiht den Holzzellen eine hohe Druckfestigkeit.

Neben den Gerüstsubstanzen finden sich in den Holzzellen weitere organische und anorganische Bestandteile, die nicht am strukturgebenden Aufbau der Zellwände beteiligt sind. Diese werden als akzessorische Bestandteile bezeichnet. Die organischen akzessorischen Bestandteile, die mit Hilfe verschiedenster Lösungsmittel aus den Holz- beziehungsweise Pflanzenzellen herausgelöst werden können, werden häufig als Extrakte bezeichnet. Beispiele für typische Extraktstoffe der Lignocellulosen sind Stärke, Fette, Proteine, Alkaloide, Terpene (Harze) und Aromaten (Tannine, Lignan).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die prozentualen Anteile der drei Gerüstsubstanzen sowie der Extrakte für typische lignocellulosische Rohstoffe.

Den größten Anteil in den Zellwänden der lignocellulosischen Rohstoffe stellt die Cellulose dar. Bei den dargestellten Laubholzarten liegt der Celluloseanteil zwischen 39-51 %, bei den Nadelhölzern zwischen 42-44 % und bei den Einjahrespflanzen (Stroh, Bagasse, Haferspelzen) im Bereich zwischen 32-39 %.

Die quantitativ wichtigsten Hemicellulosen der Lignocellulosen sind in der Regel Mannane und Xylane. Mannane sind in großen Mengen nur im Nadelholz zu finden. In den dargestellten Nadelholzarten liegt der Mannananteil im Bereich zwischen 11-19 %. Dagegen kommen Xylane in Laub- und Nadelholz sowie in den Einjahrespflanzen vor. Laubholz enthält generell einen hohen Xylananteil: Bei Buche und Birke sind die größten Xylangehalte mit circa 27 % zu finden. Der Xylananteil in den Nadelhölzern ist mit 6 beziehungsweise 9 % deutlich niedriger.

Für Stroh und Zuckerrohrbagasse ist der Xylananteil mit 20 % ebenfalls relativ hoch. Ein sehr hoher Xylangehalt findet sich mit 32 % in den äußersten Schalen der Haferkörner, die als Haferspelzen bezeichnet werden und bei der Produktion von Haferflocken abgeschält werden.

Lignifizierte Gewebe dienen den Pflanzen primär zur Formstabilität. Daher ist in diesem Gewebe neben Cellulose und Hemicellulosen auch ein großer Anteil an Lignin zu finden. Der Ligninanteil im Nadelholz ist mit circa 27 % etwas höher als im Laubholz (22-25 %) und bei den Einjahrespflanzen (circa 22 %).

Der Extraktstoffgehalt der Hölzer der gemäßigten Zone liegt im Bereich zwischen 1-5 %. Häufig weisen Nadelhölzer einen höheren Extraktstoffgehalt als Laubhölzer auf. Bei den Einjahrespflanzen kann der Extraktstoffgehalt sehr unterschiedlich ausfallen. So liegt der Extraktstoffgehalt für Bagasse bei 5 %, während im Stroh sehr hohe Gehalte von bis zu 16 % vorkommen können.

Tabelle 2 Anteile der Gerüstsubstanzen und Extrakte in Laub- und Nadelhölzern sowie Einjahrespflanzen

	Cellulose [%]	Xylan [%]	Mannan [%]	Lignin ⁶ [%]	Extrakte [%]
Laubhölzer					
Buche ¹	41,6	19,3	2,4	24,8	3,1
Birke ²	41,0	27,5	2,3	22,0	3,0
Pappel ²	49,2	21,1	3,1	20,8	2,9
Eukalyptus ²	51,3	19,9	1,4	21,9	2,5
Nadelhölzer					
Fichte ³	44,1	8,9	19,7	26,9	3,4
Kiefer ⁴	42,4	5,9	11,0	27,1	3,7
Einjahrespflanzen					
Stroh ⁴	31,9	19,0	0,2	22,8	16,1
Bagasse ⁴	38,8	21,4	0,2	22,7	4,7
Haferspelzen ⁵	31,9	31,6	-	21,3	-

¹Sixta et al. 2004

²Patt et al. 2006

³Puls und Rademacher 1986

⁴Puls 1993

⁵Puls et al. 2006

⁶Hydrolyse Rückstand nach 2-stufiger Hydrolyse mit Schwefelsäure

2.1.3 Hemicellulosen in den Samenkörnern von Getreide

Auch in den Samenkörnern von Pflanzen sind Hemicellulosen beziehungsweise Xylane zu finden. Besonders interessant ist der Aufbau der Körner von Getreidesorten, da diese industriell genutzt werden und somit nach der Weiterverarbeitung vom Korn zum Mehl erhebliche Mengen an ungenutzten Agrarreststoffen vorliegen, die eine weitere mögliche Hemicellulosenquelle darstellen.

In Abbildung 3 ist der Aufbau eines Weizenkorns (*Triticum*) mit den wichtigsten chemischen Bestandteilen dargestellt. Der Keimling und das endosperme Gewebe bilden den Mehlkörper, der von mehreren Schutzschichten (Aleuron, Perikarp und Testa) umschlossen ist. Sofern nicht Vollkornmehl produziert wird, werden die

2 Allgemeiner Teil

Schutzschichten bei der Mehlherstellung vom Mehlkörper abgetrennt. Ein Sammelbegriff für diese abgetrennten Schichten ist Kleie.

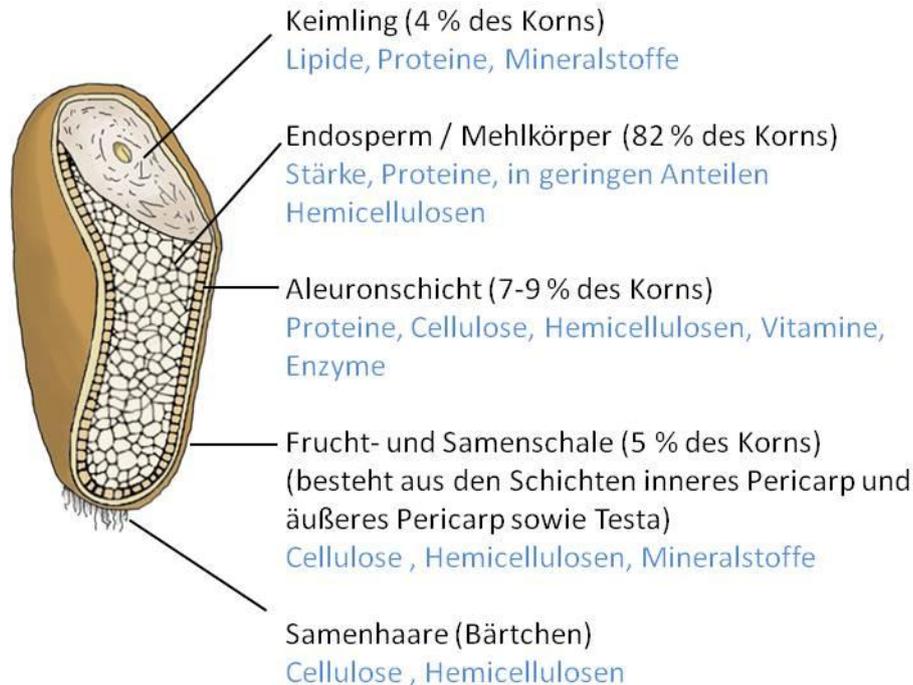


Abbildung 3 Schematischer Aufbau eines Weizenkorns (*Triticum*) (nach Baltes und Matissek 2001)

Das endosperme Gewebe macht bei den Getreidekörnern den größten Anteil aus und besteht hauptsächlich aus Stärkekörnern, die in einer Proteinmatrix eingebettet sind. Diese Mischung aus Stärke und Protein wird durch dünne Zellwände in wabenförmige Speicherzellen unterteilt. Nach Ahluwalia und Fry (1986) enthalten die Zellwände dieser Speicherzellen bis zu 70 % Hemicellulosen (Xylan und Xyloglucan). Bezogen auf das gesamte endosperme Gewebe ist der Hemicellulosegehalt beziehungsweise der Xylangehalt beim Weizenmehl mit 0,8-2,65 % jedoch deutlich geringer (Cleemput et al. 1993; Saulnier et al. 2007). Neben den Xylanen und Xyloglucanen kommen im endospermen Gewebe auch geringe Mengen an Arabinogalactanen vor, die eng verbunden mit Proteinen vorliegen. Für Weizenmehl wurden Arabinogalactangehalte zwischen 0.3-0.4 % ermittelt (Loosveld et al. 1997; Van den Bulck et al. 2005).

Im Vergleich zum Mehlkörper ist der Hemicellulosegehalt in den drei äußeren Schutzschichten Aleuron, Testa und Pericarp deutlich höher. Am Beispiel von zwei Weizensorten (*Baroudeur* und *Scipion*) zeigt Tabelle 3 für die drei Schichten den

Arabinoxylangehalt (AX) mit den dazugehörigen Arabinose zu Xylan Verhältnissen (A/X) sowie den Cellulose- und β -Glucanengehalt. Die Summe aus Arabinoxylan-, Cellulose- und β -Glucanengehalt liegt jeweils deutlich unter 100 %, da in den drei Schutzschichten zusätzlich primäre Pflanzenstoffe (Mineralien, Proteine) eingelagert sind, die in der Tabelle nicht aufgeführt werden.

Arabinoxylane sind in allen drei Schichten in großen Anteilen (20-40 %) vertreten, während Cellulose (1-23 %) und β -Glucane (5-14 %) in wesentlich geringeren Mengen vorkommen. Im Pericarp sowie im Testa werden die höchsten Arabinoxylangehalte mit circa 40 % erreicht. Beide Schichten enthalten zudem Celluloseanteile von 12 beziehungsweise 24 %, während der Gehalt an β -Glucanen mit circa 6 % jeweils relativ gering ist. Die Aleuronschicht dient als flexible Schicht um das Speichergewebe, daher hat sie relativ geringe Arabinoxylan- (20 %) und Cellulosegehalte (1 %), während der β -Glucanengehalt mit 14 % relativ hoch ist.

Tabelle 3 Kohlenhydratgehalte der äußeren Schichten von Weizenkörnern (Antoine et al. 2003)

	AX ¹ [%]	A/X ²	Cellulose [%]	β -Glucane [%]
Aleuronschicht	20,8 ± 0,8	0,375 ± 0,005	1,3 ± 0,2	13,7 ± 2
Testa	38,1 ± 0,6	0,355 ± 0,015	12,35 ± 1,35	5,25 ± 1
Pericarp	44,1 ± 1,5	1,145 ± 0,02	23,25 ± 0,55	6,05 ± 3

¹Arabinoxylan

²Verhältnis aus Arabinose und Xylose

In Tabelle 4 ist der Gesamtxyllangehalt im Weizenkorn sowie im Weizenmehl dargestellt. Die Werte stellen Mittelwerte dar, die von Saulier et al. (2007) aus der Untersuchung von 90 verschiedenen Weizenarten ermittelt wurden. Der Gehalt an Xylanen (Total-AX) liegt im Durchschnitt beim gesamten Weizenkorn bei 5,76 %. Da bei der Mehlherstellung, die an Hemicellulosen reichen, äußeren Schichten des Korns abgeschält werden, ist der Xylangehalt beim Mehl mit 2,35 % deutlich niedriger. Zusätzlich können die Xylane im Mehl in eine wasserlösliche (WE-AX) und eine wasserunlösliche Fraktion (WU-AX) unterteilt werden. Bei der von Saulier et al.

2 Allgemeiner Teil

durchgeführten Untersuchung lagen der Anteil der wasserunlöslichen Arabinoxylane bei 1,84 % und der Anteil der wasserlöslichen Arabinoxylane bei 0,5 %.

Tabelle 4 Arabinoxylangehalt in Weizenkörnern und im Weizenmehl (Saulnier et al. 2007)

	ganzes Weizenkorn	Mehl
Total AX ¹ [%]	5,76 ± 0,63	2,35 ± 0,30
WE-AX ² [%]	n.g. ⁴	0,51 ± 0,11
WU-AX ³ [%]	n.g. ⁴	1,84 ± 0,11

¹Gesamter Arabinoxylangehalt

²Gehalt an wasserlöslichem Arabinoxylan

³Gehalt an wasserunlösliches Arabinoxylan

⁴nicht gemessen

2.1.4 Aufbau der verschiedenen Xylane

Nicht nur der Xylananteil variiert zwischen Laubholz, Nadelholz und Einjahrespflanzen, sondern auch der Aufbau der Xylane. Alle Xylantypen besitzen eine Hauptkette aus Anhydroxylosebausteinen, jedoch sind einige Xylantypen mit Seitengruppen substituiert. Die Namensgebung der Xylane basiert auf den unterschiedlichen Seitengruppen. Je nach Pflanzentyp und auch innerhalb der Pflanze können die Substituenten am Xylan variieren. Die Anzahl und die Art der Seitengruppen sind Unterscheidungscharakteristika der Xylane und Grundlage für die Einteilung in fünf Untergruppen nach Ebringerova et al. (2006):

Tabelle 5 Einteilung der Xylane in fünf Gruppen nach Ebringerova et al. (2006)

Bezeichnung	Vorkommen	
	im Pflanzenreich	im morphologischen Bereich
Homoxylane	Rot- und Grünalgen	in den Gerüstsubstanzen
Glucuronoxylane	Laubholz	Hauptkomponente der sekundären Zellwand
Glucuronoarabinoxylane / Arabinoglucuronoxylane	Nadelholz Einhrespflanzen	Hauptkomponente in der Sekundärwand in lignifiziertem Gewebe, (wie Stroh, Stielen, Perikarp)
Arabinoxylane	Einhrespflanzen	in der Kleie und den Endosperm
Heteroxylane	Einhrespflanzen	selten vorkommend in Samen und Körnern

1. Homoxylane

Homoxylane sind ausschließlich aus Anhydroxylosebausteinen aufgebaut und besitzen keine Seitengruppen. Bisher wurden Homoxylane nur in den Zellwänden von Algen gefunden. Nach der Verbindung der Xylosebausteine untereinander werden zwei verschiedene Typen unterschieden. Bei Typ I sind alle Bausteine über β -1,3 Bindungen verbunden, während bei Typ II die Anhydroxylosebausteine sowohl über β -1,3 als auch über β -1,4 Bindungen miteinander verknüpft sein können (Abbildung 4).

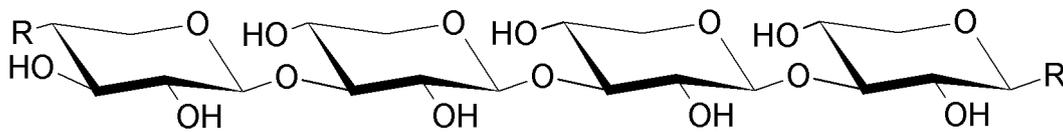


Abbildung 4 Ausschnitt aus einem Homoxylan (Typ I), bei dem alle Xylosebausteine über β -1,3 Bindung miteinander verbunden sind

2. Glucuronoxylane

Glucuronoxylane sind dadurch gekennzeichnet, dass Seitenkettenstrukturen in Form von Glucuron- oder Methylglucuronsäuren (MeGlcA) am C2 der Anhydroxylosebausteine auftreten. Zudem sind einige Xylosebausteine der Hauptkette am C2 oder C3 acetyliert. Glucuronoxylane sind die quantitativ bedeutendsten Hemicellulosen der Laubhölzer und können bei diesen 20-28 % des gesamten Zellwandmaterials ausmachen. In Abbildung 5 ist ein Ausschnitt eines Laubholzxyllans dargestellt, für das zudem die C-Atome der Xylose- und Glucuronsäure exemplarisch nummeriert sind.

Das Verhältnis zwischen MeGlcA und Xylose liegt bei Laubhölzern im Durchschnitt bei 1:10 (Ebringerova 2006; Puls und Schuseil 1993; Jacobs et al. 2001). Somit ist jeder zehnte Xylosebaustein in der Hauptkette mit einer MeGlcA-Seitengruppe verbunden. Der Acetyl-Anteil variiert je nach Baumart. Beispielsweise beträgt der Acetylanteil im Eukalyptusxyllan circa 12 % (Kabel et al. 2007), während der Anteil der Acetylgruppen im Pappelxyllan bis zu 16 % betragen kann (Teleman et al. 2000). Teleman et al. (2000) haben für Pappelxyllane die genaue Verteilung der Acetylgruppen untersucht. Danach sind die Hydroxylgruppen am C3 der Xylose mit 7 % am häufigsten acetyliert, gefolgt von den Hydroxylgruppen am C2 mit 4 %. Zudem

können Acetylgruppen auch an der MeGlcA-Seitengruppe vorliegen. Der Anteil der Seitengruppen beeinflusst die Löslichkeit der Xylane. Beispielsweise begünstigt ein hoher Acetylgruppenanteil die Wasserlöslichkeit. Daher sind Pappelxylane besser wasserlöslich als Eukalyptusxylane.

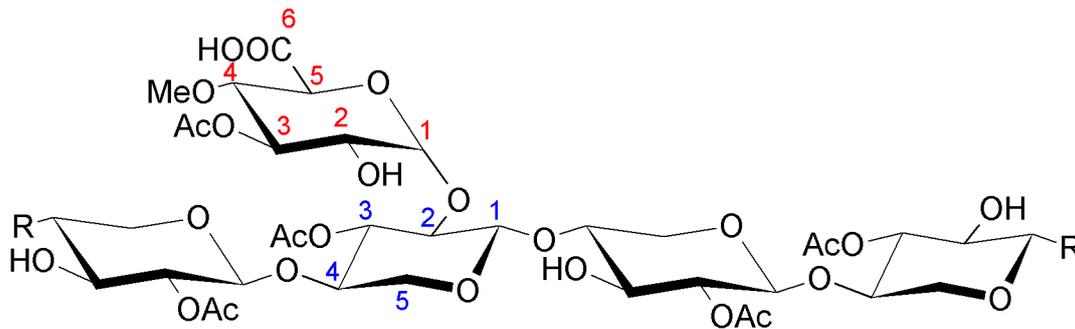


Abbildung 5 Ausschnitt aus einem Laubholz-Glucuronoxylan (OAc-4-O-Methyl-D-Glucurono-D-Xylan) mit numerischer Bezeichnung der C-Atome am Beispiel einer Xylose- sowie Glucuronsäureeinheit

3. Glucuronoarabinoxylane

Für Glucuronoarabinoxylane ist das Vorhandensein von MeGlcA- und Arabinoseitengruppen charakteristisch. Im Gegensatz zu den Glucuronoxylanen sind sie nicht acetyliert. Glucuronoarabinoxylane kommen im Nadelholz sowie im lignifizierten Gewebe von Einjahrespflanzen vor. Ein Abschnitt eines typischen Nadelholz-Glucuronoarabinoxylans ist in Abbildung 6 dargestellt. Der MeGlcA-Anteil bei den Glucuronoarabinoxylanen im Fichten-, Kiefern- und Lärchenholz liegt zwischen 12-16 %. Im Vergleich zu den MeGlcA-Seitengruppen kommen Arabinoseitengruppen etwas seltener vor. Beispielsweise sind die Glucuronoarabinoxylane aus Fichtenholz nur mit 6-7 % Arabinoseitengruppen substituiert und die Kiefern- und Lärchenholzxyllane mit einem leicht höheren Anteil von 10-11 % (Jacobs et al. 2001).

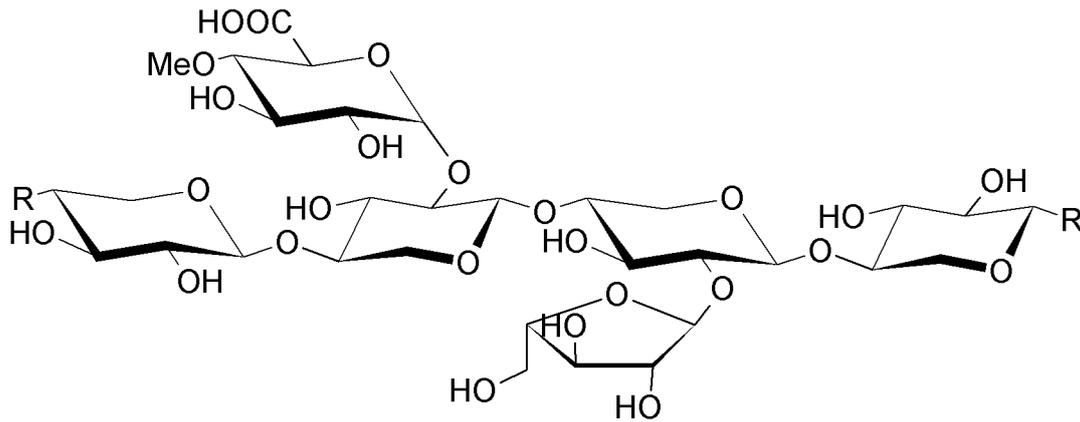


Abbildung 6 Ausschnitt eines Glucuronoarabinoxylans (4-O-Methyl-D-Glucurono-L-Arabino-D-Xylan)

Die Xylane der Einjahrespflanzen aus lignifiziertem Zellwandgewebe, wie bei Stroh oder den Schalen der Samenkörner, sind ebenfalls mit Arabino- und MeGlcA-Seitengruppen substituiert. Der strukturelle Aufbau unterscheidet sich somit nicht von der in Abbildung 6 dargestellten Struktur der Glucuronoarabinoxylane aus Nadelhölzern. Je nachdem, ob eine höhere Anzahl an Arabinose- oder MeGlcA-Seitengruppen vorliegt, werden sie als Glucuronoarabinoxylane (GAX) oder als Arabinoglucuronoxyane (AGX) bezeichnet (Ebringerova 2006). Bei alkalisch extrahierten Haferspelzen-Xylanen ist der Arabinoseanteil mit 4-15 % höher als der MeGlcA-Anteil mit 5-6 % (Puls et al. 2006; Deutsche et al. 2014; Barakat et al. 2007). Im Vergleich dazu liegt der Arabinoseanteil alkalisch extrahierter Weizenstrohxylane mit 14-18 % deutlich höher als der MeGlcA-Anteil von 4-6 % (Fang et al. 1999b; Sun et al. 1996).

4. Arabinoxylane

Die Xylane in den Samenkörnern von Einjahrespflanzen, wie beispielsweise Weizen oder Reis, sind hauptsächlich mit Arabinoseseitengruppen substituiert. Zusätzlich können geringe Mengen an Ferulasäure oder Cumarsäure in die Seitenkettenstruktur integriert sein. Diese Xylane werden als Arabinoxylane (AX) bezeichnet.

Der AX-Gehalt variiert bei den verschiedenen Getreidekörnern sehr stark und liegt im Bereich zwischen 1 und 13 % (Ebringerova et al. 2005). Diese Werte beziehen sich auf das gesamte Samenkorn (Schale und Endosperm). In der Schale ist der AX-Gehalt wesentlich höher. Beispielsweise kommen in reiner Weizenkleie (Samenschalen ohne Endosperm) bis zu 30 % AX vor (Ebringerová et al. 2003).

Der Aufbau eines Arabinoxylans aus dem endospermen Gewebe von Getreidekörnern ist in Abbildung 7 dargestellt.

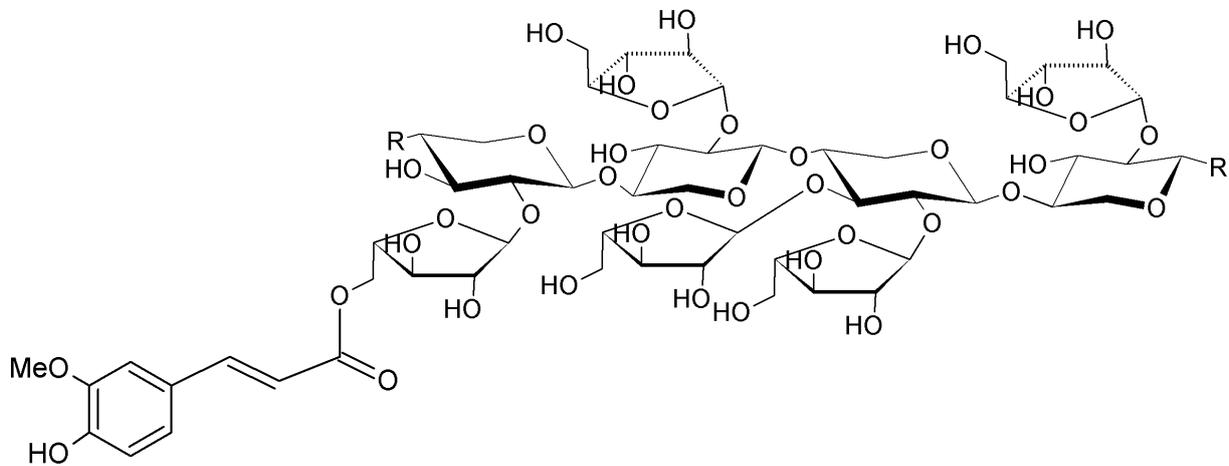


Abbildung 7 Abschnitt eines Arabinoxylans aus dem endospermen Gewebe von Getreidekörnern (Saulnier et al. 2007)

Das Arabinose zu Xylose Verhältnis im Endosperm von Getreidekörnern liegt beispielsweise bei 0,84 (Saulnier et al. 2012). Das bedeutet, dass nahezu jeder Xylosebaustein der Hauptkette eine Arabinoseseitengruppe aufweist. Im Vergleich dazu ist der Gehalt an Ferula- beziehungsweise Cumarsäure verschwindend gering und liegt bei Werten unter 1 %. Die Ferulasäure ist über eine Esterbrücke an die Arabinosesubstituenten gebunden und kann zusätzlich auch mit Lignin verknüpft sein (Saulnier et al. 2007; Tenkanen et al. 1991; Revanappa und Salimath 2010). Die meisten AX enthalten Ferulasäurebausteine. Beispielsweise wurde in den Samenkörnern von Mais, Bagasse, Weizenmehl sowie Weizen- und Gerstenkleie mit Ferulasäure substituiertes AX gefunden (Parker et al. 2005; Tenkanen et al. 1991). Bei einigen wenigen AX, wie zum Beispiel bei Tabakpflanzen, kommen Cumarsäurebausteine an Stelle von Ferulasäurebausteinen vor. Die Ferulasäureanteile der AX sind in den verschiedenen Gewebebereichen des Samenkorns unterschiedlich hoch. In den äußeren Schalen, wie zum Beispiel den Aleuron- und Perikarpschichten (Abbildung 3), kommen in der Regel höhere Ferulasäureanteile von 0,4 bis 0,8 % vor als im inneren endospermen Mehlkörper (Benamrouche et al. 2002; Saulnier et al. 2007).

5. Heteroxylyane

Neben den Arabinoxylanen sind in den Samenschalen von Einjahrespflanzen weitere Xylane zu finden, die sich durch eine sehr vielfältige Seitenkettenstruktur auszeichnen und daher als Heteroxylyane bezeichnet werden. Abbildung 8 zeigt, dass neben den Arabinoseseitengruppen zusätzlich Galactose-, Xylose-, Acetyl-, und Ferularsäureseitengruppen vorhanden sind. Beispielsweise sind bei Heteroxylyanen aus Weizenkornschalen Arabinose zu Xylose Verhältnisse von 0,1-1,2 anzutreffen. Diese Xylane haben einen geringen Ferulasäureanteil (0,3-0,81 %), sind mit 0,3-5 % Acetylgruppen substituiert und weisen des Weiteren geringe Anteile an Galactoseseitengruppen (0,05 %) auf (Saulnier et al. 2012; Kabel et al. 2002; Mandalari et al. 2005; Ordaz-Ortiz und Saulnier et al. 2007).

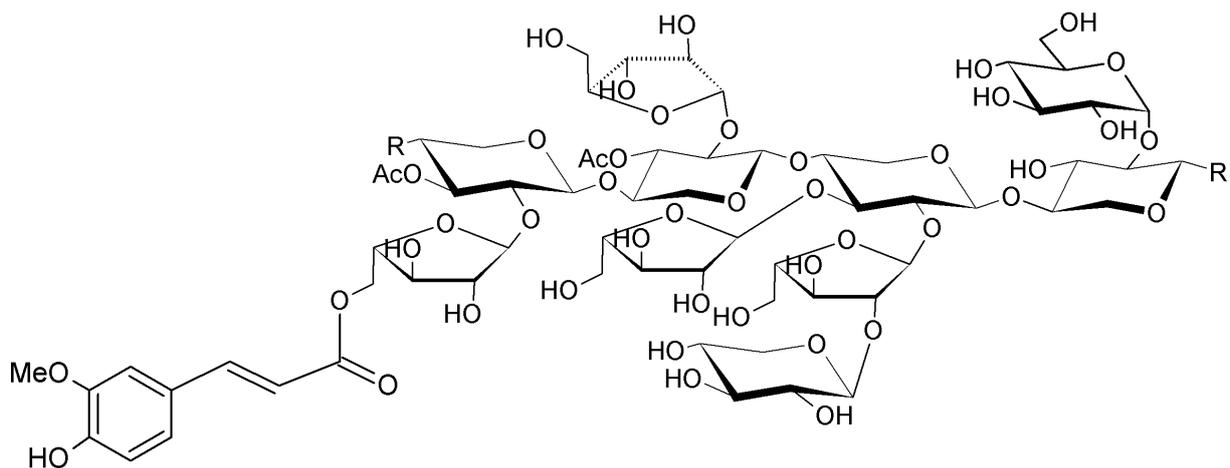


Abbildung 8 Abschnitt eines Heteroxylyans aus den äußeren Samenschalen (Aleuron-, Pericarp- und Testaschicht) von Einjahrespflanzen (Saulnier et al. 2007)

2.2 Isolierungsverfahren von Xylose und Xylan

In der Natur sind Xylane nach der Cellulose die am häufigsten vorkommenden Biopolymere. Im Gegensatz zur Cellulose werden Xylane jedoch lediglich in geringem Umfang industriell genutzt. Ursächlich hierfür ist, dass Xylane im Vergleich zur Cellulose aufgrund der heterogenen Zusammensetzung und der geringeren Molmassen schlechtere Grundvoraussetzungen für die chemische Umsetzung zu Polymerprodukten aufweisen. Daher ist beispielsweise die Zellstoff-beziehungsweise Chemiezellstoffproduktion auf die Gewinnung der Cellulose ausgerichtet, während die Hemicellulosen beziehungsweise Xylane als Nebenprodukt anfallen. Bisher werden Xylane lediglich zur Gewinnung von Xylose für die industrielle Produktion von Xylit oder Furfural genutzt. In wissenschaftlichen Bereichen wurden jedoch bereits einige Polymeranwendungen für die Xylannutzung entwickelt, die jedoch aus wirtschaftlichen Gründen von Industrie noch nicht umgesetzt wurden. Im Folgenden werden zuerst die industriell etablierten Verfahren zur Gewinnung von Xylose für die Furfural- und Xylitproduktion dargestellt. Daraufgehend werden die Verfahren zur Gewinnung von Xylanen für Polymeranwendungen dargestellt, die bisher nur im wissenschaftlichen und kleinen industriellen Maßstab betrieben werden.

2.2.1 Industrielle Gewinnung von Xylose

Die Industrielle Gewinnung von Xylose dient als Basis für die Herstellung von Xylit und Furfural. Die weltweite Produktion von Xylit liegt bei 125.000 Tonnen pro Jahr. Die Preise liegen in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad zwischen 5.000 – 20.000 US\$ pro Tonne (Ravella et al. 2012). Die Herstellung von Furfural beträgt weltweit 250.000 Tonnen pro Jahr. Im Durchschnitt liegt der Preis bei 1.000 US\$ pro Tonne (Win 2005; Cai et al. 2014; Binder et al. 2010). Die industrielle Gewinnung von Xylose erfolgt zum einen durch die direkte Hydrolyse von landwirtschaftlichen Reststoffen, zum anderen durch eine Abtrennung der Xylose bei der Chemiezellstoffherstellung. Beide Verfahren werden im Folgenden kurz beschrieben. Auf die Weiterverarbeitung von Xylose zu Xylit und Furfural wird im folgenden Kapitel 2.4 näher eingegangen.

Hydrolyse von landwirtschaftlichen Reststoffen

Als Rohstoff für die direkte Hydrolyse dienen vornehmlich Reststoffe von Einjahrespflanzen, die einen hohen Pentoseanteil enthalten, wie zum Beispiel Getreidekleie oder Maiskolbenreste (Sánchez et al. 2013). Im Vergleich zu Holz sind landwirtschaftliche Reststoffe eine relativ preiswerte Rohstoffquelle. Zudem weisen sie im Vergleich zu Holz einen höheren Xylananteil und einen niedrigeren Ligninanteil auf, so dass die Hydrolyse der Xylane bei geringem Säureeinsatz zu einer höheren Xyloseausbeute führt und somit wirtschaftlicher ist. Für die Hydrolyse wird industriell hauptsächlich Schwefelsäure verwendet. Im Labormaßstab wurden hingegen auch alternative Säuren, wie Salzsäure oder organische Säuren getestet (Yang et al. 2013; Sánchez et al. 2013; Hricoviniova 2013; Rong et al. 2012). Ein gängiges Verfahren zur Hydrolyse von Maiskolbenresten ist eine zweistufige Hydrolyse, bestehend aus einer Autohydrolyse im ersten Schritt und einer Nachhydrolyse im zweiten Schritt (Garrote et al. 2001a; Rivas et al. 2006). Bei hohen Temperaturen von 190-200 °C ist für die Autohydrolyse (Freisetzung von Essigsäure durch Abspaltung von Acetylgruppen bei Reaktion mit Wasser > 100°C) eine Verweildauer bis zu 45 min notwendig, um die Xylane aus den Maiskolbenresten zu Xylooligomeren abzubauen (Garrote et al. 2001a). Das Verhältnis von Wasser zu Rohstoff liegt bei der von Garrote et al. (2001) beschriebenen Autohydrolyse bei 10:1 w/w%. Nach der Autohydrolyse wird der unlösliche Anteil aus dem Autoklaven entfernt und Schwefelsäure hinzugegeben, bis der Schwefelsäureanteil 0,5 w/w% beträgt. Die Nachhydrolyse findet bei 125 °C für 165 min statt und hydrolysiert die Xylooligosaccharide zu dem benötigten Monosaccharid Xylose (Rivas et al. 2006). Mittels dieses zweistufigen Verfahrens ist es möglich, 76 % des ursprünglich vorhandenen Xylans zu Xylose umzuwandeln (Garrote et al. 2001b). In weiteren Schritten wird die Xylose zu Xylit oder Furfural umgewandelt, auf deren Herstellungsverfahren in Kapitel 2.4 näher eingegangen wird.

Xylosegewinnung durch die Nebenproduktverwertung bei der Chemiezellstoffproduktion

Für die Herstellung von Chemiezellstoff aus Holz müssen Lignin und Hemicellulosen nahezu vollständig entfernt werden. Der hohe Reinheitsgrad beziehungsweise der hohe Celluloseanteil des Chemiezellstoffes ist notwendig, um die benötigte

Rohstoffqualität für die Herstellung von Cellulosederivaten oder Celluloseregeneraten zu gewährleisten. Bisher wird Chemiezellstoff hauptsächlich industriell über das saure Sulfitverfahren oder das Vorhydrolyse-Sulfatverfahren hergestellt (Sixta 2006). Bei beiden Verfahren werden die Hemicellulosen bei Temperaturen zwischen 140-170°C und einem Druck von bis zu 8 bar aus dem Holz entfernt und dabei stark abgebaut (Saeed et al. 2012; Liu et al. 2011; Mais und Sixta 2004). Während einer typischen sauren Sulfitkochung von Buchenholz werden beispielsweise 40-45 % des Ausgangsxylans zu Xylose, 10-12 % zu Säuren, 6-8 % zu Furfural und 28-30 % zu verschiedenen Kondensationsprodukten umgewandelt, während circa 10 % des Xylans in polymerer Form im Chemiezellstoff verbleiben (Mais und Sixta 2004; Sixta 2000). Die Abbauprodukte der Xylane in der Kochlösung vom Sulfitaufschluss können über Dialyse- und Fällungstechniken entfernt und nutzbar gemacht werden. Die so gewonnene Xylose kann beispielsweise zu Xylit weiterverarbeitet werden. Die im Zellstoff verbliebenen Xylananteile werden bei der Weiterverarbeitung des Chemiezellstoffs teilweise weiter entfernt. So werden beispielsweise die Xylananteile bei der Herstellung von Viskose über eine alkalische Extraktion zusätzlich reduziert (Jacobs und Dahlman 2001). Dieser Prozessschritt dient zum Aufreinigen, Aktivieren und Quellen der Fasern vor der Xanthogenierung. Die alkalische Extraktion erfolgt typischerweise mit 18 w/w% NaOH bei 20°C. Durch die nachfolgende Zugabe von Schwefelsäure wird der Extrakt auf einen pH-Wert zwischen 2-3 angesäuert, wodurch die extrahierten Xylane ausfallen. Xylane, die aus den alkalischen Presslaugen bei der Viskoseherstellung gewonnen werden, besitzen jedoch nur einen geringen DP von maximal 30-50, der für eine polymere Nutzung bereits zu gering ist (Griebel et al. 2006). Daher werden diese Xylane zusammen mit den Xylooligomeren weiter zu Xylose hydrolysiert und als Rohstoff bei der Produktion von Furfural oder Xylit eingesetzt.

2.2.2 Nicht industrielle Isolierungsverfahren von Xylan aus Holz und Zellstoff

Die Isolierung von polymeren Xylanen aus Holz oder Zellstoff kann mit alkalischen Lösungsmitteln und nur bedingt mit heißem Wasser erfolgen. Grundsätzlich eignet sich Nadelholz weniger gut zur Extraktion von Xylanen, da der Xylangehalt niedriger ist als beim Laubholz. Zudem enthalten Nadelhölzer neben Xylanen auch größere Mengen an Mannanen, so dass eine zusätzliche Trennung der verschiedenen Hemicellulosen nach der Extraktion erforderlich ist. Zusätzlich wird die

Xylanextraktion durch den höheren Ligningehalt der Nadelhölzer erschwert. Daher wird bei den meisten Isolierungsverfahren für die Gewinnung von polymeren Xylanen aus Holz oder Zellstoff auf Laubholz beziehungsweise Laubholzzellstoff zurückgegriffen. Die Verbindungen der Xylane mit dem Lignin erschweren die Extraktion aus lignifizierten Geweben. Diese Verbindungen werden als Lignin-Hemicellulosen-Komplexe (LCC; Lignin-Carbohydrate-Complex) bezeichnet. Xylane sind über Ester- und Etherbindungen mit dem Lignin verbunden. Esterbindungen können zwischen den Glucuronsäureseitengruppen und Lignin vorliegen. Etherbindungen können zwischen Arabinoseitengruppen am α -C-Atom dem Lignin vorhanden sein (Abbildung 9).

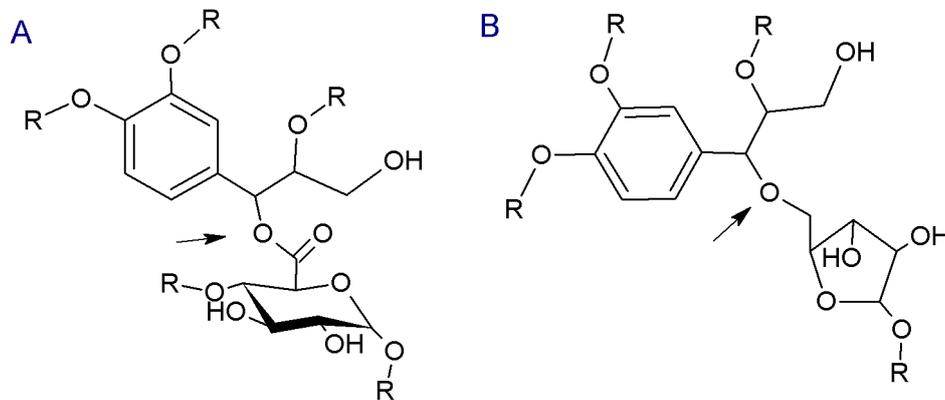


Abbildung 9 Lignin-Hemicellulosen-Komplexe im Holz; A Esterbindung über eine Glucuronsäureseitengruppe; B Etherbindung über eine Anhydroarabinoseitengruppe (Lawoko et al. 2006)

Aufgrund der LCC-Bindungen ist es einfacher, Xylan aus Rohstoffen zu extrahieren, die einen niedrigen Ligningehalt haben. Daher wurden, neben der direkten Isolation von Xylanen aus Holz, insbesondere Verfahren entwickelt, bei denen die Xylane aus stark delignifiziertem Zellstoff gewonnen werden. Im Folgenden wird sowohl die Heißwasserextraktion von Xylanen aus Holz als auch die alkalische Extraktion aus Holz beziehungsweise Zellstoff beschrieben.

Heißwasserextraktion von Xylan aus Holz

Aus stark xylanhaltigen Baumarten wie beispielsweise Birke können Xylane mittels Heißwasserextraktion gewonnen werden (Penttilä et al. 2013; Kilpelainen et al. 2012). Während der Heißwasserextraktion spalten sich aufgrund der hohen

Temperaturen die Acetylseitengruppen ab, wodurch Essigsäure entsteht. Der Anstieg des Säuregehaltes führt zur Autohydrolyse der Xylane und das Xylan wird zu Oligo- und Monosacchariden abgebaut. Die Heißwasserextraktion zur Xylangewinnung aus Birkenholz beschreiben beispielsweise Kilpelainen et al. (2012). Danach kann bei Temperaturen zwischen 160 °C und 200 °C und einer Extraktionsdauer von 30 min polymeres Xylan aus Birkenholzmehl mittels Wasser extrahiert werden. Bei 190 °C ging knapp die Hälfte der Acetylgruppen der Xylane in Lösung und verringerte den pH-Wert von anfänglich 5 auf 3, wodurch circa 70 % der im Birkenholz enthaltenen Xylane extrahiert werden konnten. Die höhere Säurekonzentration und die höhere Temperatur führten zu einem stärkeren Molekulargewichtsabbau des Xylans von 33.000 g/mol (M_w bei 160 °C) auf 2.600 g/mol (M_w 190 °C). Zudem wurde bei den intensiveren Bedingungen auch verstärkt Xylose zu Furfural abgebaut. Trotz des starken Xylanabbaus war eine Extraktionstemperatur von 190 °C notwendig, da andernfalls lediglich circa 10 % der Xylane extrahiert werden konnten (Kilpelainen et al., 2012). Aufgrund der starken Hydrolyse ist die durchschnittliche Größe der Xylane (2.600 g/mol) deutlich niedriger als bei alkalisch extrahierten Xylanen (15.000 g/mol). Daher eignen sich die heißwasserextrahierten Xylane nicht für Anwendungen, bei denen eine hohe Molmasse erforderlich ist.

Alkalische Extraktion von Xylan aus Holz oder Zellstoff

Eine direkte Extraktion von Xylanen aus Holz ist schwierig, da die Xylane, wie bereits beschrieben, mit Lignin verbunden vorliegen. Zusätzlich weist Holz eine kompaktere Struktur und eine höhere Dichte als Einjahrespflanzen auf. Damit die Extraktionslösung optimal in das Holz eindringen kann, muss es vorerst mechanisch zerkleinert und somit dafür zugänglich gemacht werden. Dabei reicht es nicht aus, das Holz zu Hackschnitzeln zu verarbeiten. Das Holz muss vor der alkalischen Extraktion mittels eines Refiners zu Holzfasern beziehungsweise zu Holzmehl zerkleinert werden (Kilpelainen et al. 2012; Gustavsson et al. 2001). Die Extraktion der Holzfasern beziehungsweise des Holzmehls kann in einer zweistufigen alkalischen Extraktion und einer anschließenden Bleiche erfolgen (Ebringerova et al. 2005). Für die Extraktion wird meist Natronlauge verwendet, als Bleichchemikalie findet heutzutage hauptsächlich Wasserstoffperoxid Verwendung (Gustavsson et al. 2001; Ebringerova et al. 2005). In Tabelle 6 sind charakteristische Kenndaten eines

Pappelextraktes dargestellt. Der Extrakt wurde mittels 18 % NaOH-Extraktion aus Pappelholzmehl gewonnen, welches in unbehandeltem Zustand circa 20 % Xylane enthielt (vergleiche Tabelle 2). Die Ausbeute der alkalischen Extraktion betrug 18 % (bezogen auf das Ausgangsholz). Der Ligninanteil im Extrakt lag bei 4,8 %. Somit bestand der Extrakt zu circa 95 % aus Kohlenhydraten, die nach saurer Hydrolyse circa 83 % Xylose und 11,5 % MeGlcA enthielten. Demnach lag die Xylanausbeute bezogen auf das Ausgangsholz bei circa 16,2 %. Neben den Ligninverunreinigungen enthielt der Extrakt geringe Mengen an Arabinose, Mannose, Glucose und Galactose, die auf Glucomannan- und Pektinbestandteile im Extrakt zurückzuführen sind. Die Molmasse der gesamten Kohlenhydratfraktion des Extraktes lag bei 15.000 g/mol. Industriell wird dieses Verfahren bisher nicht angewandt, da die benötigte Mahlenergie für die Zerkleinerung des Holzes zu kostenintensiv ist.

Tabelle 6 Charakteristika eines Pappelextraktes nach der 18 % NaOH-Extraktion von Pappelholzmehl (Gustavsson et al. 2001)

Charakteristika des Extraktes	
Extraktausbeute [% bezogen auf Holz]	18
Klasonlignin + säurelösliches Lignin [%] ^a	4,8
Xylose [%] ^b	83
Mannose [%] ^b	2
Arabinose, Glucose, Galactose [%] ^b	< 1
MeGlcA [%] ^b	11,5
M _w [g/mol] ^c	15000

^a [%] w/w bezogen auf Extrakt

^b relativ % bezogen auf den gesamten Kohlenhydratanteil

^c SEC-Messung der Kohlenhydratfraktion

Eine energiesparsamere Variante besteht darin, Xylane aus gebleichten Laubholzkraftzellstoffen zu extrahieren. Der geringe Ligningehalt in den Zellstoffen ermöglicht es, die Xylane leichter herauszulösen. Diese Form der Extraktion ist wirtschaftlich besonders interessant, da mit diesem Verfahren nicht nur Xylane gewonnen, sondern auch Papierzellstoff zu höherpreisigem Chemiezellstoff umgewandelt werden kann. Ein bereits patentiertes Verfahren, höher molekulare

Xylane bei der Produktion von Chemiezellstoff zu gewinnen ist die Extraktion mittels Nitren (Kettenbach und Stein 2002). Die Extraktion von Xylan aus Zellstoff kann neben Nitren jedoch auch mit alkalischen Lösungsmitteln (NaOH und KOH) erfolgen. Im Vergleich zu Nitren sind die alkalischen Lösungsmittel wie Natronlauge nicht giftig und weisen daher einen großen Vorteil gegenüber Nitren auf. Janzon et al. (2008) verglichen die Extraktion von Xylanen aus verschiedenen Zellstoffen mit Nitren, NaOH sowie KOH. Bei einer Extraktionsdauer von 1 h bei 30 °C konnten bis zu 98 % der Xylane aus dem Zellstoff herausgelöst werden. Die höchste Ausbeute und größte Molmasse wurden bei der Extraktion von Xylan aus Eukalyptuszellstoff erreicht. Die optimalen Einsatzmengen lagen für eine Extraktion mit Nitren bei 5 w/w% und für NaOH und KOH bei 10 w/w% und 14 w/w%. Die mit Nitren sowie NaOH extrahierten Xylane besaßen einen DP von bis zu 110 (15.000 g/mol). Die mittels KOH extrahierten Xylanen hatten nur einen leicht niedrigeren DP-Wert von 96 (13.000 g/mol) (Janzon et al. 2008). Die aus Zellstoff gewonnenen Xylane werden somit bei der Extraktion nur wenig abgebaut und sind somit potentielle Ausgangsstoffe für polymere Xylananwendungen.

2.3 Extraktionsverfahren zur Xylangewinnung aus Einjahrespflanzen

In der Lebensmittelindustrie werden große Mengen an xylanhaltigen Einjahrespflanzen verarbeitet. Xylane sind in den Einjahrespflanzen in lignifizierten Geweben wie Stroh oder Schalen, jedoch auch in ligninarmem Speichergewebe wie Körnern enthalten (vergleiche Kapitel 2.1.3). Bei der Verarbeitung von Einjahrespflanzen für die Lebensmittelindustrie werden Stroh und Schalen abgetrennt und finden nur geringe wirtschaftliche Anwendung. In diesen lignifizierten Geweben sind jedoch 20-30 % an Xylanen enthalten, die extrahiert und nutzbar gemacht werden können (Puls et al. 2006; Puls 1993). In lignifiziertem Gewebe sind Einjahrespflanzenxylane über Ferulasäure- oder Cumarsäureseitenengruppen mit dem Lignin verbunden (Lapierre et al. 2001; Lam et al. 2001). Ein Beispiel zur Verknüpfung von Arabinoxylan zum Lignin ist in Abbildung 10 dargestellt.

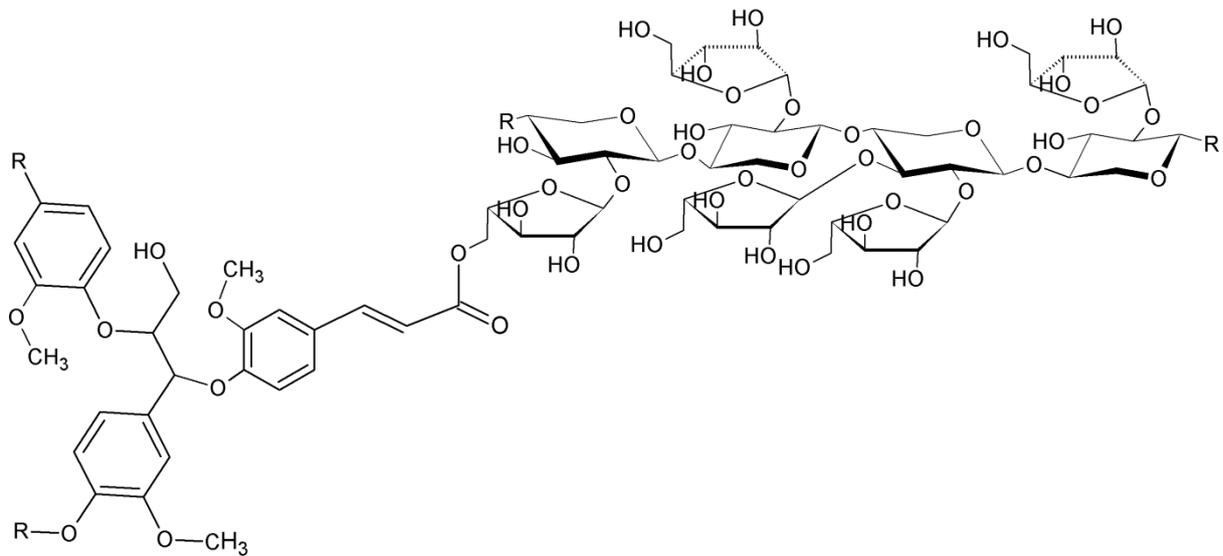


Abbildung 10 Verknüpfung von Arabinoxylanen über Ferulasäureseitengruppen zum Lignin bei Einjahrespflanzen (Lam et al. 2001)

Aufgrund der Verbindungen zum Lignin werden Xylane aus lignifiziertem Gewebe mit alkalischen Lösungsmitteln extrahiert. Alkalische Lösungsmittel quellen das Pflanzengewebe stärker als Wasser. Zudem wird die Esterbindung über eine Verseifungsreaktion gespalten, so dass Xylane einfacher extrahiert werden können.

Aus Körnern und anderen Speichergeweben von Einjahrespflanzen, die wenig bis kein Lignin enthalten, sind Xylane meist schon mit Wasser extrahierbar. Dennoch können Xylane in diesen Pflanzenbereichen auch mit anderen Polymeren verbunden sein. In nicht lignifiziertem Gewebe liegen Xylane über Ferulasäureverbindungen mit anderen Hemicellulosen, wie Xyloglucanen oder Arabinogalactanen, verbunden vor (Ishii 1997; Gollner et al. 2011). Eine der möglichen Vernetzungen der Polysaccharide über Ferulasäuresubstituenten ist in Abbildung 11 dargestellt. Derartige Strukturen sind beispielsweise bei Verknüpfungen zwischen Xylanen und Xyloglucanen zu finden (Ishii 1997).

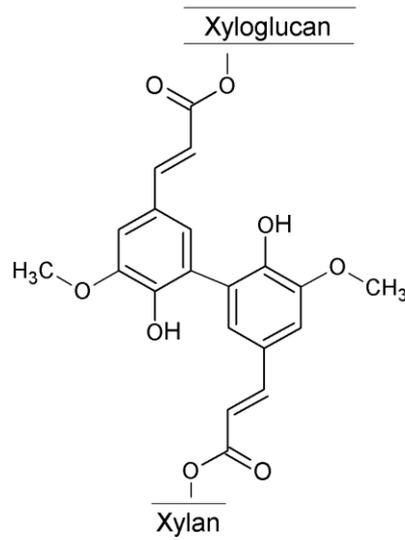


Abbildung 11 Vernetzung von Xylan und Xyloglucan über Ferulasäuresubstituenten in Einjahrespflanzen (Ishii 1997)

Die Polysaccharide können zudem auch mit Proteinen vernetzt vorliegen. In Reis sind die Xylane beispielsweise über ihre Arabinoseseitengruppen mit den Proteinen verbunden (Ebringerova et al. 1994). Die Komplexe aus Xylanen und Proteinen können hohe Molmassen aufweisen. So liegt die Größe von Xylan-Protein-Komplexen, die von Ebringerova et al. (1994) aus Reis extrahiert wurden, über 300.000 g/mol. Aufgrund der großen Anzahl an Bindungen sind diese Komplexe schwierig aus Pflanzen zu extrahieren und erschweren die Gewinnung von Xylanen.

Nicht nur das Gewebe, in das Xylane eingebettet sind, beeinflusst die Extrahierbarkeit, sondern auch die Struktur der Xylane. Xylane mit einer höheren Anzahl an Seitengruppen sind wasserlöslich, wo hingegen Xylane mit einer geringen Anzahl an Seitengruppen nur alkalisch löslich sind. Ebringerova et al. (2005) beschreiben, dass Arabinoxylane mit einem Verhältnis von Arabinose zu Xylose unter 0,3 alkalisch löslich und erst bei einem höheren Verhältnis und somit einer höheren Anzahl an Seitengruppen wasserlöslich sind.

Heißwasserextraktion aus Getreidekörnern

Die Extraktion von Xylanen aus nicht-lignifizierten Teilen von Einjahrespflanzen kann aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit und der fehlenden Bindung zum Lignin über eine Heißwasserextraktion erfolgen (Hollmann et al. 2009; Ebringerova 2006). Xylane in Getreidekörnern bestehen, wie bereits beschrieben, aus einer

wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Fraktion. Die Xylane sind nicht mit Ligninbausteinen verbunden, jedoch sind sie mit anderen Polysacchariden vernetzt und stark mit Proteinen verunreinigt, wodurch eine Aufreinigung der Xylane nach der Extraktion erforderlich ist (Ishii 1997; Saulnier et al. 1995; Ebringerova et al. 1994).

Grundsätzlich können Xylane aus dem Mehl von Getreidekörnern, aber auch aus der Kleie gewonnen werden (Hollmann et al. 2009; Ganguli und Turner 2008).

Ein Extraktionsbeispiel zur Gewinnung von Xylanen aus Weizenmehl ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Verfahren wurde von der Firma Jäckering patentiert (Roick 2011). Es ermöglicht, parallel zur industriellen Stärkegewinnung, die Extraktion von wasserlöslichen Xylanen aus Weizenmehl.

Das Weizenkorn wird mittels Walzen- sowie Prallmühlen und nachfolgender Siebung in Stärkemehl und Kleie aufgetrennt. Die abgetrennte Kleie wird als Futtermittel vertrieben. Durch Kreislaufwasserzugabe (Wasser:Mehl-Verhältnis 1:1) zum Stärkemehl wird in einem Mischer ein Teig gebildet, der durch Zugabe von Dampf und Natriumcarbonat bei einem pH-Wert von 7 auf 40-45 °C erwärmt wird. Nach einer Verweilzeit von 10-15 min wird bereits eine Trennung von Glutenproteinen und Stärke erreicht. Danach wird der Teig mit Kreislaufwasser auf einen Feststoffgehalt von 30 % verdünnt. Der Teig wird in einen 3-Phasen-Trenndekanter überführt und kontinuierlich in drei Phasen aufgetrennt. Die Auftrennung erfolgt je nach Dichte der Komponenten, so dass sich in der ersten Phase (der Unterphase) die schwersten Bestandteile und in der dritten Phase (Oberlauf) die leichtesten Bestandteile befinden.

In der ersten Phase befindet sich größtenteils Stärke, welche durch Zugabe von Frischwasser und einer intensiven Aufarbeitung mittels mehrfacher Zentrifugierung, Siebung und Trocknung gewonnen wird und als A-Stärke bezeichnet wird. A-Stärke enthält einen Proteingehalt unter 0,5 % und wird beispielsweise an die Papierindustrie als Festigkeitsadditiv verkauft.

In der zweiten Phase sind größtenteils Glutenproteine mit Faser-, Stärke- und Xylanverunreinigungen enthalten. Die zweite Phase beziehungsweise Fraktion wird ebenfalls mittels Zentrifugierung und Siebtechniken aufgereinigt und dabei in eine Glutenprotein-, B-Stärke- (Proteingehalt unter 3,5 %) und C-Stärkefraktion (Proteingehalt über 3,5 %) aufgetrennt. Die Glutenproteinfraktion wird getrocknet und als Nahrungsergänzungsmittel vertrieben. Die B-Stärkefraktion wird zum

Kreislaufwasser hinzugefügt und durchläuft erneut die Aufreinigung. Die C-Stärkefraktion wird einem Futtermittelprodukt hinzugefügt.

Die dritte Phase (Oberlauf) besteht aus Xylanen, Proteinen und Stärke. Der Verarbeitungsprozess der dritten Phase beginnt mit einer enzymatischen Aufarbeitungsstufe mit α -Amylase beziehungsweise Amyloglucosidase sowie nachgeschalteter Zentrifugierungsstufe. Enzymatische Aufarbeitungen mit α -Amylase (0,003 w/w%; 1000 LAU/g; 80 °C; pH 5,8-6,6; 120 min) und Amyloglucosidase (0,005 w/w%; 400 AMG/g; 60 °C; 3,5-5,5, 120 min) dienen zum Abbau der restlichen Stärke. Mit einer nachgeschalteten Zentrifugierung werden Proteinagglomerate abgetrennt und dienen im Weiteren als Futtermittel. Zur flüssigen Phase wird Protease (1-2 w/w%; 2,4 AU/g; pH 7,5; 50 °C; 90min) hinzugegeben, um die restlichen noch gelösten Proteine abzubauen. Die Trennung der polymeren nicht abgebauten Xylanmoleküle und der abgebauten Proteine und Stärke erfolgt über eine mehrfache Ultrafiltration mit einer Trenngrenze von 100.000 g/mol. Die abgebauten Produkte verbleiben in der flüssigen Phase (Permeat) und die polymeren Xylane (sowie weitere nicht abgebaute polymere Kohlenhydratfraktionen) werden von der Membran zurückgehalten (Retentat). Die mittels Ultrafiltration abgetrennten Produkte (abgebaute Proteine und Zucker) werden zum Futtermittelprodukt hinzugefügt. Das wässrige Retentat wird im nächsten Prozessschritt in eine Dispergiermaschine überführt, in der die Xylanfraktion durch Ethanolzugabe (99 %) ausgefällt wird. Nachfolgend wird das Xylan nochmals einer Ethanol-fällung unterzogen und anschließend getrocknet (Roick 2009; Roick 2011). Mittels dieser Extraktionstechnik können nach Roick (2009) Weizenxylanfraktionen mit Anteilen von 80 % Pentosanen, 14 % Proteinen, 5 % Glucose und 1 % Asche gewonnen werden. Die durchschnittliche Molmasse der Xylanmischung liegt zwischen 20.000 und 30.000 g/mol.

Alkalische Extraktion aus Stroh und Hülsen

Eine hohe Ausbeute von Xylanen aus lignifiziertem Einjahrespflanzengewebe kann mit einer alkalischen Extraktion und einer anschließenden Fällung in Säure oder Alkohol erreicht werden (Fang et al. 1999b; Wolf et al. 1955; Gruppen et al. 1991). Als Lauge finden Natrium-, Barium-, Calcium- oder Kaliumhydroxid unterschiedlicher Konzentration Anwendung. Zur Verbesserung der Extraktion werden teilweise auch noch weitere Zusätze wie Wasserstoffperoxid, 4-Methyl-N-Morpholin, Harnstoff oder Dimethylsulfoxid zugesetzt (Saake et al. 2004; Fang et al. 1999b; Schröder et al. 2006; Gruppen et al. 1991; Ebringerova und Heinze 2000; Ebringerova et al. 2008). Nach der Extraktion werden die Xylane in Alkohol (meist Methanol oder Ethanol) gefällt. Je nach Alkohol und Mischungsverhältnis können unterschiedliche Ausbeuten und Reinheitsgrade erreicht werden (Schröder et al. 2006; Puls und Saake 2010; Fang et al. 1999b; Puls et al. 2006). Durch eine anschließende Wäsche mit Lösungsmitteln können Verunreinigungen wie Salzurückstände der Extraktionsmittel aus den Xylanen entfernt werden (Puls et al. 2006).

Ein Beispiel einer alkalischen Extraktion von Xylanen aus Haferspelzen ist in Abbildung 13 dargestellt. Zur Gewinnung von Haferkörnern werden die Spelzen vom Korn getrennt. Die Oberfläche der Haferspelzen wird in einer mechanischen Vorbehandlung aufgeraut, um die Zugänglichkeit für die Lauge zu erhöhen. Das Aufrauen der Haferspelzen kann mittels Riffelwalzen nach einem von Kahlke et al. (2006) patentierten Verfahren erfolgen. Als Beispiel zur Isolierung von Xylanen aus Haferspelzen wird im Folgenden ein von Schröder et al. (2006) patentiertes Verfahren beschrieben. Die Extraktion (60 min) erfolgt bei diesem Verfahren mit 5 %iger Natronlauge bei einer Stoffdichte von 10 % und einer Temperatur von 90 °C. Die Fällung der Xylane aus dem Extrakt erfolgt in einem Methanol-Wasser-Gemisch (45:55). Mittels dieses Verfahrens können Ausbeuten von 35-40 % erreicht werden. Eine Erhöhung des Methanolgehaltes erhöht zwar die Ausbeute, der Gehalt an Ligninverunreinigungen nimmt jedoch ebenfalls stark zu. Mit nachgeschalteten Waschschrritten mit Methanol:Wasser 60:40 werden weitere Ligninverunreinigungen und Salzreste der Natronlauge entfernt. Mit dem von Schröder et al. beschriebenen Verfahren ist es möglich, Xylane mit einer Molmasse von 30.000 g/mol, einem geringen Arabinosegehalt von 8-10 mol% und einem geringen Gehalt von MeGlcA von 2 mol% zu extrahieren (Puls et al. 2006).



Abbildung 13 Prozessschritte zur alkalischen Extraktion von Xylanen aus Haferspelzen

2.4 Chemische Reaktionen bei der Weiterverarbeitung von Xylose und Xylanen

Im Folgenden werden die wesentlichen chemischen Reaktionen beschrieben, die bei der industriellen Gewinnung von Furfural beziehungsweise Xylit aus xylanhaltigen Rohstoffen genutzt werden. Obwohl die Derivatisierung im industriellen Maßstab von Xylanen beziehungsweise Xylooligomeren aktuell nur zur Erzeugung von sulfonierten Xylooligomeren dient, sollen im Folgenden auch weitere mögliche Derivatisierungsreaktionen der Xylane beschrieben werden, da mittels der Derivatisierung das zukünftige Anwendungspotential der Xylane wesentlich erweitert werden kann.

2.4.1 Herstellung von Furfural

Die Furfuralproduktion basiert auf der Hydrolyse der polymeren Xylane (vgl. Kap 2.2.1). Abbildung 14 zeigt, wie nach der Spaltung des Xylans die monomeren

Xylosebausteine im sauren Medium bei hohen Temperaturen durch Dehydrierung weiter zum gewünschten Endprodukt Furfural umgesetzt werden.

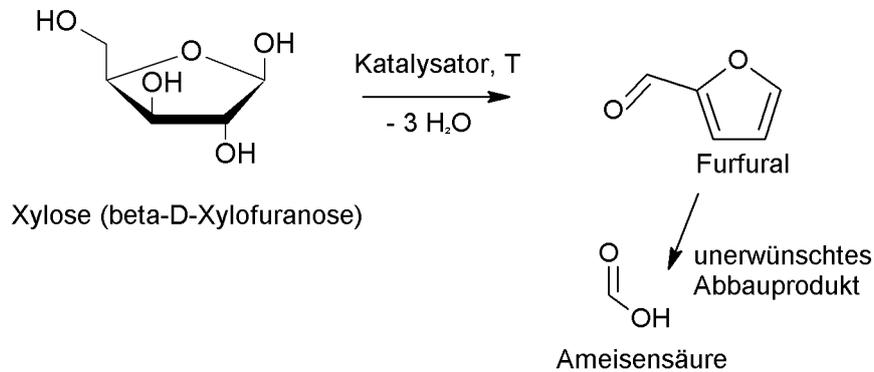


Abbildung 14 Dehydrierung von Xylose zu Furfural

Sind die Hydrolysebedingungen zu scharf, das heißt wird das Rohmaterial mit zu hoher Säurekonzentration beziehungsweise bei zu hoher Temperatur aufgeschlossen, können die Furfurale durch Oxidation weiter zu Ameisensäure umgesetzt werden. Zusätzliche Furfuralverluste können durch Kondensationsreaktionen des sehr reaktiven Furfurals mit Lignin beziehungsweise Ligninabbauprodukten auftreten (Fergus und Goring 1970; Jakobsons et al. 1995).

Gängige Verfahren zur Furfuralherstellung sind in Tabelle 10 aufgeführt. Danach kann die Umsetzung xylanhaltiger Rohstoffe zu Furfural durch Autohydrolyse (das heißt durch Essigsäure nach Abspaltung der Acetylseitengruppen), Mineralsäuren wie H₂SO₄ und HCl oder durch Einsatz ionischer Flüssigkeiten erfolgen. Des Weiteren kann die Produktion von Furfural in Ein- und Zwei-Phasen-Verfahren unterteilt werden. Im Ein-Phasen-Verfahren wird das Xylan in einer wässrigen Phase extrahiert, hydrolysiert und direkt zu Furfural dehydriert. Das Zwei-Phasen-Verfahren besteht aus einer wässrigen Phase und einer Phase mit einem organischen Lösungsmittel. Als organisches Lösungsmittel findet zum Beispiel Methylisobutylketon (MIBK) Anwendung (Liu et al. 2013). Das in der wässrigen Phase entstandene Furfural kann beim Zwei-Phasen-Verfahren in die organische Phase übergehen, wodurch die Weiterreaktion zu unerwünschten Nebenprodukten, wie zum Beispiel: Ameisensäure, verhindert wird. Dadurch können mit dem Zwei-Phasen-Verfahren höhere Ausbeuten von circa 70 % (bezogen auf Xylan im

Rohstoff) erzielt werden, während die Furfuralausbeute beim Ein-Phasen-Verfahren nur bei circa 40 % liegt (Sánchez et al. 2013; Liu et al. 2013).

Autohydrolyseprozesse, bei denen keine Zugabe von Säuren erfolgt, benötigen eine relativ lange Reaktionszeit. Beispielsweise wird für die Autohydrolyse von Vorhydrolysaten aus einem Vorhydrolyse-Kraftaufschluss bei einer Aufschlusstemperatur von 170°C eine optimale Aufschlussdauer von 100 min benötigt. Die erzielte Furfuralausbeute liegt dann bei 38 % (Liu et al. 2013). Durch Erhöhung der Aufschlusstemperatur kann die Aufschlusszeit reduziert werden, jedoch kommt es dabei zu weiteren Reaktionen des Furfurals, so dass die Furfuralausbeuten abnehmen. Nach Garcia-Dominguez et al. (2013) lag die Furfuralausbeute nach 60 minütiger Autohydrolyse von Eukalyptusholz bei 220°C nur noch bei 26 %.

Durch den Einsatz eines Säure-Katalysators und einer zusätzlichen Mikrowellenbehandlung kann die Aufschlussdauer im Vergleich zur reinen Autohydrolyse erheblich verkürzt werden. Die Reaktionsdauer bei Umsetzung von Maiskolben zu Furfural kann so durch Zugabe von 2 % HCl im Mikrowellenaufschluss auf 5 min abgesenkt werden. Bei einer Aufschlusstemperatur von 180 °C kann dabei eine Furfuralausbeute von 37 % (bezogen auf das Ausgangsxytan) erreicht werden (Sánchez et al. 2013).

Die Umsetzung von Xylose, Xylan oder lignifizierter Biomasse zu Furfural kann auch durch Zugabe von ionischen Flüssigkeiten (ionic liquid, IL) katalysiert werden. Zhang et al. (2013) untersuchten mögliche Furfuralausbeuten nach IL- Hydrolyse (Butylmethylimidazoliumchlorid - [BMIM]Cl) für drei verschiedene Rohstoffe. Mittels eines 10 minütigen Mikrowellenaufschlusses bei 160°C liegen danach die Furfuralausbeuten in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial (Maiskolben, Kiefernholz, Gras) im Bereich zwischen 15 % - 27 % und somit stets unter den möglichen Furfuralausbeuten nach Autohydrolyse beziehungsweise Hydrolyse mit Mineralsäurezusatz (Tabelle 7).

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 7 Mögliche Verfahren zur Furfuralherstellung

Rohstoff	Verfahren	Phasen	Katalysator	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Ausbeute Furfural [% bezogen auf Xylan]
Vorhydrolysat ¹	Autohydrolyse	1	-	170	100	38
Vorhydrolysat ¹	Autohydrolyse	2 (MIBK)	-	170	100	70
Eukalyptus ²	Autohydrolyse	1	-	220	60	26
Maiskolben ³	Hydrolyse	1	HCl + Mikrowellen	180	5	37
Maiskolben ⁴	Hydrolyse in IL	1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ + Mikrowellen	160	10	15
Kiefernholz ⁴	Hydrolyse in IL	1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ + Mikrowellen	160	10	22
Gras ⁴	Hydrolyse in IL	1	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ + Mikrowellen	160	10	27

MIBK = Methylisobutylketon, IL = ionische Flüssigkeit; ¹(Liu et al. 2013); ²(Garcia-Dominguez et al. 2013); ³(Sánchez et al. 2013); ⁴(Zhang et al. 2013)

2.4.2 Herstellung von Xylit

Mögliche industrielle Rohstoffe für die Xylitproduktion sind, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, Einjahrespflanzen oder Laubholz-Sulfitablaugen aus der Chemiezellstoffproduktion. Vor der Umsetzung von Xylose zu Xylit müssen somit die Xylane, wie bereits bei der Furfuralproduktion beschrieben, durch Hydrolyse ebenfalls in ihre monomeren Xylosebausteine aufgespalten werden. Grundsätzlich ist dies mittels der gleichen Hydrolyseverfahren (Autohydrolyse, Mineralsäuren, IL) möglich, jedoch ist eine mildere Hydrolyse anzuwenden, da die Hydrolysereaktion eine möglichst hohe Xyloseausbeute erzielen soll und somit schon nach der Xylosetreisetzung abzurechnen ist.

In den Laubholz-Sulfitablaugen ist das Xylan bereits zu Xylose oder Xylonsäure abgebaut. Die Abtrennung von Xylose und Xylonsäure aus der Ablauge erfolgt über Kationenaustauschharze (Heikklä et al. 2002). Die großtechnische Umsetzung der Xylose zu Xylit erfolgt über eine katalytische Hydrierung unter hohem Druck (über 50 bar) mit einem Katalysator (traditionell Raney-Nickel-Feststoffkatalysator) bei 80–140°C (Parajo et al. 1998; Yadav et al. 2012; Heikklä et al. 2002). In der folgenden Abbildung 15 ist die Umsetzung von Xylose zu Xylit schematisch dargestellt.

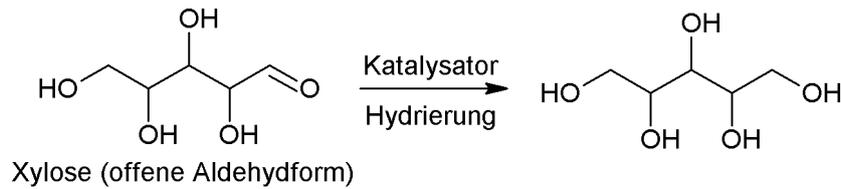


Abbildung 15 Chemische Umsetzung von Xylose zu Xylit

Die aktuellen katalytischen Umsetzungsverfahren sind mehrstufig und aufgrund der notwendigen Trennung der Xylose von anderen Hydrolyseabbauprodukten mittels teurer Kationenaustauschharze relativ kostenintensiv. Diese Reinigung ist anspruchsvoll und muss äußerst effektiv sein, da die bei der Umsetzungsreaktion eingesetzten Katalysatoren empfindlich gegenüber Verunreinigungen sind.

Eine mögliche Alternative ist es, Xylit biotechnologisch herzustellen, wobei die Fermentierung mit Hefen ein mögliches Verfahren darstellt. Mittlerweile wurden Hefestämme (*Debaryomyces hansenii*) gezüchtet, die Xylosebausteine im Hydrolysat von Maiskolben erfolgreich zu Xylit umsetzen können (Rivas et al. 2006; Parajo et al. 1998; Ping et al. 2013, Apajalahti et al. 1999). Biotechnologische Verfahren weisen den Vorteil auf, dass Xylit mit einer hohen Reinheit mittels kostengünstiger Verfahren hergestellt werden kann. Mit einem biotechnologischen Verfahren (Autohydrolyse und Nachhydrolyse mit 0,5 % Schwefelsäure, Neutralisierung und Fermentierung mit *D. hansenii*) zur Herstellung von Xylit konnte ein 99 % reines Xylit aus Maiskolben gewonnen werden (Rivas et al. 2006). Aktuell werden diese biotechnologischen Verfahren jedoch noch nicht im industriellen Maßstab eingesetzt.

2.4.3 Derivatisierung von Xylanen

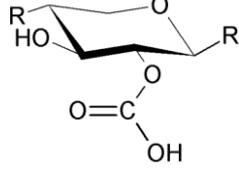
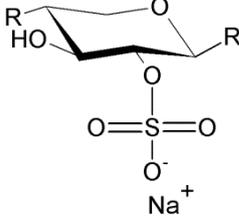
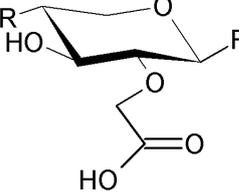
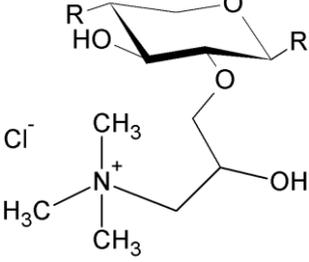
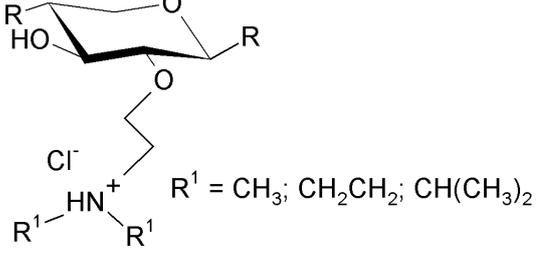
Durch die Derivatisierung der Xylane ist es möglich, die Eigenschaften der Xylane zu verändern. Je nach Substituent und Anzahl der Substituenten können Xylane mit unterschiedlichen Eigenschaften synthetisiert und somit die möglichen Anwendungsfelder der Xylane erheblich erweitert werden. Die Derivatisierung erfolgt ähnlich wie bei Cellulose oder Stärke meist an den Hydroxylgruppen. Diese können zu Estern, Ethern und kationischen Verbindungen umgesetzt werden (Heinze et al. 2004). Je nachdem wie viele Hydroxylgruppen während der Derivatisierung umgesetzt werden, ergeben sich verschiedene durchschnittliche Substitutionsgrade (DS). Im Unterschied zu Cellulose oder Stärke besteht das Xylangrundgerüst jedoch

aus Anhydroxyloseeinheiten die zwei Hydroxylgruppen aufweisen, welche derivatisiert werden können. Die meisten Seitengruppen der verschiedenen Xylane weisen ebenfalls freie Hydroxylgruppen auf, die ebenfalls während der Derivatisierung umgesetzt werden können. Die Umsetzung aller Hydroxylgruppen fließt in die Berechnung des DS ein. Aufgrund der maximal zwei freien Hydroxylgruppen am Xylangrundgerüst liegt der DS in der Regel unter 2. Bei einer Umsetzung mit Substituenten die selbst freie Hydroxylgruppen aufweisen, können höhere Werte erreicht werden. Bei diesen Reaktionen bei denen die Substituenten selbst mit umgesetzt werden können wird der molare Substitutionsgrad (MS) berechnet. Beispiele hierfür sind Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan und Carboxymethylxylan. Ähnlich wie Cellulose sind Xylane nur in wenigen ausgewählten Lösungsmitteln löslich. Daher findet die Derivatisierung häufig in einer Suspension statt, in der die Xylane anfangs nicht gelöst, sondern als Agglomerate vorliegen. Diese Art der Umsetzung wird als heterogen bezeichnet. Eine Möglichkeit der heterogenen Xylanumsetzung basiert auf der Suspension in Alkoholen (Ethanol, Propanol oder Toluol/Ethanol) oder Dimethoxyethan (DME). Erst im zweiten Schritt erfolgt hierbei die Aktivierung beziehungsweise Lösung der Anhydroxyloseketten mit Natronlauge und die anschließende Umsetzung der zugänglichen OH-Gruppen mit dem Derivatisierungsmittel. Somit sind über die gesamte Reaktionsdauer nicht alle Hydroxylgruppen gleich zugänglich, so dass die Verteilung der Substituenten entlang der Kette nicht gleichmäßig erfolgt (Schwikal et al. 2006; Petzold-Welcke et al. 2014; Petzold et al. 2006; Schwikal 2007). Im Gegensatz zur heterogenen Umsetzung liegt das Xylan bei der homogenen Umsetzung bereits vor Zugabe des Derivatisierungsmittels vollständig in Natronlauge gelöst vor, so dass alle Hydroxylgruppen über die gesamte Reaktionszeit für das Derivatisierungsmittel gleich gut zugänglich sind. Daher ist bei der homogenen Xylanderivatisierung eine gleichmäßigere Verteilung der Substituenten wahrscheinlicher, als bei der heterogenen Xylanderivatisierung (Petzold-Welcke et al. 2014; Schwikal 2007).

Eine Übersicht der wichtigsten Xylanderivate wird in Tabelle 8 gegeben. Die chemischen Umsetzungen werden im Folgenden kurz erläutert.

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 8 Übersicht über verschiedene Xylanderivate

Bezeichnung	Gruppe	Ausschnitt des Moleküls
Xylanacetat	Ester	
Sulfonierte Xylooligomere	Ester	
Carboxymethylxylan	Ether	
Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan	Kationische Xylane	
Dialkylammoniummethylxylane	Kationische Xylane	

Xylanacetat

Die Acetylierung von Xylanen kann homogen erfolgen, indem das Xylan erst in einer Dimethylacetamid/Lithiumchlorid-Mischung gelöst wird und im weiteren Reaktionsverlauf mit Essigsäureanhydrid und Dimethylaminopyridin als Katalysator umgesetzt wird (Sun et al. 1999; Fang et al. 1999a). Nach dieser Acetylierungsmethode kann nach einer Reaktionszeit von 60 h bei 85 °C für

Weizenxylylan ein DS von 1,5 erreicht werden (Sun et al. 1999). Die Xylanacetats kann zum Beispiel in 90 %igem Ethanol gefällt werden.

Xylane können auch mit längerkettigen Carbonsäuresubstituenten verestert werden. Umsetzungen erfolgten beispielsweise von Heinze et al. (2004) mit Buttersäure (C4), Oktansäure (C8), Decansäure (C10) und Stearinsäure (C18). Die Länge der Carbonsäuresubstituenten beeinflusst maßgeblich die Löslichkeit und die Eigenschaften der Xylanderivate. Je länger und hydrophober die Substituenten, umso hydrophober und „kunststoffähnlicher“ werden die Derivate.

Sulfonierte Xylooligomere

Sulfonierte Xylooligomere sind aktuell die einzigen industriell produzierten Xylanderivate (Daus et al. 2011; Vega et al. 2012). Für die Umsetzung wird das Xylan im ersten Schritt in einem Gemisch aus Dimethylformamid/Lithiumchlorid (10:1) gelöst und anschließend das im Xylan noch enthaltene Wasser über Destillation (120 °C) abgetrennt. Im Alkalischen wird dann das Xylan durch Zugabe eines SO₃-Pyridin Komplexes für 2 h bei 30 °C funktionalisiert. Die Fällung der sulfonierten Xylooligomere und eine erste Wäsche erfolgen in Methanol. Danach werden die sulfonierten Xylooligomere in deionisiertem Wasser gelöst und mittels einer Dialysemembran von Rückständen befreit (Daus et al. 2011).

Carboxymethylxylylan

Carboxymethylxylylan (CMX) wird über die Williamson'sche Ethersynthese hergestellt, die mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Reaktionszeiten durchgeführt werden kann (Ren et al. 2008; Petzold et al. 2006; Vega et al. 2012; Saghir et al. 2008; Salam et al. 2011). Die Umsetzung zu CMX erfolgt mittels Zugabe von Natriummonochloracetat. Je nach Syntheseverfahren und verwendetem Alkohol (Ethanol, Propanol, Ethanol/Toluol) können unterschiedliche Substituentenverteilungen und MS-Werte eingestellt werden (Petzold et al. 2006; Schwikal 2007).

Hydroxypropyltrimethylammoniumxylane

Die Darstellung von kationischen Xylanen kann über eine alkalisch katalysierte Epoxidaddition mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) erfolgen, wobei grundsätzlich mit zunehmender EPTA-Einsatzmenge höhere MS-Werte erreicht werden. Die Synthese der kationischer Xylane kann sowohl heterogen als auch homogen erfolgen. Bei einer heterogenen Umsetzung wird das Xylan zuerst in Dimethoxyethan oder Alkohol suspendiert und anschließend mit einer geringen NaOH-Menge (4 %) aktiviert. Die Funktionalisierung erfolgt dann mit (EPTA). Dabei lagert sich das Propyltrimethylammoniumion unter Umlagerung der Epoxidstruktur sowie unter Abspaltung von Chlor an die Hydroxylgruppe des Xylans an (Abbildung 16).

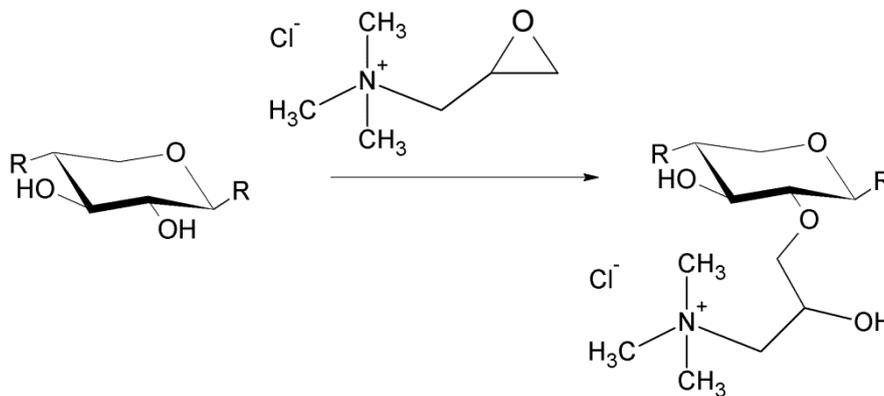


Abbildung 16 Reaktionsschema der Darstellung von Hydroxypropyltrimethylammoniumxylan

Dabei ist der maximal erreichbare MS-Wert der Xylane abhängig vom verwendeten Suspensionsmedium. Grundsätzlich steigt der maximal mögliche MS-Wert bei der Verwendung von längererkettigen Lösungsmitteln an. Beispielsweise nimmt der maximal erreichbare MS-Wert für die folgende Lösungsmittelreihe kontinuierlich zu und ist somit bei Verwendung von Dimethoxyethan am höchsten (Schwikal 2007):

Methanol < Ethanol < Isopropanol < Dimethoxyethan

Die homogene Umsetzung erfolgt mittels Lösen vom Xylan in erhitztem Wasser und anschließender Zugabe eines Suspensionsmediums aus NaOH und Dimethylether (DME) und des Derivatisierungsmittels EPTA. Die optimale NaOH-Konzentration für die homogene Umsetzung liegt zwischen 4 und 6 %. Bei einer geringeren NaOH-Konzentration ist das Xylan nicht genügend aktiviert, und ein geringerer Anteil an OH-Gruppen steht dem EPTA zum Anlagern zur Verfügung. Bei einer höheren

NaOH-Konzentration wird das EPTA hydrolysiert und die Ausbeute sinkt, da Anteile vom EPTA zerstört werden. Bei gleicher EPTA-Einsatzmenge können mittels homogener Umsetzung höhere MS-Werte erzielt werden als bei einer heterogenen Umsetzung (Schwikal et al. 2006; Schwikal 2007; Petzold-Welcke et al. 2014).

Dialkylammoniummethylxylane

Zur Synthese weiterer kationischer Xylane können 2-Chlor-N,N-dimethyl-ethyl-, 2-Chlor-N,N-diethylethyl- oder 2-Chlor-N,N-diisopropylethylaminhydrochlorid verwendet werden und so unterschiedliche Substituenten an das Xylan gebunden werden. In Abhängigkeit vom Substituent und dem MS-Wert besitzen diese Xylanderivate eine unterschiedliche Löslichkeit. Diisopropylammoniummethylxylane mit einem niedrigen MS von 0,51 weisen erst bei pH-Werten zwischen 11 und 12 eine begrenzte Löslichkeit auf, während Diisopropylammoniummethylxylane mit einem MS von 1,5 bereits bei einem pH-Wert von 8 eine hohe Löslichkeit zeigen (Schwikal und Heinze 2007).

2.5 Verwendung der Xylane

Xylanderivate finden bereits im Bereich der Lebensmittel (Xylit), Medizin (sulfonierte Xylooligomere) und Kunststoffherstellung (Furfural) Anwendung. Jedoch werden im Vergleich zu den großen Mengen an Xylanen, die in der Natur und in Reststoffen von industriellen Prozessen vorkommen, nur wenige Xylanderivate industriell für die Produktion hochwertiger Produkte genutzt. Ein Grund dafür ist die heterogene Struktur der Xylane sowie die geringe Verfügbarkeit geeigneter und preiswerter Xylane im Industriemaßstab. Mittels neuartiger Verfahren, wie der alkalischen Xylanextraktion aus Einjahrespflanzen, könnten der Industrie jedoch preiswerte polymere Xylane in ausreichender Quantität und Qualität zur Verfügung gestellt werden. Dadurch kann die großtechnische Umsetzung der aktuell noch in der Entwicklungsphase befindlichen polymeren Xylananwendungen für die Industrie attraktiver werden. Im Folgenden werden sowohl industrielle als auch neuartige Anwendungsbeispiele für die Xylanverwertung vorgestellt.

2.5.1 Industrielle Produkte auf Xylanbasis

Bei der industriellen Umsetzung der Xylane zu Xylit, Furfural oder sulfonierte Xylooligomeren ist der Erhalt der polymeren Struktur nicht erforderlich. Daher wird das Xylan meist direkt zu Xylose hydrolysiert. Nur im Bereich der Backwarenadditive werden Xylane bereits in polymerer Form eingesetzt.

Xylit

Xylit (auch Xylitol genannt) ist ein Süßungsmittel mit gleicher Süßkraft wie Saccharose und einem kühlenden Geschmack. Xylit besitzt im Vergleich zur Saccharose nur die Hälfte an Kalorien und wirkt zudem weniger kariös. Daher ist es ein beliebtes Süßungsmittel in Zahnpasta, Kaugummi oder Produkten für Diabetiker (Baltes und Matissek 2001; Deutschmann und Dekker 2012). Xylit ist auf dem Markt bereits etabliert und ist in einigen zahnfreundlichen Produkten die alleinige Süßkomponente.

Furfural

Furfural ist eine bedeutende Plattformchemikalie für die Produktion von pharmazeutischen und agrochemischen Produkten sowie von Furanharzen. Furanharze sind synthetisch hergestellte Harze, die durch eine lineare

Polymerisation von Furfurylalkohol gebildet werden. Furfurylalkohol wird über eine Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen aus Furfural erzeugt. Furanharze sind lineare Harze, die dreidimensional verknüpft werden können und dadurch duroplastische Netzwerke bilden können. Die dunkelbraunen bis schwarzen Harze werden aufgrund ihrer hohen Hitzebeständigkeit als Kunststoffe für Spezialanwendungen eingesetzt. Zudem dient Furfural als Lösungsmittel in der Erdölraffination (Sánchez et al. 2013; Yang et al. 2013). Eine schematische Darstellung zur Herstellung von Furanharzen aus Furfural ist in Abbildung 17 zu sehen.

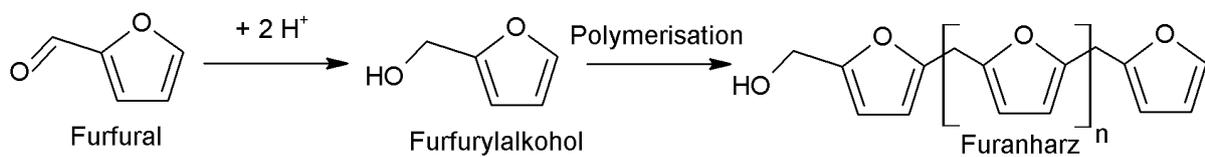


Abbildung 17 Schematische Darstellung der Herstellung von Furanharzen aus Furfural

Backhilfsmittel und Ballaststoff

In der Lebensmittelindustrie werden Xylane als Backhilfsmittel bei der Brotherstellung eingesetzt, da sie einen positiven Einfluss auf die physikalischen Teigeigenschaften, die Brottextur sowie die Qualität der Backprodukte haben (Izydorczyk und Biliaderis 1995; Ebringerova et al. 2005; Vinx und Delcour 1996; Saeed et al. 2011). Eine zusätzliche Zugabe von Xylan zum Teig kann zudem das Brotvolumen erhöhen, da die entstehenden Gase während des Backvorgangs vom Xylan zurückgehalten werden und sich somit das Teigvolumen erhöht (Saeed et al. 2011). Die Wirkung des Xylans auf die Brotqualität hängt sowohl von der Einsatzmenge, der Molmasse und der Seitenkettenstruktur der Xylane als auch von der Teigherstellung und der Mehltypen ab. Das heißt, dass die Brotqualität maßgeblich von dem Zusammenspiel aus Stärke, Protein und Xylan im Teig bestimmt wird (Biliaderis et al. 1995; Saeed et al. 2011; Delcour et al. 1998). Beispielsweise stabilisiert Xylan während des Knetens und des Erhitzens aufgeschäumte Proteinstrukturen im Teig (Saeed et al. 2011). Zusätzlich erhöhen Xylane das Wasserhaltevermögen von Brot (Sedlmeyer 2011; Revanappa und Salimath 2010; Izydorczyk und Biliaderis 1995).

Generell zählen Xylane aus ernährungswissenschaftlicher Sicht zu den Ballaststoffen. Dies sind Bestandteile in Nahrungsmitteln, die nicht oder nur teilweise

vom menschlichen Organismus abgebaut werden können. Dies trifft auf viele Pflanzenfasern und ihre Gerüstsubstanzen (Cellulose, Hemicellulosen, Pektine und Lignin) zu. Ballaststoffe werden in der westlichen Welt in großen Mengen über Backwaren aus Weizen aufgenommen. Der am häufigsten vorkommende Ballaststoff im Weizenmehl ist Xylan (Gebruers et al. 2008).

Die Ballaststoffe wirken sich durch ihre gute Quell- und Gleitfähigkeit regulierend und stabilisierend auf die Peristaltik aus und erhöhen die Resorption der übrigen Nährstoffe (Matissek et al. 2014). Des Weiteren soll ein hoher Ballaststoffgehalt in Lebensmitteln das Risiko verringern, an Darmkrebs oder Hämorrhiden zu erkranken. Zudem binden Ballaststoffe kanzerogene Substanzen und entfernen diese rasch aus dem Körper (Gebruers et al. 2008; AACC 2001).

Sulfonierte Xylooligomere

Eine industrielle Bedeutung haben die sulfonierten Xylooligomere. Sie wirken antiviral und verhindern die Koagulation von Blut. Die partielle Thromboplastinzeit, eine medizinische Einheit zur Messung der Blutgerinnungszeit, kann durch Zugabe von sulfonierten Xylooligomeren mit einem DS von 1,79 von 41,8 auf 74,2 Sekunden verlängert werden.

Zudem haben sulfonierten Xylooligomere mit einem $DS \geq 1,7$ im Laborversuch eine antivirale Wirkung gezeigt (Petzold-Welcke et al. 2014; Daus et al. 2011). Daher wird gegenwärtig auch die immunstabilisierende sowie entzündungshemmende Wirkstoffentwicklung auf Basis von sulfonierten Xylooligomeren erforscht.

2.5.2 Neuartige Anwendungen

Im Gegensatz zu den industriell eingesetzten Isolierverfahren ermöglichen neuartige Verfahren, insbesondere bei der Verwendung von Einjahrespflanzen als Rohstoffquelle, Xylane mit einer relativ hohen Molmasse (20.000-40.000 g/mol) zu gewinnen. Diese Xylane wurden im Forschungsbereich für zahlreiche polymere Anwendungen erfolgreich erprobt, wie zum Beispiel beim Einsatz als Papieradditiv, als Folie für den Verpackungsbereich, als Hydrogel und pH-aktives Gel im medizinischen Bereich. Im Folgenden wird auf den aktuellen Entwicklungsstand dieser Produkte eingegangen.

Medizinische Anwendungen

Neben den sulfonierten Xylooligomeren wurden auch verschiedene Xylane für medizinische Anwendungsmöglichkeiten erforscht. Dabei konnte unter anderem gezeigt werden, dass einige Xylane eine positive Wirkung auf das menschliche Immunsystem haben. Beispielsweise zeigen aus dem Sonnenhut (*Echinacea purpurea*) extrahierte AGX eine immunstabilisierende und entzündungshemmende Wirkung und GX aus japanischem Buchenholz sollen sogar das Wachstum von Tumoren durch eine indirekte Stimulation des Immunsystems hemmen (Ebringerova und Hromadkova 1999). Auch kationische Xylane (*Hydroxypropyltrimethylammoniumxylane*) zeigen bereits ab einem MS von 0,4 eine antibakterielle Wirkung gegen *Mycobacterium vaccae* sowie ab einem MS von 0,6 gegen *Staphylococcus aureus* (Petzold-Welcke et al. 2014).

Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit von Xylanderivaten ist die Herstellung von sogenannten „intelligenten“ Gelen. Durch Derivatisierung von Xylanen zu Dialkylammoniummethylxylanen kann deren Löslichkeitsverhalten pH-Wert abhängig eingestellt werden. Mittels solcher „intelligenten“ Gele können beispielsweise Tablettenkapseln hergestellt werden, die in ihrem Inneren medizinische Wirkstoffe enthalten. Wegen des pH-Wert abhängigen Löslichkeitsverhaltens der Gele lösen sich die Kapseln in definierten pH-Bereichen auf, wodurch deren Wirkstoff erst beim Erreichen bestimmter Körperregionen freigesetzt wird (Schwikal und Heinze 2007).

Aufgrund ihrer quellenden Eigenschaften können Xylane auch als Hydrogele eingesetzt werden. Hydrogele zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein Vielfaches ihres Eigengewichts an Wasser aufnehmen können. Damit diese Materialeigenschaften erreicht werden können, werden wasserunlösliche Polymere durch ein chemisches Quervernetzen oder ein physikalisches ineinander Verschlaufen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft (Römpf 2006). Eine Methode, mit der die Wasserabsorption der Xylane zusätzlich gesteigert werden kann, ist die kovalente Verbindung der einzelnen Xylanketten durch Umsetzung mit Quervernetzern. Ein Quervernetzer ist beispielsweise Diallyldardiamid, welches aus veresterten Zuckersäuren mit Allylamin hergestellt wird. Durch eine Quervernetzung von Xylan mit Diallyldardiamid können Hydrogele erzeugt werden, die das 350 fache des Eigengewichts an Wasser aufnehmen können (Pohjanlehto et al. 2011).

Mögliche Anwendungen von Hydrogelen im medizinischen Bereich sind weiche Kontaktlinsen oder Körperimplantate, die trotz hoher Flüssigkeitsgehalte eine hohe Stabilität und Luftdurchlässigkeit aufweisen müssen.

Papieradditiv zur Festigkeitserhöhung

Bei der Papierzellstoffproduktion wird darauf geachtet, den Xylananteil im Zellstoff möglichst hoch zu belassen, da so die verbliebenen Xylane die Zellstoffausbeute sowie die Papierfestigkeiten verbessern. Darüber hinaus kann die Papierfestigkeit bei der Papierherstellung durch eine nachträgliche Xylanzugabe zum Zellstoff zusätzlich gesteigert werden. Schonberg et al. (2001) konnten den Tensile-Index eines Nadelholzkraftzellstoffes durch die Zugabe von 8 %w/w Birkenxylan von 60 auf 71 Nm/g erhöhen. Auch bei einem Eukalyptuskraftzellstoff, der bereits einen sehr hohen Xylangehalt aufwies, konnte der Tensile-Index durch Zugabe von 8 %w/w Birkenxylan um weitere 10 % und der Burst-Index um 20 % gesteigert werden (Han et al. 2012). Die Festigkeitserhöhung durch Xylanzugabe wird zu einem Großteil auf deren Brückenwirkung zwischen den Zellstofffasern zurückgeführt.

Problematisch bei der nachträglichen Zugabe von unbehandeltem Xylan ist jedoch, dass nur ein geringer Teil des zugegebenen Xylans im Zellstoff verbleibt. Bei Versuchen von Han et al. (2012) wurden nur 15 % der eingesetzten Xylane im Zellstoff gebunden. Die geringe Retention kann auf eine Abstoßung aufgrund gleicher Ladungszustände von Xylan und Zellstoff zurückgeführt werden. Zellstofffasern sind anionisch geladen, da während des Holzaufschlusses und in einigen Bleichstufen Carboxylgruppen gebildet werden (Potthast et al. 2003; Schleicher und Lang 1994). Xylane haben ebenfalls eine anionische Ladung, die je nach Anzahl der 4-O-Methylglucuronsäuresubstituenten unterschiedlich hoch sein kann. Eukalyptusxylane besitzen beispielsweise eine hohe anionische Ladung, da sie im Vergleich zu anderen Xylanen einen relativ hohen Anteil von circa 10 w/w % MeGlcA-Seitengruppen aufweisen (Kabel et al. 2006). Der direkte Vergleich bei der Zugabe von Birkenxylanen mit einem geringen und einem hohen Gehalt an MeGlcA hat gezeigt, dass bei Zugabe des hochsubstituierten Birkenxylans deutlich schlechtere Retentionswerte erhalten werden (Silva et al. 2011). Somit findet aufgrund der anionischen Ladung der Zellstofffasern sowie der anionischen

Ladungen der Xylane eine ionische Abstoßung statt, die eine Absorption des Xylans am Zellstoff verringert (Schwikal et al. 2011).

Eine Verbesserung der Xylanretention auf Zellstofffasern kann über das Einbringen von kationischen Gruppen in das Xylan erreicht werden. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung der kationischen Xylane mit den anionischen Zellstoffen können höhere Retentionen erreicht werden (Schwikal et al. 2011; Köhnke et al. 2008; Deutsche et al. 2014). Durch die Zugabe von kationischem Birkenxylan mit einem MS von 0,1 zu Laubholzkraftzellstoff konnten Schwikal et al. (2011) den Tensile- und den Burst-Index bis zu 60 % steigern, während die Festigkeitswerte nach Zugabe der underivatisierten Birkenxylane um circa 20 % geringer waren.

Neben der Erhöhung der Trockenfestigkeit kann durch die Zugabe von kationischem Xylan auch die Nassfestigkeit verbessert werden. Beispielsweise konnte die Nassfestigkeit eines Kraftzellstoffes durch die Zugabe von 3 w/w% kationischem Birkenxylan um bis zu 30 % gesteigert werden (Kataja-aho et al. 2012).

Anwendungen für Beschichtungen und Folien

Aus Xylanen können Filme beziehungsweise Folien erzeugt werden, die als Lebensmittelverpackungen genutzt werden können. Wesentliche Eigenschaften von Folien im Bereich der Lebensmittelverpackungen sind: keine Sauerstoffdurchlässigkeit, Wasserresistenz, Flexibilität sowie Festigkeit und Resistenz gegen Mikroorganismen. Eine geringe Sauerstoffpermeabilität der Verpackungsfolien ist essenziell, um eine Oxidation der Lebensmittel zu verhindern und somit ihre Haltbarkeit zu verlängern. Xylane bilden grundsätzlich eine gute Sauerstoffbarriere, besitzen jedoch keine hohe Feuchtebeständigkeit (Mikkonen und Tenkanen 2012). In Tabelle 9 ist die Sauerstoffpermeabilität für verschiedene Xylanfolien aufgeführt. Eine sehr geringe Sauerstoffpermeabilität von nur 0,12 cm³ mm/m² d kPa (bei RH 50) erreichten Folien aus Fichten-Arabinoglucuronoxylanen (Escalante et al. 2012). Da die Sauerstoffpermeabilität mit zunehmender Luftfeuchtigkeit abnimmt, liegen die Sauerstoffpermeabilitäten der Xylanfolien, die bei RH 0 % gemessen wurden, mit 6,7 beziehungsweise 15 cm³ mm/m² d kPa wesentlich höher.

2 Allgemeiner Teil

Tabelle 9 Sauerstoffpermeabilität verschiedener Xylanfilme

Xylan	Herkunft	Zusatzstoffe	Sauerstoffpermeabilität [(cm ³ mm)/(m ² d kPa)]
Glucuronoxylan ¹	Pappelholz	35% Sorbitol	0,21 (RH 50%)
Arabinoglucuronoxylan ²	Fichtenholz	-	0,12 (RH 50%)
Arabinoxylan ³	Gerstenhülsen	-	0,16 (RH 50%)
Arabinoxylan ⁴	Haferspelzen	9% Glycerol	3 (RH 50-75%)
Arabinoxylan ⁴	Haferspelzen	-	6,7 (RH 0%)
Glucuronoxylan ⁵	Birkenkraftzellstoff	Hydroxyalkyliert & 5% Zitronensäure	15 (RH 0%)

RH = relative Luftfeuchtigkeit; ¹Grondahl et al. 2004; ²Escalante et al. 2012; ³Hoije et al. 2008; ⁴Mikkonen und Tenkanen 2012; ⁵Laine et al. 2013

Verschiedene Methoden zur Herstellung von Xylanfilmen und -beschichtungen wurden von Gatenholm et al. 2008 mit der Firma Xylophane patentiert. In diesem Patent, aber auch in vielen weiteren Untersuchungen werden die Xylane zusammen mit Weichmachern wie Xylit, Glycerol oder Sorbitol verarbeitet, um die Elastizität der Xylanfolien zu erhöhen (Escalante et al. 2012; Gatenholm et al. 2008; Hansen et al. 2012; Laine et al. 2013). Die Zugabe der Weichmacher erhöht einerseits die Elastizität, andererseits werden durch eine Weichmacherzugabe die Festigkeiten der Folien verringert. Daher muss das Verhältnis zwischen Xylan und Weichmacher stets auf die speziellen Produkthanforderungen abgestimmt werden (Escalante et al. 2012; Gatenholm et al. 2008). Durch die Zugabe von nanofibrillierter Cellulose kann die Elastizität der Xylanfilme ebenfalls erhöht werden. Dabei wurde zudem ein positiver Effekt auf die Folienfestigkeiten beobachtet (Stevanic et al. 2012). Auch die Seitenkettenstruktur der Xylane beeinflusst die Filmeigenschaften. Zum Beispiel verbessert ein hoher Arabinosegehalt die Elastizität und Wasseraufnahme der Xylanfilme, führt jedoch auch zu einer höheren Sauerstoffdurchlässigkeit (Sternemalm et al. 2008; Heikkinen et al. 2013).

Mittels der Derivatisierung der Xylane können deren Eigenschaften für die Anwendung im Lebensmittelverpackungsbereich weiter verbessert werden. Beispielsweise können durch eine Veresterung der Xylane mit Carbonsäuren

hydrophobe Eigenschaften erreicht werden, so dass aus diesen Xylanderivaten beispielsweise hydrophobe Xylanfolien mit thermoplastischen Eigenschaften erzeugt werden können (Heinze et al. 2004). Die Derivatisierung der Xylane führt jedoch stets zu einer schlechteren biologische Abbaubarkeit der Xylanfolien. Da die biologische Abbaubarkeit jedoch eines der Hauptargumente für die Verwendung von Xylanfolien ist, muss der Einsatz von derivatisierten Xylanen im Folienbereich kritisch bewertet werden (Mikkonen und Tenkanen 2012).

2.6 Additive in der Papierherstellung

Im praktischen Teil dieser Arbeit wurden Prüfpapiere unter Zugabe von Xylanen und Xylanderivaten hergestellt und untersucht. Im Folgenden wird daher kurz auf die industriell verwendeten Additive bei Papierherstellung eingegangen.

Grundsätzlich werden bei der Papierherstellung drei Hauptbestandteile verwendet: Fasern, Füllstoffe und Additive. Die Gesamtmenge der weltweiten Papier- und Pappenproduktion lag 2011 bei 399 Millionen Tonnen (VDP 2013). In Deutschland betrug 2012 die Produktion von Papier und Pappe 22,6 Millionen Tonnen. In Abbildung 18 ist die prozentuale Verteilung der Rohstoffe für die deutsche Papierproduktion 2012 dargestellt. Als Fasermaterial werden Zellstoff, Holzstoff und Recyclingfasern bezeichnet. Die verschiedenen Fasermaterialien beeinflussen die Papierfestigkeiten, aber auch optische Eigenschaften wie Opazität oder Weißgrad. Das Fasermaterial macht mit 85 % den größten Anteil bei der Papier- und Pappenproduktion aus. Der Anteil der Zusatzstoffe (Füllstoffe und Additive) betrug 15 %.

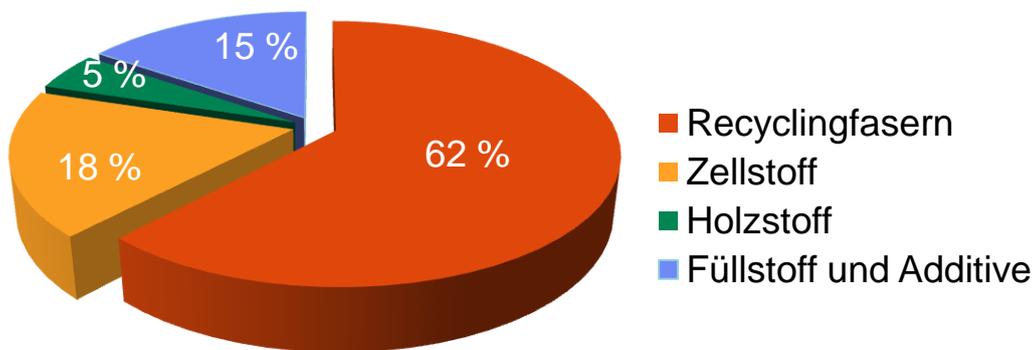


Abbildung 18 Verteilung der Ausgangsprodukte für die Papierherstellung in Deutschland 2012 (VDP 2013)

Die Zusatzstoffe bei der Papierherstellung werden in Füllstoffe und Additive unterteilt. Füllstoffe sind anorganische Substanzen, wie zum Beispiel Calciumcarbonat, Kaolin oder Titandioxid. Kostengünstige Füllstoffe wie Calciumcarbonat dienen primär dazu, Fasern einzusparen, um dadurch die Rohstoffkosten zu senken. Der Einsatz von Füllstoffen verbessert zudem die optischen Papiereigenschaften wie Weißgrad (Weißheit des Papiers) und Opazität (Lichtundurchlässigkeit). Hochpreisige Füllstoffe, wie Titandioxid, brechen das Licht stärker als günstigere Füllstoffe und erhöhen

daher Weißgrad und Opazität im größeren Maße. Titandioxid wird aufgrund dessen nicht nur als Füllstoff, sondern auch als Weißpigment bezeichnet. Generell werden die Papierfestigkeiten durch den Einsatz von Füllstoffen reduziert, da die Füllstoffe die Kontaktflächen zwischen den Fasern verringern.

Neben den Füllstoffen werden bei der Papierherstellung Additive eingesetzt. Papieradditive sind Substanzen, die zum Papier zugegeben werden, um eine Verbesserung der Papiereigenschaften zu erreichen oder um den Produktionsprozess zu verbessern beziehungsweise Störungen zu vermeiden. Unterschieden werden Additive, die auf der Oberfläche aufgetragen werden und Additive, die zur Papiermasse gegeben werden. Einen Hauptanteil der Masseadditive nehmen die Additive zur Hydrophobierung ein, die als Leimungsadditive bezeichnet werden. Des Weiteren werden Festigkeitsadditive eingesetzt, welche die Nass- oder Trockenfestigkeit der Papiere erhöhen. Der Einsatz von Retentionsmitteln erhöht die Papierausbeute, da die Retentionshilfsmittel verhindern, dass Faserbruchstücke und Füllstoffe bei der Papierproduktion aus dem Papier entfernt werden. Für durchgefärbte Papiere werden farbige Pigmente in der Masse eingesetzt. Diese in der Masse eingesetzten Additivarten werden ebenfalls im Strich und in der Oberflächenleimung eingesetzt, jedoch werden meist nicht die gleichen Produkte verwendet. Beispielsweise werden in der Masse anders modifizierte Stärken eingesetzt als im Strich oder bei der Oberflächenleimung. Beim Auftrag des Strichs und der Oberflächenleimung ist die Viskosität der Streichlösung von großer Bedeutung. Daher darf die Molmasse der Stärke nicht zu hoch oder zu niedrig sein. Beim Einsatz in der Masse können hingegen höhere Molmassen verwendet werden. Neben den Additiven, die in der Masse oder auf der Oberfläche von Papier eingesetzt werden, gewährleisten Additive zur Prozessoptimierung (zum Beispiel: Reinigungsmittel und Entschäumer) eine längere Maschinenlaufzeit, da sie unter anderem ein Zusetzen des Papiersiebes verhindern. Viele Papieradditive besitzen kationische Gruppen, damit sie sich mit den anionischen Fasern verbinden können. In den Bereichen, in denen kationische Additive (insbesondere Trockenfestigkeits- und Retentionshilfsmittel) eingesetzt werden, ist es eventuell möglich zukünftig auch kationische Xylane einzusetzen. Im Folgenden werden die wichtigsten Papieradditive detaillierter aufgeführt, um einen Überblick über deren Verwendung in der Papierindustrie zu geben.

2.6.1 Fixier- und Retentionsmittel

Fixiermittel dienen vorwiegend zum Binden von anionischen Störstoffen. Die anionischen Störstoffe (wie Stickies und Pitch) werden über kationische Aminogruppen der Fixiermittel an die Fasern gebunden und verbleiben im produzierten Papier. Die Fixierung der Störstoffe soll deren Ablagerung an der Papiermaschine verhindern, um so Produktionsprobleme durch Verstopfung der Papiermaschinendüsen oder der Papiersiebmaschen zu verhindern. Die Fixiermittel benötigen eine hohe Ladungsdichte auf geringem Raum, damit die Störstoffe direkt an die Faser gebunden werden und sich keine größeren Agglomerate aus kationischem Fixiermittel und Störstoffen bilden, welche die optische Papierqualität beeinträchtigen könnten. Eingesetzt werden pH abhängige und pH unabhängige Fixiermittel. Polyethylenimin (PEI) und Polyvinylamin (PVAm) sind pH abhängige Fixiermittel, die bei niedrigen pH-Werten eine höhere wirksame Ladung aufweisen. Als pH unabhängige Fixiermittel werden quaternäre Ammoniumverbindungen wie Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und Dimethyldiallylpolymer (Poly-DADMAC) eingesetzt, deren Wirksamkeit unabhängig vom pH-Wert ist (Gruber 2011; Holik 2006).

Retentionshilfsmittel werden bei der Papierherstellung eingesetzt, um anorganische Füllstoffe und kleine Faserbruchstücke (Füllstoffe) im Papier zurückzuhalten. Zur Herstellung von Papier wird eine stark wässrige Stoffsuspension aus Fasern, Füllstoffen und Additiven mit einer Stoffdichte unter 5 % über Siebe, Pressen und eine Trockenpartie entwässert. Bei der Entwässerung über das Papiermaschinensieb können die Papierbestandteile ins Siebwasser gelangen und so die Ausbeute an erzeugtem Papier verringern. In Abbildung 19 sind schematisch die Größenrelationen einiger Papierbestandteile und einer Siebmasche dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Papieradditive eine geringere Größe als die Maschenweite vom Papiersieb besitzen und daher ins Abwasser gelangen können. Des Weiteren ist es möglich, dass Faserbruchstücke, die ab einer Faserlänge $\leq 150 \mu\text{m}$ als Feinstoffe bezeichnet werden, durch das Papiersieb entweichen.



Abbildung 19 Schematische Darstellung der Größenverhältnisse verschiedener Papierbestandteile (verändert nach Gruber 2011)

Die Retention der kleinen Partikel (Füllstoffe und Feinstoffe) wird von nahezu allen Verfahrensparametern im Nassbereich der Papiermaschine beeinflusst. Der Faserrohstoff, der Anteil an Feinstoff und der Salzgehalt beeinflussen dabei die Retention maßgeblich. Besondere Bedeutung haben zudem das Flächengewicht und die Dicke des zu produzierenden Papiers. Bei Papieren mit hohem Faseranteil und größeren Dicken wird beispielsweise rein physikalisch eine größere Menge an Füllstoff im Papier zurückgehalten als bei Papieren mit geringer Dicke und geringem Faseranteil.

Die Retention wird in den meisten Fällen durch die Zugabe von hochmolekularen wasserlöslichen Polymeren erreicht, die eine Brücke zwischen Additiv und Faser bilden. Als polymere Retentionshilfsmittel werden Produkte auf synthetischer Basis, aber auch funktionalisierte Biopolymere eingesetzt. Bei den synthetischen Produkten handelt es sich hauptsächlich um kationisch geladene, hochmolekulare, unverzweigte Polymere. Die Ladung der Polymere darf nicht zu hoch sein, damit die Molekülketten nicht flächig auf der Faseroberfläche absorbieren, sondern Teile des Retentionsmittels frei beweglich bleiben, um weitere Verbindungen einzugehen. Neben den kationischen Retentionsmitteln werden auch anionische Polymere eingesetzt. Die leicht anionischen Polymere erhöhen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern. Des Weiteren werden in speziellen Fällen Retentionssysteme aus kationischen und anionischen Retentionshilfsmitteln angewandt. Dies erfolgt beispielsweise bei Systemen, bei denen die Fasersuspensionen bereits kationisch überladen sind. Als synthetische Retentionsmittel werden häufig die gleichen Additive eingesetzt, die auch als

Fixiermittel (PEI und PVAm) genutzt werden. Zusätzlich finden Polyamidamin (PAmA) sowie kationisches und anionisches Polyacrylamid (PAAM) Anwendung (Gruber 2011; Holik 2006; Antunes et al. 2008; Hubbe et al. 2009). Die funktionalisierten Biopolymere, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, sind kationische Stärke und kationisches Guar (Kuutti et al. 2011; Nystrom und Rosenholm 2005). Neben einfachen Systemen werden auch duale Retentionssysteme verwendet, in denen PEI und PAAM gemeinsam eingesetzt werden. Weitere duale Retentionssysteme sind Mischungen aus organischen Polymeren (beispielsweise PAAM) und anorganischen Verbindungen (beispielsweise Bentonit) (Holik 2006).

Die Verbesserung der Retention bei der Faservliesbildung hat folgende positive Effekte auf die Papierherstellung:

- Eine hohe Füllstoffretention sorgt für eine hohe Papieropazität, wodurch der Füllstoffeinsatz minimiert wird und somit auch die Herstellungskosten sinken.
- Eine hohe Retention verringert die Abwasserbelastung an organischen und anorganischen Komponenten und verringert somit auch die Kosten für die Abwasseraufbereitung (Zakrajsek und Golob 2009; Maurer 2009).
- Eine hohe Retention verhindert das Verstopfen des Papiermaschinensiebs, wodurch maximale Entwässerungsgeschwindigkeiten und somit maximale Produktionsgeschwindigkeiten ermöglicht werden (Hubbe et al. 2009).
- Eine hohe Feinstoffretention sorgt für eine gleichmäßige Faservliesbildung, wodurch gute Papierfestigkeiten ermöglicht werden.

Einen besonders wirtschaftlichen Einfluss hat die Füllstoffretention bei der Dekorpapierherstellung, bei der bis zu 40 % Titandioxid eingesetzt werden (Gesenhues 2011). 2014 war der Titandioxidpreis (3688 USD/t) viermal so hoch wie der Zellstoffpreis (908 USD/t). Somit ist eine optimale Retention des Titandioxids bei dieser Art der Dekorpapierherstellung von fundamentaler Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (Teräs 2014; MetalPrices.com 2014).

Retentionsmechanismen

Die Füllstoffretention wird neben dem mechanischen Zurückhalten im Faservlies wesentlich durch die polaren Wechselwirkungen von Faser, Retentionsmittel und Füllstoff beeinflusst. Der Verbund dieser drei Komponenten wird als Flockenbildung bezeichnet (Hubbe et al. 2009). In Abhängigkeit vom eingesetzten Retentionshilfsmittel können nach Hubble et al. drei unterschiedliche Mechanismen der Flockenbildung unterschieden werden. Die in Abbildung 20 A dargestellte Mosaikflockung erfolgt beim Einsatz von hochgeladenen kationischen Retentionshilfsmitteln mit einer geringeren Molmasse. Dabei legen sich die Polymere in kleinen Bereichen flächig auf die Faser und den Füllstoff. Durch die hohen kationischen Ladungen der Retentionshilfsmittelmoleküle stoßen sich diese untereinander ab, so dass sie sich gleichmäßig über die anionische Faser und den Füllstoff verteilen. Es entstehen lokale kationische Bereiche, an die sich anionisch geladene Bereiche von Faser oder Füllstoff anlagern (Gruber 2011). Neben den Verbindungen von Faser und Füllstoff können bei der Mosaikflockung mittels der kationischen Ladungspunkte auf den Fasern auch Bindungen zu den Carboxylgruppen der Fasern entstehen und somit die Fasern auch untereinander besser verbunden werden.

Abbildung 20 B zeigt den Ladungsausgleich, der bei der Zugabe von kationischen Substanzen, die die negative Oberflächenladung der Füllstoffe und Fasern neutralisieren, erfolgt. Dabei werden die Abstoßungskräfte aufgrund gleicher anionischer Ladungen verringert. Dies führt zu einer Erhöhung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Papierkomponenten. Durch die engeren Verbindungen unter den Fasern werden die Füllstoffe vermehrt im Faservlies zurückgehalten, und die Retention wird erhöht. Mit einem reinen Ladungsausgleich können jedoch nicht so hohe Retentionen erreicht werden wie beim Einsatz von hochpolymeren Retentionshilfsmitteln (Hubbe et al. 2009). Der Effekt der Brückenbildung tritt beim Einsatz von Retentionsmitteln mit hohen Molmassen (M_w bis zu $5 \cdot 10^6$) auf (Abbildung 20 C). Die dabei eingesetzten polymeren Additive besitzen nur eine mittlere kationische Ladung und absorbieren daher nicht flächig auf den Fasern oder Füllstoffen. Die freien Schlaufen der Polymere ermöglichen mehrfache Bindungen zu anderen Füllstoffen oder Fasern.

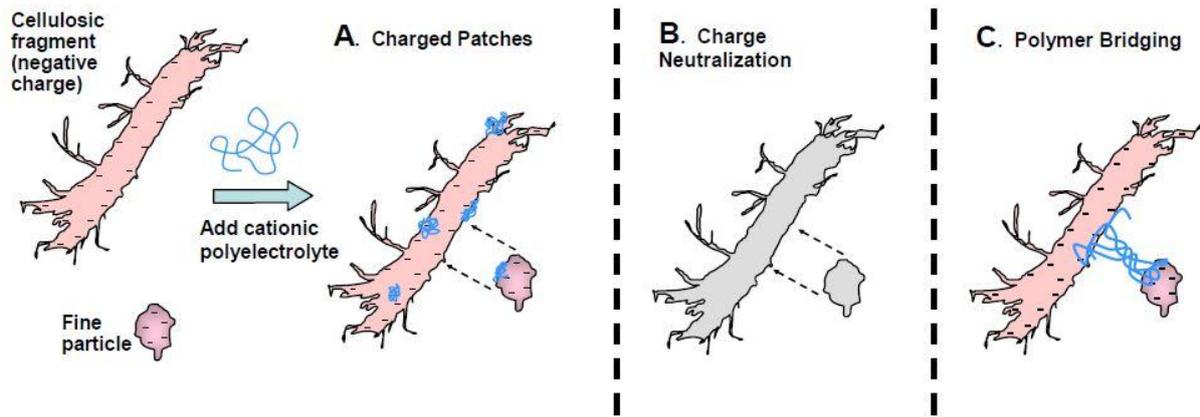


Abbildung 20 Mechanismen der Flockenbildung in Abhängigkeit vom eingesetzten Retentionsmittel: A Mosaikflockung, B Ladungsausgleich, C Brückenbildung (Hubbe et al. 2009)

2.6.2 Trockenfestmittel

Die Festigkeit von Papieren wird maßgeblich durch die Anzahl an Wasserstoffbrücken beeinflusst, aber auch Van-der-Waals-Kräfte und ionische Wechselwirkungen haben einen Einfluss auf die Festigkeiten. Die Papierfestigkeit wird zudem durch die Einzelfaserfestigkeiten und den Anteil an Füllstoffen bestimmt. Häufig recycelte Fasern sind beispielsweise stärker abgebaut als Primärfasern und besitzen daher eine geringere Einzelfaserfestigkeit. Mittels einer Zellstoffmahlung kann die Papierfestigkeit bis zu einem gewissen Grad gesteigert werden. Dies ist jedoch nur mit relativ intaktem Fasermaterial möglich. Durch die Füllstoffzugabe wird automatisch eine Verringerung der Bindungsfläche zwischen den Fasern hervorgerufen. Die Füllstoffe lagern sich zwischen den Fasern an und verhindern das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern. Dieser Effekt ist schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

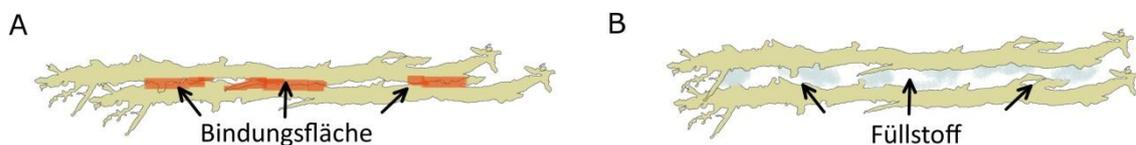


Abbildung 21 Verringerung der Bindungsfläche zwischen Fasern im Papier durch Füllstoffzugabe. A ohne Füllstoff; B mit Füllstoff (verändert nach Gruber 2011)

Neben einer Mahlung von Fasern kann die Festigkeit von Papieren durch die Zugabe von Trockenfestigkeitsmitteln erhöht werden. Als Trockenfestigkeitsmittel werden Biopolymere und synthetische Polymere eingesetzt. Als Biopolymer wird

hauptsächlich Stärke eingesetzt, aber auch Mannane aus Guar und Carboxymethylcellulose werden als Trockenfestigkeitsadditive eingesetzt. Von den 2004 weltweit produzierten 49,5 Millionen Tonnen Stärke wurden 5,5 Millionen Tonnen für die Produktion von Pappe und Papier genutzt (Holik 2006). Stärke wird auf unterschiedliche Weise auf das Papier aufgebracht. Industriell wird der größte Teil der Stärke über Leimpresen auf das Papier aufgetragen. Stärke wird jedoch ebenfalls in der Masse eingesetzt. In Abbildung 22 ist dargestellt, welche verschiedenen Stärkeapplikationen in der Papierindustrie Anwendung finden.

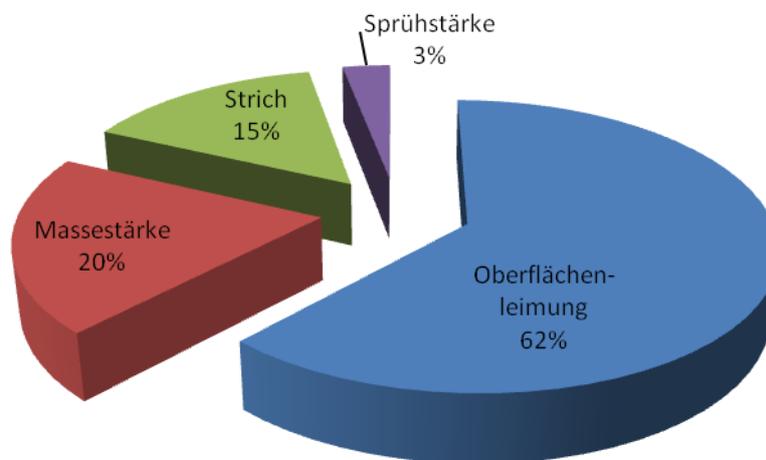


Abbildung 22 Anteiliger Einsatz von Stärke bei der weltweiten Papier- und Pappenherstellung 2004 (Holik 2006)

Zur Anpassung an das jeweilige Produktionsverfahren wird die Stärke modifiziert. Die Modifizierung kann dem Abbau der Stärke dienen, um die Viskosität der Streichlösungen herabzusetzen. Dadurch kann mehr Stärke auf das Papier aufgetragen werden, oder die Maschinengeschwindigkeit kann erhöht werden. Der Stärkeabbau erfolgt oxidativ, enzymatisch oder über saure Hydrolyse.

Eine weitere Modifizierungsmöglichkeit erfolgt über die Derivatisierung der Stärke. Kationische Gruppen erhöhen die Absorption der Stärke an den anionischen Fasergruppen und steigern so die Verbindungen zwischen den Fasern und dadurch die Papierfestigkeit.

Die Festigkeitserhöhung beim Einsatz von underivatisierten Stärken wird auf eine Erhöhung der Anzahl an Wasserstoffbrücken zwischen Stärke und Cellulose zurückgeführt. Zudem entsteht eine große Festigkeitserhöhung durch den

sogenannten Schwimmhauteffekt, der bei der Trocknung zur Stärkeablagerung an Kreuzungspunkten von Fasern führt. Die Stärkeablagerung verklebt die Kreuzungspunkte, so dass die Fasern stärker verbunden werden. Diese zusätzlichen Bindungen verstärken das Faservlies, und die Papierfestigkeiten erhöhen sich (Gruber 2011). Der Schwimmhauteffekt ist schematisch in Abbildung 23 dargestellt.

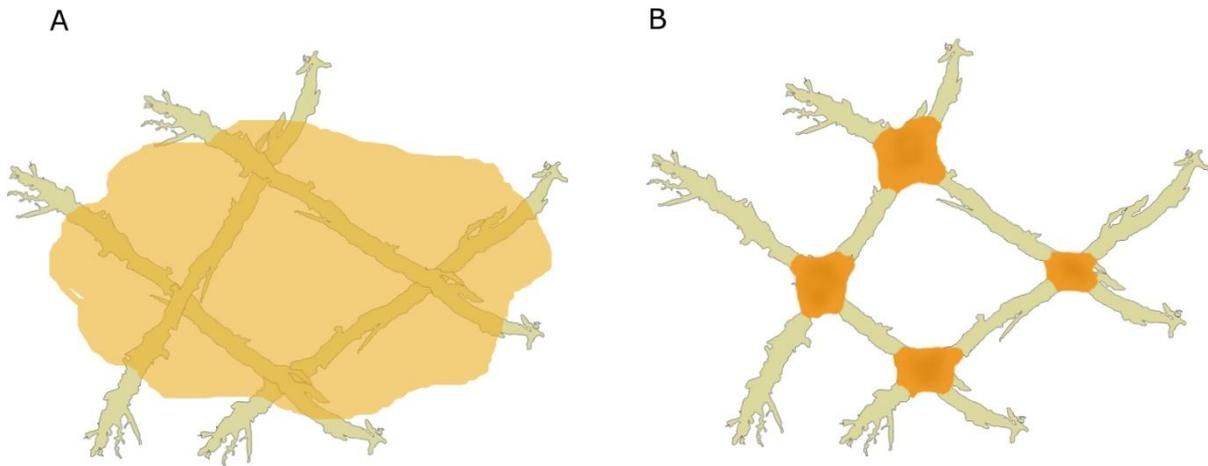


Abbildung 23 Schwimmhauteffekt an Kreuzungspunkten von Fasern. A Festigkeitsadditiv in Lösung; B nach Entfernung des Wassers bilden sich Additivablagerungen an den Faserkreuzungspunkten (verändert nach Gruber 2011)

Für spezielle Papieranwendungen werden auch synthetische Trockenfestmittel wie Polyacrylamide, Polyamine, Polyvinylamine, Polyimine und Polyvinylalkohole eingesetzt. Diese Produkte weisen je nach Funktionalisierungsgrad auch eine Flockungs- und Retentionswirkung auf. Die Bindungen, die beim Einsatz von Polyacrylamid entstehen, sind stabiler als die Wasserstoffbrücken zwischen den Kohlenhydraten (Stärke zu Cellulose beziehungsweise Hemicellulosen), so dass Polyacrylamid auch die Nassfestigkeit von Papieren erhöht. Polyvinylalkohole sind selbst hydrophob, daher wirken sie nicht nur festigkeitssteigernd, sondern auch hydrophobierend.

2.6.3 Nassfestmittel

Eine gewisse Nassfestigkeit ist für die Papierproduktion notwendig, damit das feuchte Faserfließ in der Papiermaschine während der Produktion nicht reißt. Zudem sind erhöhte Nassfestigkeiten zum Beispiel bei Dekorpapier notwendig, da diese bei

der Imprägnierung im feuchten Zustand mit Klebstoff weiterverarbeitet werden. Typische Papierprodukte, bei denen eine hohe Nassfestigkeit erforderlich ist, sind Küchenrollen, Servietten, Teebeutel, Filter und Geldscheine. Die Zugabe von underivatisierter Stärke erhöht nur die Anzahl der Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen, welche nicht feuchtigkeitsbeständig sind. Die N-H-O-Brücken zwischen Stickstoffverbindungen und den OH-Gruppen der Fasern sind etwas stabiler. Für eine „echte“ Nassfestigkeit müssen jedoch kovalente Bindungen im Papier ausgebildet werden. Um kovalente Verbindungen im Faserfließ zu ermöglichen, werden Additive eingesetzt, die im nassen Faservlies über ihre ionischen Gruppen Brücken zwischen den Fasern herstellen können. Bei der Trocknung der Papiere und der damit verbundenen Wasserentfernung bilden diese Additive kovalente Bindungen zu den OH-Gruppen der Cellulose aus. Die üblicherweise eingesetzten Nassfestmittel sind Polyamidoamin-Epichlorhydrin, Melamin-Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd. In Abhängigkeit von den eingesetzten Additiven entstehen unterschiedliche kovalente Bindungen. Beispielsweise werden beim Einsatz von Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Harzen Etherbindungen ausgebildet. Die Geschwindigkeit der Etherbildung ist maßgeblich vom pH-Wert in der Papiersuspension und von der Trocknungstemperatur und -dauer abhängig (Lindström et al. 2005). Eine zu geringe Trocknungsdauer erfordert das Nachreifen des Papiers, bis die maximale Nassfestigkeit erreicht ist. Je nach Trocknungsverfahren kann die Nachreife bis zu zwei Wochen betragen. In Abbildung 24 ist die Vernetzungsreaktion von Cellulose mit Polyamidoamin-Epichlorhydrin dargestellt. Typische Einsatzmengen liegen bei Tissueprodukten im Bereich zwischen 0,1 bis 4 % Polyamidoamin-Epichlorhydrin bezogen auf die Papiermasse (Holik 2006).

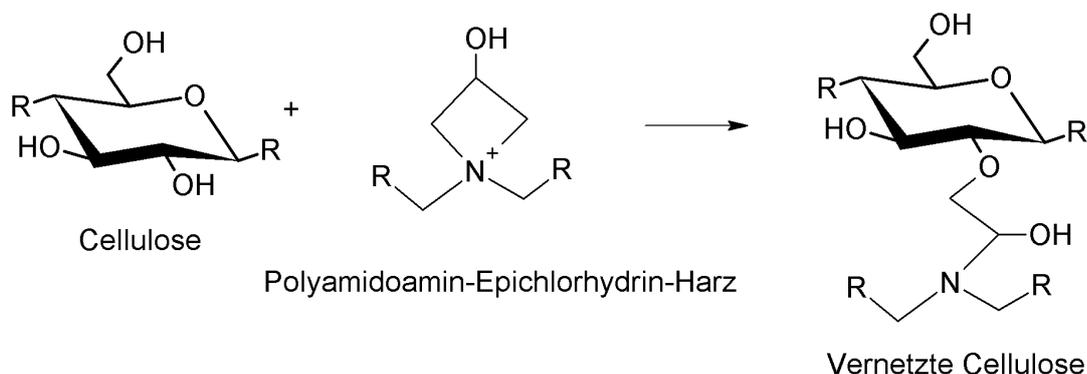


Abbildung 24 Vernetzungsreaktion von Cellulose mit dem Nassfestmittel Polyamidoamin-Epichlorhydrin (Gruber 2011)

2.6.4 Leimungsadditive

Leimungsadditive gehören zu den ältesten verwendeten Papieradditiven. Bei der Leimung wird durch Zugabe von Additiven das Papier hydrophobiert oder teilhydrophobiert, um seine Beschreib- und Bedruckbarkeit zu erhöhen. Der Großteil der weltweit produzierten Papiere wird heutzutage bedruckt. Leimungsadditive haben daher den größten Anteil auf dem Papieradditivmarkt. Die Hydrophobierung von Papier beeinflusst dessen Porosität und Benetzbarkeit mit wässrigen Flüssigkeiten wie Tinte und Druckfarben, die sonst großflächig verlaufen würden, ähnlich wie bei einem Löschpapier. Dennoch ist für einen Großteil der Papiersorten, wie zum Beispiel beim Büropapier oder Zeitungsdruckpapier, eine zu hohe Wasserabweisung negativ für die Bedruckbarkeit, da, je nach Drucktechnik, eine gewisse Absorption der Farbe notwendig ist. Die gemeinsame Zugabe von Leimungsadditiven und Nassfestmitteln zum Papier kann sich zudem gegenseitig positiv beeinflussen (Holik 2006; Gruber 2011).

Die traditionelle Leimung wird mit Naturharzen in Kombination mit Aluminiumsalzen durchgeführt. Naturharze bestehen hauptsächlich aus Harzsäuren, wie beispielsweise Abietinsäure (Abbildung 25), die aus einem hydrophoben und hydrophilen Teil bestehen. Den hydrophoben Teil stellen aliphatische Ringstrukturen dar, während die Carboxylgruppe der Harzsäuren hydrophil ist. Da die Zellstofffasern und die Harze über anionische Gruppen verfügen, können diese mit kationischen Additiven verbunden werden. Für die Verbindung werden Fixiermittel auf Aluminiumbasis verwendet (früher Alaun, heutzutage Aluminiumsulfat). Die Leimung mit Harzen findet im sauren Milieu statt, da das Aluminiumion nur bei einem sauren pH-Wert im Fixiermittel als positives Ion vorliegt. Bei einem pH-Wert von pH 2-4 hergestellte Papiere haben jedoch den Nachteil, dass sie nicht alterungsbeständig sind und die Säure langfristig das Papier schädigt. Besonders bei Papieren, bei denen eine Alterungsbeständigkeit gewünscht ist, wie bei wichtigen Dokumenten und Büchern, wird daher vermehrt Papier in einer neutralen Fahrweise hergestellt.

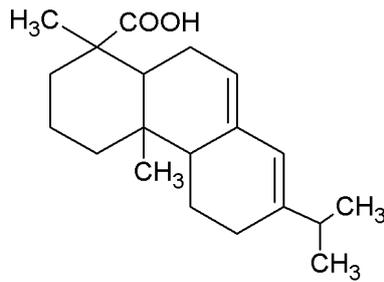


Abbildung 25 Abietinsäure

In der neutralen Leimung werden Alkylketendimer (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) mit langkettigen Fettsäuren als hydrophobierende Komponenten eingesetzt (Abbildung 26).

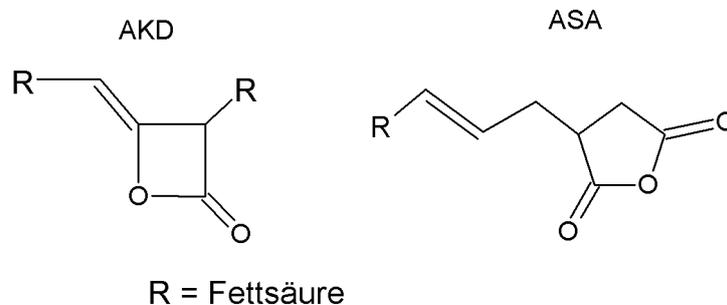


Abbildung 26 Alkylketendimere (AKD) und Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA)

AKD oder ASA sind hydrophobe Substanzen, die vor der Zugabe zur Papiermasse mit Wasser zu einer Emulsion verarbeitet werden müssen. Die Emulsionsherstellung unter Einsatz von ASA muss in der Papierfabrik erfolgen, da ein Teil des Produkts bei längerer Zeit in Wasser eine unerwünschte Verseifungsnebenreaktion eingeht und dadurch nicht mehr mit der Cellulose reagieren kann. Die Emulsion von AKD ist stabiler und kann bereits beim Additivhersteller zu einer Emulsion verarbeitet werden und als fertige Emulsion zur Papierfabrik geliefert werden. Jedoch ist AKD auch hochpreisiger als ASA, daher wird weiterhin auch ASA eingesetzt. Bei der neutralen Leimung von Papier sind im Gegensatz zur Harzleimung keine Fixiermittel notwendig, da diese Additive bei der Papierherstellung kovalente Esterbindungen mit den OH-Gruppen der Cellulose bilden. Die neutrale Leimung mit ASA ist in Abbildung 27 dargestellt.

2 Allgemeiner Teil

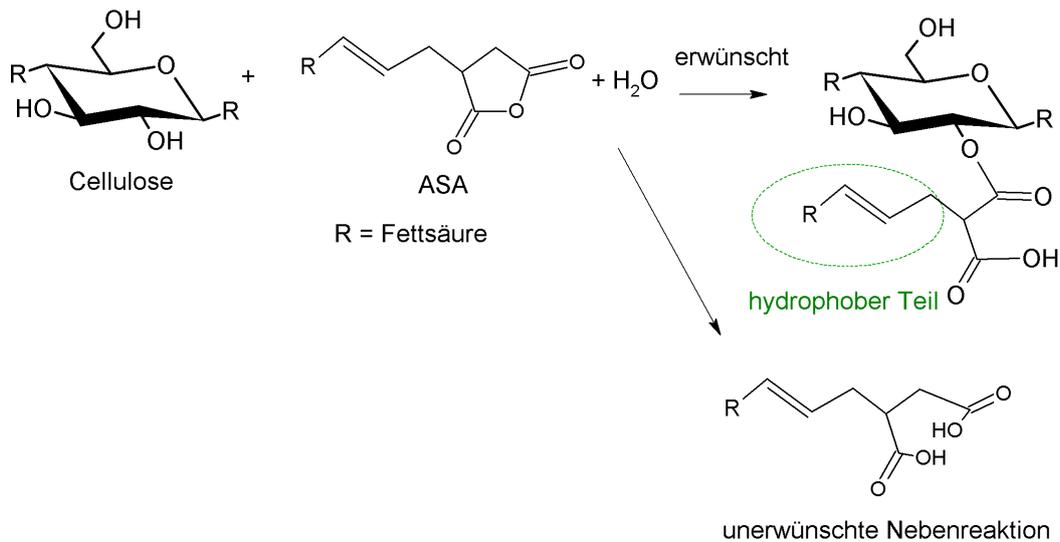


Abbildung 27 Neutrale Leimung durch Zugabe von Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) zu den Papierfasern (Holik 2006)

In geringeren Anteilen werden neben AKD und ASA auch Styrolacrylate (PSA - Polymeric Sizing Agents) als neutrale Leimungsmittel verwendet. Trotz der geringen Alterungsbeständigkeit wird noch über die Hälfte der Leimungen im Sauren mit Harzen durchgeführt (Holik 2006; Gruber 2011). Die Marktanteile der verwendeten Leimungsmittel sind in Abbildung 28 dargestellt.

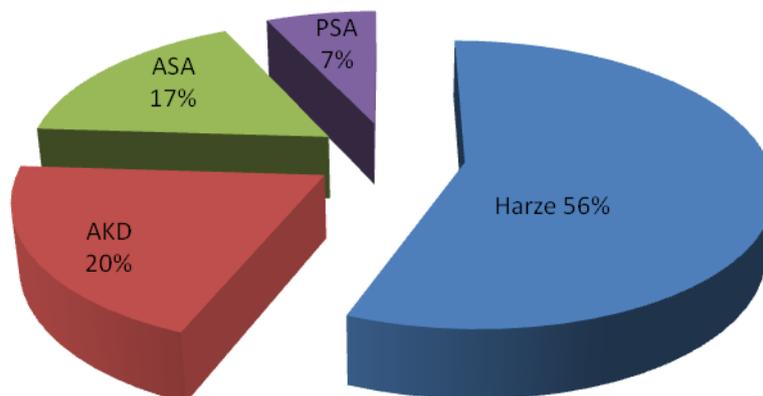


Abbildung 28 Marktanteile (2004) der weltweit eingesetzten Leimungsmittel: AKD = Alkylketendimer; ASA = Alkenyl Succinic Anhydride; PSA = Polymeric Sizing Agents – polymere Leimungsmittel (Holik 2006)

2.6.5 Farbe, Pigmente und optische Aufheller

Ein weiterer Bereich der Papieradditive sind Zusatzmittel, die die Papierfarbe verändern. Farbige Papiere werden in der Dekorindustrie für Laminatfußböden oder Möbelkaschierungen verwendet. Des Weiteren werden sie für Tapeten, Geldscheine, Verpackungsmaterial, Tissueprodukte oder Kunstpapiere verwendet. Die organischen Farben bestehen meist aus Azogruppen (siehe Abbildung 29) und aromatischen Strukturen die chromophor wirken.

Organische Farben können als Direktfarbstoffe mit kationischen oder anionischen Gruppen produziert werden. Mit Hilfe der ionischen Gruppen können die Farben direkt auf die Faseroberfläche aufziehen. Der anionische Direktfarbstoff Thiazolgelb besitzt beispielsweise zwei Sulfonsäuregruppen, die den Farbstoff wasserlöslich machen (Holik 2006). In Abbildung 29 ist die Struktur des Thiazolgelbs dargestellt. Die Direktfarbstoffe haben eine hohe Affinität, sich über Van-der-Waals-Kräfte an die Papierfasern anzulagern. Bei einem wiederholten Kontakt mit Wasser bluten Direktfarbstoffe jedoch schnell aus, da die Bindung an die Faser nicht wasserstabil ist. Zudem gelangt ein hoher Teil der Direktfarbstoffe bei der Papierproduktion ins Abwasser und muss nachträglich wieder entfernt werden.

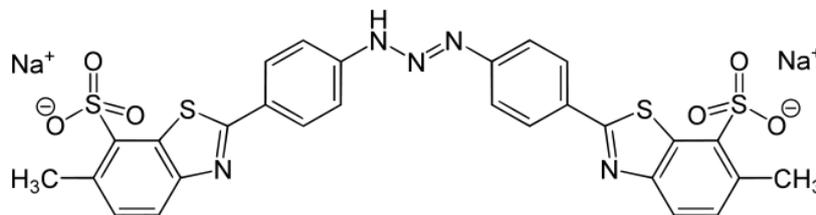


Abbildung 29 Direktfarbstoff Thiazolgelb (CAS Nr.: 1829-00-1)

Oft werden daher organische Farben in Verbindung mit Fixiermitteln wie Polyacrylamid eingesetzt. Durch die Fixierung der Farben über eine Bindung zwischen den kationischen Aminogruppen und den OH-Gruppen der Cellulose sind diese Farben im Papier nicht auswaschbar. Zudem können hohe Absorptionswerte (80-90 %) erreicht werden, so dass nur ein geringer Anteil der Farbe ins Abwasser übergeht. Ein typischer organischer Farbstoff für die Produktion von Dekorpapier ist in Abbildung 30 dargestellt.

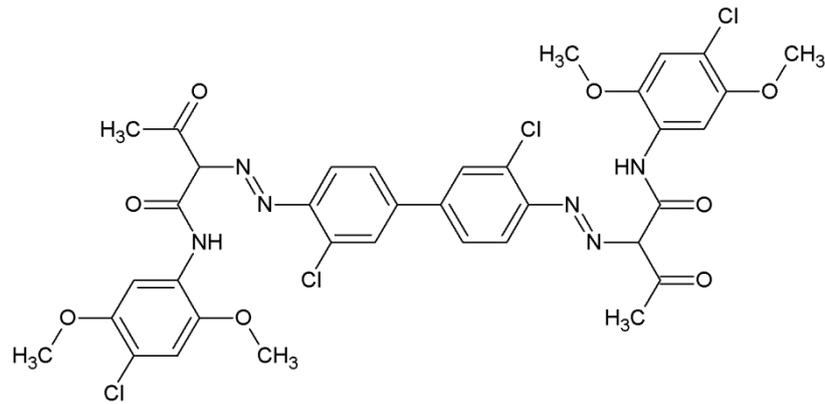


Abbildung 30 Azofarbstoff (Gelb Pigment 83 CAS Nr.:5567-15-7)

Anorganische Pigmente sind beispielsweise Eisenoxide mit roter bis brauner Farbe oder Weißpigmente wie Titandioxid, die in höherwertigen Papieren eingesetzt werden. Um den Weißgrad von Papier noch weiter zu steigern, können zusätzlich optische Aufheller eingesetzt werden. Bei ihnen handelt es sich meistens um Stilbenpolymere, die das UV-Licht im Wellenlängenbereich zwischen 300-400 nm absorbieren und blaues Licht mit Wellenlängen zwischen 400–450 nm abgeben. Mittels optischer Aufheller kann gelbstichiges Papier wieder weiß erscheinen.

3 Material und Methoden

3.1 Material

Haferspelzenxylan (OSX)

Die zur Extraktion verwendeten Haferspelzen wurden von der Firma Peter Kölln KGaA (Elmshorn/Deutschland) zur Verfügung gestellt. Die Vorbehandlung der Haferspelzen erfolgte nach einem patentierten Verfahren der Firma Peter Kölln KGaA (Kahlke et al. 2006), bei dem die Oberfläche der Haferspelzen mittels einer Riffelwalze aufgeraut und teilweise zerstört wird, um die Extraktion zu verbessern. Die Extraktion der Haferspelzen erfolgte mit 5 %-iger Natronlauge bei 90 °C für 120 min nach einem patentierten Verfahren der Firma Wolff Cellulosics GmbH & CO. KG (Walsrode/Deutschland) (Schröder et al. 2006). Nach der Extraktion wurde das Xylan durch Zugabe von Methanol aus dem Extrakt gefällt. Im Anschluss wurde das Xylan zweifach mit Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Eine detaillierte Beschreibung des Extraktionsverfahrens erfolgte bereits im Kapitel 2.3.

Weizenxylan (WX)

Das Weizenxylan (Batch-Nr.: 100419) wurde von der Firma Jäckering Mühlen- und Nährwerke GmbH (Hamm/Deutschland) zur Verfügung gestellt. Das Produkt wurde bei der Stärkeproduktion als Nebenprodukt direkt aus dem Prozesswasser gewonnen. Nachfolgend wurden die Weizenxylane über Zentrifugen vom Prozesswasser abgetrennt und durch die Zugabe von α -Amylase, Glucoamylase sowie Protease enzymatisch behandelt. Über eine dreifache Ultrafiltration mit einer Trenngrenze von 100.000 Dalton konnte somit die Xylanfraktion von den entstandenen niedermolekularen Verunreinigungen abgetrennt werden. Die Fällung des Xylans erfolgte in einem Semi-Batch-Verfahren in Ethanol. Nach dem Abzentrifugieren des Xylans wurde das Weizenxylan mit Ethanol gewaschen. Anschließend wurde das Xylan getrocknet und gemahlen. Eine genauere Darstellung des Verfahrens mit Prozessschema wurde bereits in Kapitel 2.3 *gegeben*.

Stärke

Von der Firma Cargill (Krefeld/Deutschland) wurden drei kationische Massestärken zur Verfügung gestellt: C*Bond HR 05946™ (Maisstärke; MS = 0.042-0.049; Brookfield-Viskosität einer 3 %-igen Lösung bei 50°C = 425 mPa.s), C*iBond™ 25955 (Weizenstärke; MS = 0.037-0.047; Viskosität nicht angegeben) und C*Bond™ HR 35845 (Kartoffelstärke; MS = 0.045; Brookfield-Viskosität einer 3 %-iger Lösung bei 50°C = 566 mPa.s).

Polyacrylamid

Das verwendete kationische Retentionshilfsmittel Polyacrylamid ist ein Produkt der Firma BASF (Ludwigshafen/Deutschland) mit dem Markennamen Percol® 3045.

Titandioxid

Das Titandioxid lag in der Kristallform Rutil vor und wurde von der Firma Ahlstrom GmbH (Osnabrück/Deutschland) zur Verfügung gestellt.

Zellstoff

Es wurde gebleichter Eukalyptus-Kraftzellstoff von der Firma Aracruz (São Paulo / Brasilien) verwendet. Der Zellstoff wurde mit einem Laborrefiner (Typ Sprout-Bauer, 12 Inch-Mahlscheiben, Model 7208-110, 30 kW, 1500 rpm) in fünf Mahldurchläufen bei 0,1 mm Scheibenabstand auf einen SR° von 25 gemahlen. Nach Mahlung wies der Zellstoff einen Weißgrad von 88 % ISO auf.

Des Weiteren wurden Altpapierfaserstoffe der Firma JASS (Rudolstadt/Deutschland) bei einigen Versuchen eingesetzt. Die Altpapierfasern wurden im Werk über einen Schlitzsortierer in zwei Fraktionen unterteilt (Altpapierfaserstoff I und Altpapierfaserstoff II). Beide Faserstoffe lagen in Suspensionen mit einer Stoffdichte von 12 % vor.

3.2 Methoden

Synthese der kationischen Xylane

Die Derivatisierung der Xylane wurde in Natronlauge durchgeführt, um die OH-Gruppen zu aktivieren. Das eingesetzte Reagenz für die Kationisierung war 2,3-Epoxytrimethylammoniumchlorid (EPTA). Die Kationisierung erfolgte unter Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen von EPTA pro Anhydroxyloseeinheit (AXE). Die Verhältnisse von EPTA:AXE lagen zwischen 0.075:1-3:1. Die Derivatisierung wurde am Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung, TITK (Rudolstadt, Deutschland), durchgeführt. Die detaillierten Synthesebedingungen sind bei Schwikal et al. (2011) zu finden.

Faserstoffhydrolyse

Die Faserstoffe wurden mittels einer zweistufigen Hydrolyse in ihre Monomerbausteine aufgespalten. Die Hydrolyse erfolgte mit 200 mg atro Probenmaterial. Die Vorhydrolyse erfolgte mit 2 ml 72 %iger H_2SO_4 bei 30 °C für 1h. Nach einer Stunde wurde die Hydrolyse durch Zugabe von 6 ml deionisiertem Wasser gestoppt. Danach wurde die Probe mit 50 ml deionisiertem Wasser in einen 100 ml Messkolben überführt und für 40 min bei 120 °C in einem Autoklaven bei 1,2 bar nachhydrolysiert. Nach der Hydrolyse wurde der Messkolben mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die hydrolysierte Probe wurde über eine G4-Glasfritte filtriert. Das Filtrat wurde für die Kohlenhydratanalyse verwendet und der säurefrei gewaschene Rückstand nach Trocknung gravimetrisch bestimmt.

Xylanhydrolyse

Für die Xylanhydrolyse wurden jeweils 100 mg (atro) in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 8 ml deionisiertem Wasser vermenget. Durch kurzes Aufkochen und einer Ultraschallbehandlung wurde die Probe suspendiert. Die Suspension wurde mit 2,04 ml 0,5 molarer H_2SO_4 versetzt und bei 120 °C und 1,2 bar für 40 min in einem Autoklaven hydrolysiert. Die hydrolysierte Probe wurde anschließend über eine G4-Glasfritte filtriert. Am Filtrat wurde die Kohlenhydratanalyse durchgeführt und der säurefrei gewaschene Rückstand nach Trocknung gravimetrisch erfasst.

Kohlenhydratanalyse

Die quantitative und qualitative Kohlenhydratanalyse der Xylane und Faserstoffe erfolgte mit einer Borat-Anionenaustauschchromatographie. Als Säule wurde eine handgepackte Säule (Omnifit Leersäule 7x11,5 mm) mit dem Anionenaustauscherharz MCI Gel CA08F (Mitsubishi Chemicals) verwendet. Die Trennung der Monomierzucker erfolgte mit dem folgenden Gradientenverlauf der beiden Eluenten (A = 0,3 M Kaliumtetraborat , B = 0,9 M Kaliumtetraborat) bei einem Fluss von 0,7 ml/min und einer Temperatur von 60 °C: 0-35 min: 90 % A, 10 % B; 35-43 min : 10 % A, 90 % B; 43-50 min : 10 % A, 90 % B

Für die UV-Detektion erfolgte eine Nachsäulenderivatisierung der Zucker durch Zugabe von Kupfer-Bicinchoninat (0,35 ml/min) bei 105 °C (Sinner und Puls 1978). Die quantitative Detektion der Zucker erfolgte mittels UV/VIS-Detektor bei 560 nm.

Stärkenachweis

Für den Stärkenachweis der OSX- und WX-Proben wurden 300 mg (atro) mit 7,5 ml einer Enzymmischung aus 0,05 % Amyloglucosidase (120 U/mg; Sigma Aldrich; Charge Nr. 10113-1G) und 0,05 % Amylase (380 U/mg; Sigma Aldrich; Charge Nr. 10069-1G) in 0,1 M Ammoniumacetat (pH 4,7) behandelt. Das Gemisch wurde für 24 h bei 46°C in einem Thermomixer (Eppendorf AG, Hamburg Deutschland) geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurden die Proben durch G4-Fritten gefiltert und der enzymatische Hydrolyserückstand gravimetrisch im Trockenschrank bei 105°C bestimmt. Der Glucosegehalt des Hydrolysates wurde mittels der Borat-Anionenaustauschchromatographie bestimmt. Die Differenz des Glucosegehalts aus dem Blindwert (unbehandelte Probe) und der enzymatisch behandelten Probe entspricht dem Glucoseanteil der durch den enzymatischen Abbau der Stärke freigesetzt wurde.

SEC

Die Trennung für die SEC Messungen (Size-exclusion chromatography) erfolgte mittels vier GRAM Säulen (10, 30,1000, 3000 Å; 8 x 300 mm; Polymer Standard Service) in DMSO:Wasser (9:1) mit 0.05 Mol LiBr-Zusatz bei 60 °C und einem Fluss von 0,4 ml/min (Saake et al. 2001). Die Molmassendetektion erfolgte mit einem

viskosimetrischen Detektor (H502B, Viscotek) und einem Brechungsindexdetektor (RI-71, Shodex). Für die universelle Kalibrierung wurden Pullulan Standards (Polymer Standard Service, Mainz / Deutschland) verwendet.

4-O-Methylglucuronsäurebestimmung

Die Bestimmung der 4-O-Methylglucuronsäure–Seitengruppen der Xylane, erfolgte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Messungen. Zur Messung wurden 30 mg Xylan in D_2O suspendiert und gefriergetrocknet. Danach wurde die Probe in 1 % NaOD gelöst. Die Messungen erfolgten bei 80 °C mit einem Mercury Spektrometer (400 MHz, Varian). Die Auswertung erfolgte über das ^1H -Signal der 4-O-Methylglucuronsäure bei 5,24–5,28 ppm (Teleman et al. 1995).

Enzymbehandlung

Die Enzymversuche erfolgten mit 10 mg Xylan in 0,975 ml Ammoniumacetat/Essigsäure – Puffer unter Zugabe von 25 μl der Enzympräparate bei 60 °C für 24 h in einem Thermomixer comfort (Eppendorf AG, Hamburg / Deutschland). Somit betrug die Enzymkonzentration 0,25 w/w% bezogen auf Xylan. Die verwendeten Enzyme waren eine Xylanase (NS22036, Xylanaseaktivität = 42 nkat/ml, Novozymes, Bagsvaerd / Dänemark), eine Amylase (Depol 220L, Aktivität nicht bekannt, Biocatalysts Ltd, Cardiff Wales / UK) und eine Protease (S02, Aktivität nicht bekannt, ASA Special Enzyme GmbH, Wolfenbüttel / Deutschland). Ein Schema zu den enzymatischen Abbauten ist in Abbildung 31 dargestellt. Nach der Enzymbehandlung wurden die Proben gefriergetrocknet und in DMSO gelöst. Vor der SEC-Messung wurden die Proben über einen Spritzenfilter (0,45 μm) filtriert.

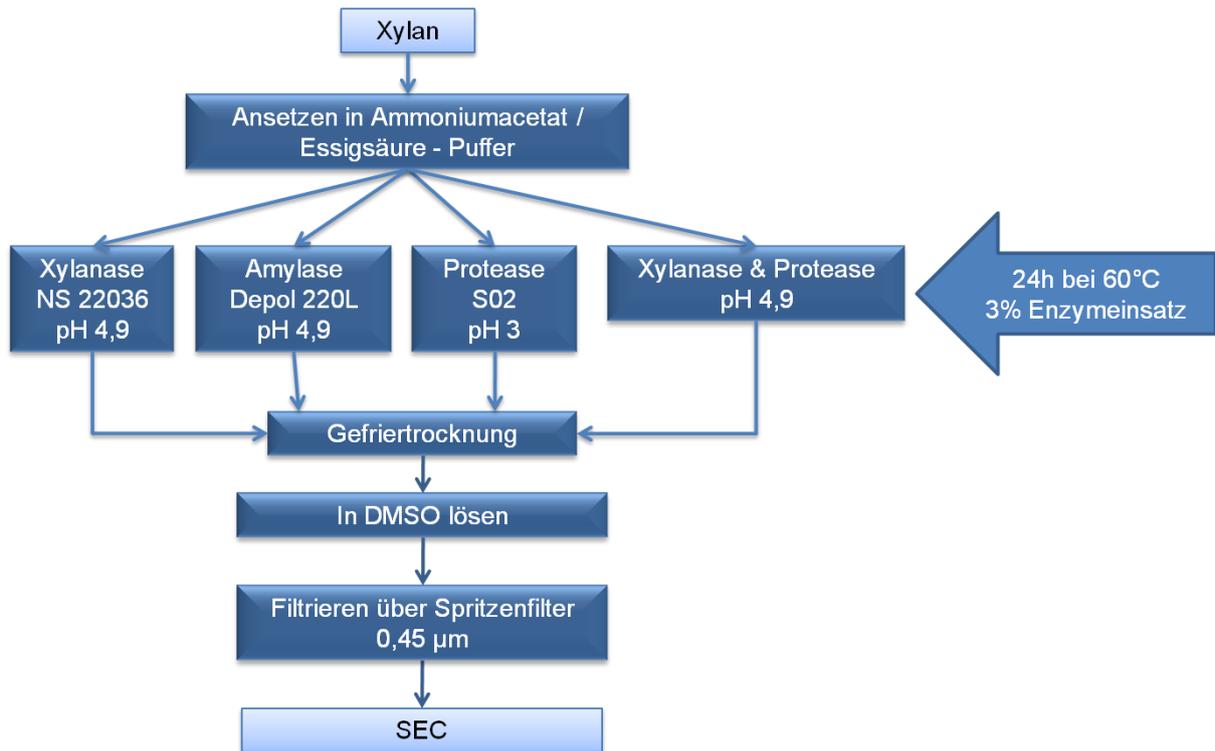


Abbildung 31 Schema der enzymatischen Behandlung der Ausgangsxylane

Ferulasäurebestimmung

40 mg WX wurden in 1 ml Zitronensäure-Natriumphosphat Puffer pH 6 gelöst und mit 5 w/w% (bezogen auf Xylan) Ferulasäureesterase (Depol 740 L; Esteraseaktivität = 40 mkat/ml; Biocatalysts; Cardiff Wales / UK) versetzt. Die Enzymbehandlung wurde für 20 h bei 50 °C in einem Laborschüttler durchgeführt. Die Messung der freigesetzten Ferulasäure erfolgte über eine Jasko Reverse-Phase-HPLC Anlage. Die Trennung erfolgte über eine Aquasil C18 Säule (Thermo Scientific, Waltham / USA) bei 30 °C.

Als Eluenten für die HPLC wurden 3 % Acetonitril (Mallinckrodt Baker Bv, Deventer, Holland) in 1 mM Phosphorsäure (Riedel-de Haen, Seelze / Deutschland) verwendet. Während der Trennphase wurde der Anteil an Acetonitril kontinuierlich linear gesteigert bis der Anteil am Ende der Messung (nach 80 min) bei 100 % lag. Die Quantifizierung erfolgte mittels UV-Detektor.

MS-Bestimmung

Der MS der kationischen Xylane wurde nach Schwikal et al. (2011) mit der folgenden Formel berechnet.

$$DS = \frac{60 \cdot w(N)}{14 \cdot w(C) - 72 \cdot w(N)}$$

Für die Berechnung des MS wurde der Gehalt an Kohlenstoff ($w(C)$) und Stickstoff ($w(N)$) in den Proben mittels Elementaranalyse bestimmt. Der Stickstoffgehalt der jeweiligen Ausgangsxylane wurde vor der MS-Berechnung vom Stickstoffgehalt der kationischen Proben abgezogen.

Der MS der kationischen Stärken wurde den Datenblättern des Herstellers entnommen.

Bestimmung der Ladungsdichte

Zur Bestimmung der Ladungsdichte der Xylane beziehungsweise Xylanderivate wurden jeweils 100 mg in 100 ml heißem Wasser (~90°C) gelöst und mittels Ultra Turrax homogenisiert. Die suspendierte Probe wurde dann bei pH 7 mit einer automatischen Titrationseinheit (Titrino basic, Model 794, Metrohm, Filderstadt / Germany) bis zum Ladungsausgleich titriert. Als Titrant wurden je nach Ausgangsladung der Probe Natriumpolystyrolsulfonat für kationische Proben oder Diallyldimethylammoniumchlorid für anionische Proben verwendet (Titrant: PES-Na und PolyDadmac von Müttek BTG, Herrsching / Deutschland). Die Titration und die Detektion des Ladungsneutralpunktes erfolgten in einem PCD (Particle Charge Detector von Müttek BTG, Herrsching / Deutschland). Die Probe wurde dazu in ein Teflongefäß im PCD eingebracht, in dem sich ein Kolben konstant auf und ab bewegt (Abbildung 32).

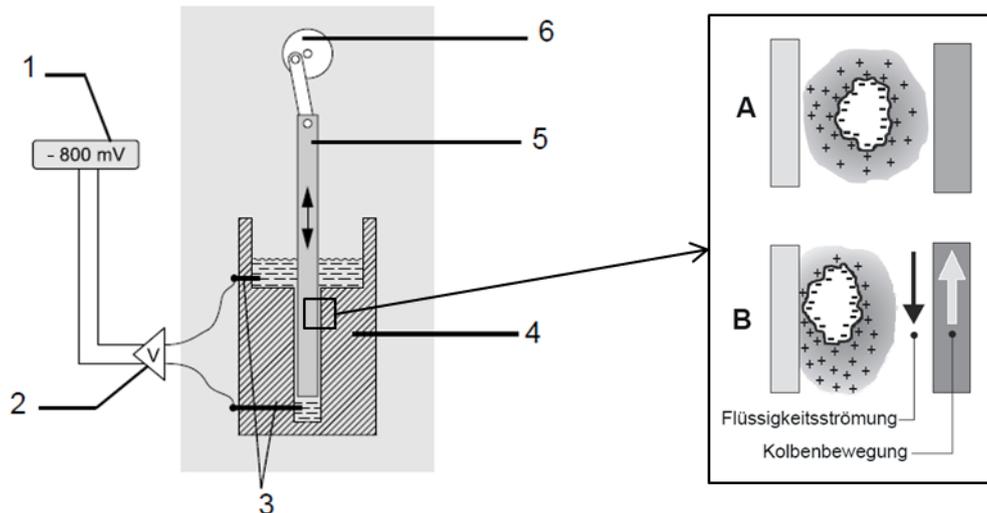


Abbildung 32 Schematische Darstellung des Partikelladungsdetektors (PCD) und der Ionenverteilung ohne Kolbenbewegung (A) und mit oszillierender Kolbenbewegung (B); 1 Display; 2 Voltmeter; 3 Elektroden; 4 Teflongefäß; 5 Teflonkolben; 6 Kolbenantrieb; (Lohmann 2006; BTG 2003)

Durch die Auf- und Abbewegung des Kolbens entsteht eine Strömung zwischen Gefäßwand und Kolben, die dazu führt, dass die Gegenionen der Xylane von der Oberfläche abgelöst werden und eine messbare Ladung in der Lösung verursachen. Mit dem eingebauten Voltmeter im PCD wird die Ladung während der Messung der Lösung detektiert. Kationische Proben, wie die kationischen Xylane, ergeben einen positiven Messwert und die Ausgangsxylane einen negativen Messwert. Bei den kationischen Xylanen wurde daher das anionische Titrimittel Natriumpolystyrolsulfonat gewählt und solange zur Probe hinzugegeben, bis sich ein Ladungsausgleich in der Lösung einstellte. Die Konzentration (c ; Titrant) der Titrimittel betrug jeweils 0.001 N. Mittels des Volumens der Probe (V ; Probe), des Feststoffgehaltes in der Probe (w ; Probe) und des verbrauchten Titrimittels (V ; Titrant) kann somit die Berechnung der Ladungsdichte nach folgender Formel erfolgen (Titze 2012, Martorana 2010):

$$q \left[\frac{eq}{g} \right] = \frac{V(\text{Titrant}) * c(\text{Titrant})}{V(\text{Probe}) * w(\text{Probe})}$$

Herstellung der Prüfblätter und Ermittlung der Papiereigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses der Xylane auf die Papiereigenschaften wurden Prüfblätter aus verschiedenen Fasermaterialien mit unterschiedlichen Konzentrationen an Xylan hergestellt. Die Prüfblätter wurden mit einem 160 mesh

Sieb auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner (Model type 95854, FRANK, Birkenau / Deutschland) nach Zellcheming V/7/61 produziert. Bei der Papierherstellung wurde Leitungswasser mit einer mittleren Härte (9,2 dh, 535 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ca 55 mg/l, Mg 6 mg/l) verwendet. Die Zugabemengen an Xylan beziehungsweise kationischem Xylan betragen 0,25 %, 0,5 %, 1 %, 2 %, 4 % und 6 % (bezogen auf Zellstoff). Bei den Versuchen mit kationischer Stärke wurden 0,25 %, 1 % und 2 % kationische Stärke (bezogen auf Zellstoff) eingesetzt. Es wurden für jeden Versuch jeweils fünf Prüfblätter produziert, von denen vier getestet wurden und eins als Rückstellprobe aufbewahrt wurde. Für die Produktion der fünf Blätter wurden 16 g Zellstoff in 6,67 L Leitungswasser aufgeschlagen. Die jeweiligen Additive (Stärke oder Xylane) wurden in 150 ml deionisiertem Wasser für 5 min bei 99°C gelöst und zu dem suspendierten Zellstoff zugegeben. Anschließend wurde der Zellstoff gemeinsam mit dem Additiv für 15 min homogenisiert. Aus jeweils einem Liter wurde ein Prüfblatt hergestellt. In einem Liter der hergestellten Mischung befanden sich 2,34 g Zellstoff und die jeweilig zugegebene Additivmenge. Mit der restlichen Zellstoff-Additiv-Suspension wurden zwei Shopper-Riegler-Mahlgradwerte ermittelt. Die Prüfblätter wurden über Nacht in einem Normklima klimatisiert. An den Prüfblättern wurden die zerstörungsfreien Messungen zur Ermittlung des Blattgewichts, Blattvolumens, des Weißgrades, der Farbwerte, der Porosität und der Rauigkeit sowie die zerstörenden Messungen zur Ermittlung der Durchreißfestigkeit, der Zugfestigkeit und der Berstfestigkeit durchgeführt. Die aufgeführten Messungen wurden nach den Zellcheming-Vorschriften V/1057 und V12/57 durchgeführt.

Absorptionsmessungen von kationischem Xylan

Die Absorption am Zellstoff wurde für drei kationische Xylane mit unterschiedlichen MS-Werten und Ladungsdichten durchgeführt (OSX 0,07 – 219 $\mu\text{eq}/\text{g}$, OSX 0,09 – 391 $\mu\text{eq}/\text{g}$ und OSX 0,19 – 729 $\mu\text{eq}/\text{g}$). Die Detektion des absorbierten Xylans wurde indirekt über eine Polyelektrolyttitration des Entwässerungsfiltrates aus Drainage Jar-Versuchen mit Zellstoff / Xylan-Suspensionen ermittelt. Die Polyelektrolyttitration wurde wie bei der Ladungsdichtemessung im PCD mit einer automatischen Titrationseinheit durchgeführt. Als Grundlage für die Quantifizierung wurde für jedes kationische Xylan eine Kalibrierkurve erstellt. Dazu wurden 5 g Zellstoff in 1 L desionisiertem Wasser mit einem Ultra-Turrax suspendiert (Model T50,

Dispergierwerkzeug S 50 N – G 45 G, 5 min, 6000 rpm, Firma IKA, Staufen / Deutschland). Der Zellstoff wurde mit einem DFR-05 (dynamic drainage jar, Müttek BTG, Herrsching / Deutschland, Sieb mesh 150) entwässert. Dem Filtrat wurden 1-6 % des jeweiligen kationischen Xylans hinzugegeben und das Gemisch anschließend für 15 min mit einem Rührfisch homogenisiert. Mit dem PCD wurde für die jeweiligen Kalibrierlösungen (1-6 %) die Ladung bestimmt. Diese Kalibrierwerte geben die Beziehung zwischen Xylangehalt (1-6 %) und der dazugehörigen Ladungsdichte an und wurden für alle drei untersuchten kationischen Xylane erstellt. Für die eigentlichen Messungen der Absorption am Zellstoff wurde eine ähnliche Prozedur durchgeführt. Hierbei wurde das jeweilige kationische Xylan jedoch vor der Entwässerung mit dem Drainage Jar zu dem Zellstoff gegeben. Im Folgenden ist die Vorgehensweise im Detail beschrieben und in Abbildung 33 schematisch dargestellt.

Für die Absorptionsmessungen wurden 5 g Zellstoff in deionisiertem Wasser mittels Ultra-Turrax suspendiert. Die für den Versuch benötigte Menge an kationischem Xylan wurde in 150 ml und 99°C heißes deionisiertes Wasser gegeben und für 5 min homogenisiert. Die Zellstoff/Xylan-Suspensionen wurden gemeinsam in das Drainage Jar gegeben und dort für 15 min unter Rühren homogenisiert. Die Entwässerung erfolgte wie bei der Kalibrierung über ein 150 mesh Sieb.

Über die Polyelektrolyttitration des Filtrats und die Umrechnung mit der jeweiligen Kalibrierkurve konnte die Menge an kationischem Xylan berechnet werden, die nicht im Zellstoff verblieben war, sondern gelöst im Filtrat vorlag. Der Gehalt an kationischem Xylan im Filtrat wurde von der anfangs eingetragenen Xylanmenge abgezogen, wodurch die Menge an kationischen Xylanen, die am Zellstoff absorbiert wurden, bestimmt werden konnte.

Neben der Polyelektrolyttitration des Filtrats wurde zusätzlich die Oberflächenladung der Zellstoffsuspension bestimmt, die nach dem Entwässern im Drainage Jar auf dem Sieb zurückgeblieben war. Die Oberflächenladung wurde mittels eines Zetapotentialmessgerätes bestimmt und dient ebenfalls zur Retentionsbewertung der kationischen Xylane (siehe Messung des Zetapotentials).

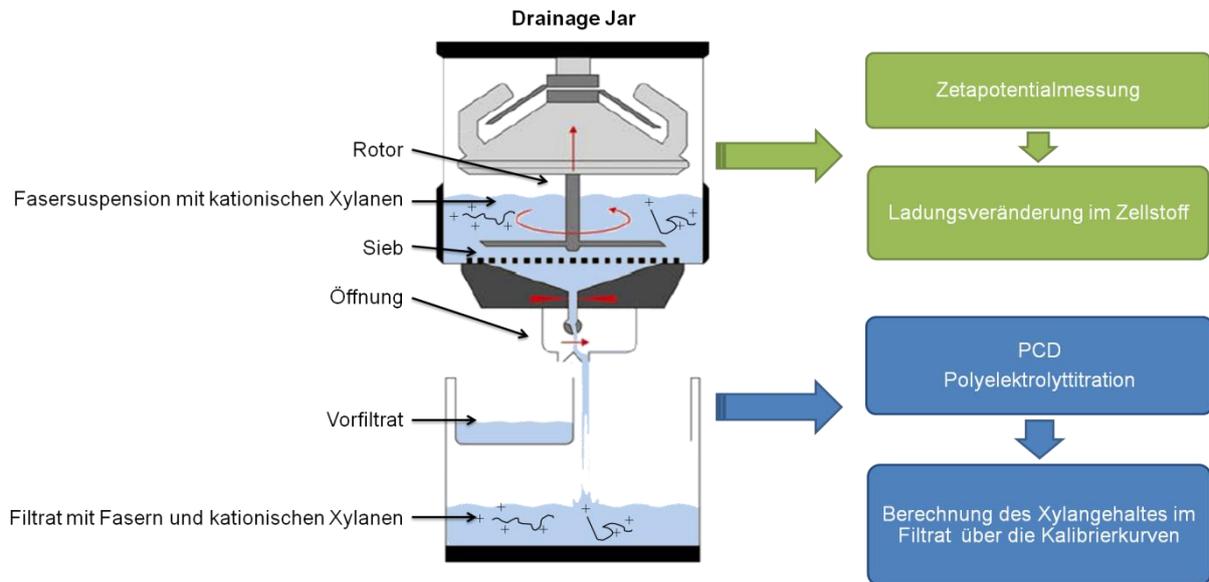


Abbildung 33 Schema zur Absorptionsmessung von kationischen Xylanen an Zellstoff mittels Drainage Jar und Polyelektrolyttitration mit einem PCD; (BTG 2006a)

Retentionsmessung von Füllstoffen am Zellstoff

Die Retentionsmessungen wurden ebenfalls mit dem Drainage Jar (DFR-05, Müttek BTG, Herrsching / Deutschland, Sieb mesh 150) durchgeführt. Für die Retentionsmessungen des Füllstoffs wurde bei diesen Versuchen der Lichtstreuungssensor des Gerätes genutzt. Ein Schema des Gerätes ist in Abbildung 34 dargestellt. Der Sensor wurde auf den jeweiligen Füllstoff und die Fasern vor den Messungen kalibriert. Als Füllstoff wurde Titandioxid und als Retentionshilfsmittel kationische Xylane, Stärken oder Polyacrylamid eingesetzt. Für die Standardmessung wurden 5 g Zellstoff und 1 g Titandioxid in 900 ml deionisiertem Wasser mit einem Ultra-Turrax (Model T50, Dispergierwerkzeug S 50 N – G 45 G, 5 min, 6000 rpm, Firma IKA, Staufen / Deutschland) aufgeschlagen. Die kationischen Xylane oder Stärken wurde in 100 ml deionisiertem Wasser bei 99 °C angesetzt und für 5 min mit einem Ultra-Turrax homogenisiert. Das Polyacrylamid wurde über 2 h bei Raumtemperatur in 1 L destilliertem Wasser gelöst. Die Mischung aus Zellstoff und Titandioxid wurden gemeinsam mit dem jeweiligen Additiv in das Drainage Jar gegeben und 15 min gerührt. Während der Entwässerung der Mischung wurde die Füllstoff- und die Gesamtretention (Füllstoff und Zellstoff) mittels Lichtstreuung bestimmt. Für die Quantifizierung der Retentionsmessungen wurde vor den Versuchen für jedes Additiv eine Kalibrierkurve mittels Drainage Jar erstellt. Die Messungen zu den Kalibrierkurven erfolgten ebenfalls mit 5 g Zellstoff, 1 g Titandioxid

und dem jeweiligen Additiv unter den gleichen Bedingungen wie bei den Retentionsmessungen. Die Kalibrierkurven bestanden aus vier Messpunkten. Für den Standardretentionsversuch wurde Leitungswasser mit einer mittleren Härte (9,2 dh, 535 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ca 55 mg/l, Mg 6 mg/l) verwendet.

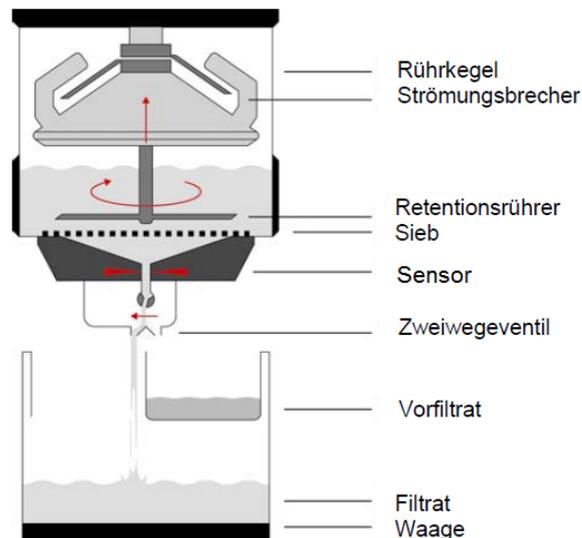


Abbildung 34 Drainage Jar DFR-05 - Aufbau mit Sensor zur Retentionsmessung (BTG 2006a)

Vorflockung

In den Experimenten mit einer Vorflockung wurde das Titandioxid mit dem jeweiligen Retentionshilfsmittel vorgeflockt. Dazu wurde das Gemisch für 5 min bei 300 rpm gerührt und im Anschluss gemeinsam zu dem aufgeschlagenen Zellstoff in das Drainage Jar gegeben. Die Versuche wurden mit den gleichen Zellstoff- und Wassereinsatzmengen wie bei den Standardretentionsmessungen durchgeführt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte tröpfchenweise über eine Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure.

Messung der Oberflächenladung / Zetapotential

Die Zellstoff / Füllstoffsuspensionen wurden nach den Drainage Jar-Versuchen in ein 250 ml Becherglas überführt, um das Zetapotential mit einem Zetapotentialmessgerät SZP-06 (Firma Müttek BTG, Herrsching / Deutschland) zu bestimmen. Eine schematische Darstellung des Zetapotentialmessgerätes ist in Abbildung 35 dargestellt.

In Wasser tragen alle Kolloide und Partikel an Ihrer Oberfläche elektrische Ladungen und dazugehörige Gegenionen, so dass die Nettoladung bei null liegt. Wenn die Gegenionen von der Partikeloberfläche gelöst werden, entsteht eine elektrische Spannung, die über Elektroden messbar wird. Im Zetapotentialmessgerät wird die Zellstoffprobe mit einer Vakuumpumpe in ein Steigrohr gesaugt (Saugrohr), an dessen Ende sich eine kegelförmige Verdichtung mit zwei Elektroden befindet. Am unteren Ende des Kegels befindet sich eine Ringelektrode und am oberen Ende eine Siebelektrode. Während die Vakuumpumpe die Flüssigkeit in der Probe weiter nach oben befördert, werden die Fasern und Füllstoffe am Sieb der Siebelektrode zurückgehalten und die Gegenionen abgeschert, so dass eine Spannung messbar wird. Über diese Spannung berechnet das Gerät das Zetapotential. Zellstoff gemischt mit Füllstoff ergibt negative Zetapotentialwerte (in etwa -20 bis -50 mV je nach Rohstoff). Befinden sich kationische Additive in der Probe, steigt das Zetapotential an. Daher kann mit dem Zetapotential bewertet werden, ob Additive im Zellstoff zurückgehalten wurden oder bei der Papierherstellung ins Filtrat übergegangen sind.

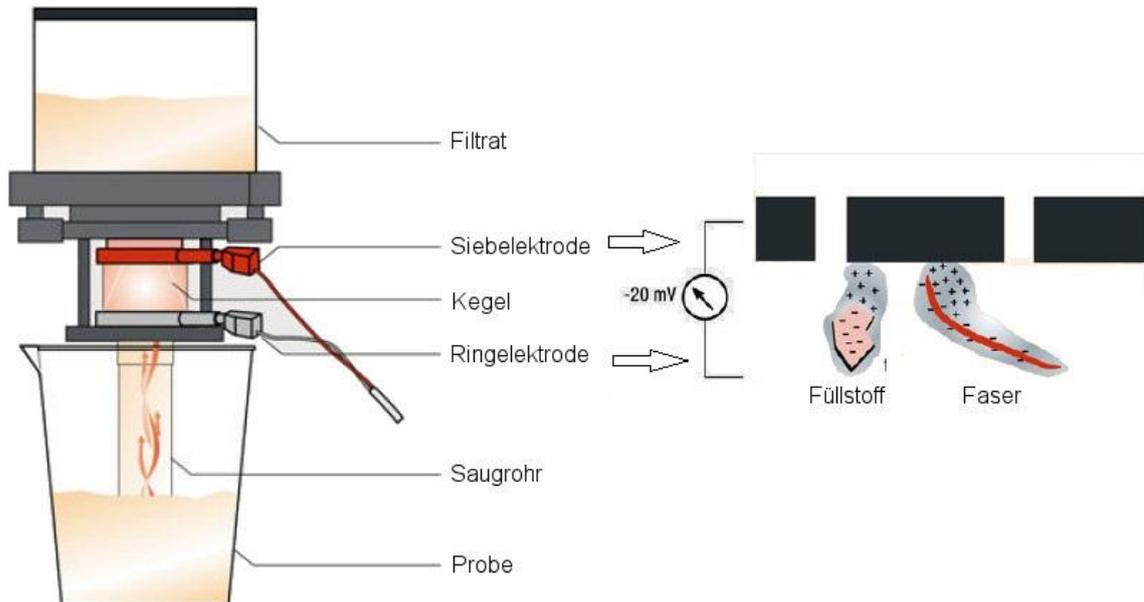


Abbildung 35 Zetapotential-Messgerät SZP-06 (BTG 2006b)

4 Spezieller Teil

Der spezielle Teil untergliedert sich in drei Themenbereiche. Zu Beginn werden in Kapitel 4.1 die Xylane, das heißt die beiden Ausgangsxylane (Haferspelzenxylan OSX; Weizenxylan WX) und die daraus hergestellten kationischen Xylanderivate, charakterisiert. Zusätzlich werden Faserstoffe (Eukalyptus-Kraftzellstoff, Altpapierfaserstoffe I & II), die für die Papierherstellung unter Zugabe der Xylanprodukte eingesetzt wurden, beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 4.2 der Einfluss der Xylanprodukte auf die Festigkeitseigenschaften der Prüfpapiere dargestellt und in Kapitel 4.3 das Retentionsverhalten der Xylane und Xylanderivate in der Fasersuspension beschrieben.

4.1 Charakterisierung

Der Schwerpunkt des Charakterisierungskapitels liegt auf der Beschreibung der Ausgangsxylane sowie deren Derivatisierungsprodukte. Für die alkalisch extrahierten Haferspelzenxylane (OSX) und die mittels Wasserextraktion gewonnenen Weizenxylane (WX) werden an Hand der chemischen Zusammensetzung und der Molekulargewichtsdaten (M_w , Polydispersität) wesentliche Unterscheidungsmerkmale der Ausgangsxylane aufgezeigt. Des Weiteren werden die mittels 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (EPTA) derivatisierten kationischen Xylanprodukte auf Basis der erzielten MS-Werte und Ladungsdichten charakterisiert, um so Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für die kationischen Xylanderivate bei den Festigkeits- und Retentionsversuchen herausarbeiten zu können.

4.1.1 Zusammensetzung der Ausgangsxylane

Zur Charakterisierung der beiden Ausgangsxylane wurde der Kohlenhydrat-, Protein- und Aschegehalt sowie der Hydrolyserückstand (hauptsächlich Lignin) bestimmt. Die Anteile dieser Komponenten in den OSX- und WX- Ausgangsproben sind in Abbildung 36 dargestellt. Die einzelnen Anteile sind in Absolut-Prozent auf die trockenen Ausgangsproben bezogen. Die Summe der einzelnen Anteile liegt für WX bei 99,9 % und für OSX bei 102,2 %. Gründe dafür können sein, dass Proteine doppelt in die Berechnung eingeflossen sind, da diese im Hydrolyserückstand nicht

separat bestimmt wurden. Zudem findet nach der Hydrolyse der Proben eine Wasseranlagerung an die einzelnen Anhydrozucker statt.

Der Gesamtkohlenhydratanteil von OSX betrug 80,3 %, während die WX Probe mit 88,6 % einen leicht höheren Anteil an Kohlenhydraten aufwies. Im Gesamtkohlenhydratanteil können neben den Xylanen auch noch weitere freie Zucker und Reservekohlenhydrate wie Stärke vorkommen. Bevor im Detail auf die genaue Zusammensetzung und Struktur der Kohlenhydrate eingegangen wird, werden im Folgenden kurz die unerwünschten Probenverunreinigungen durch Asche-, Protein- und Ligninrückstände in den beiden Xylanproben dargestellt. Mit 21,9 % ist der Gesamtgehalt der unerwünschten Probenverunreinigungen des OSX nahezu doppelt so hoch wie beim WX mit 11,3 %.

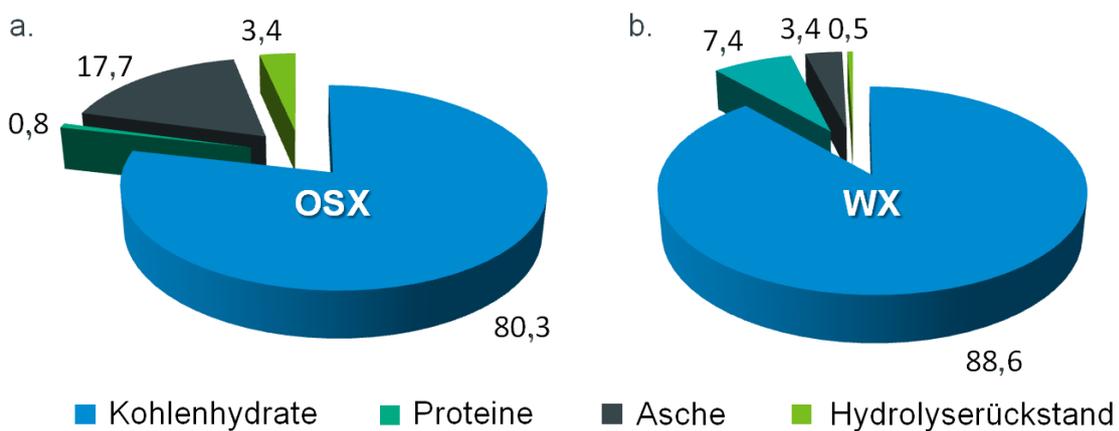


Abbildung 36 Zusammensetzung [in %] der Ausgangsxylane OSX (a) und WX (b)

Der Großteil der Verunreinigungen in der OSX Probe ist auf den hohen Aschegehalt von 17,7 % zurückzuführen, während der Aschegehalt des WX nur bei 3,4 % liegt. Grund für den hohen Aschegehalt des OSX sind vermutlich Natriumsalzverunreinigungen aus dem alkalischen Isolierungsverfahren. Die ICP-Daten für die Proben in Tabelle 10 bestätigen, dass im OSX ein sehr hoher Anteil an Natrium vorhanden war. Der Natriumgehalt lag bei 43500 mg/kg für OSX und 3180 mg/kg für WX. Daher ist die Vermutung naheliegend, dass nach der alkalischen Extraktion der OSX und der nachfolgenden Neutralisations- beziehungsweise Waschschriffe die Natronlauge nur unzureichend entfernt werden konnte.

Die hohen Aschegehalte aufgrund der Natriumverunreinigungen konnten bei der Kationisierung der OSX jedoch in weiteren Waschschritten erheblich reduziert werden. Die jeweiligen Aschewerte der Xylanderivate werden in Kapitel 4.1.2 aufgeführt und diskutiert.

Tabelle 10 Anorganische Bestandteile der Ausgangs-OSX- und WX-Proben (Römhild et al. 2012)

Element	WX	OSX
	[mg/kg]	[mg/kg]
Fe	76	32
Cu	14	<10
Ni	<10	<10
Cr	<10	<10
Mn	32	<5
Co	<10	<10
Na	3180	43500
K	7690	2170
Mg	898	70
Ca	1680	525
Al	42	60
Si	1010	2220
Li	<10	<10
B	<25	<25
Ba	5,2	<5
Cd	<2	<2
Pb	<10	<10
Sr	<25	<25
Zn	31	27

In beiden Ausgangsxylenen wurden Proteinverunreinigungen gefunden, die auf Basis der Stickstoffgehalte unter Anwendung folgender Stickstoff-Protein-Umrechnungsfaktoren von 5,36 für OSX und 5,33 für WX nach Mosse (1990) ermittelt wurden. Der Proteinanteil im WX ist mit 7,4 % sehr hoch, während die OSX-Probe nur einen geringen Proteinanteil von 0,8 % aufweist. Grundsätzlich sind bei Einjahrespflanzen je nach Art und Pflanzenbestandteil sehr unterschiedliche Proteingehalte anzutreffen. In Weizenkörnern können insgesamt circa 10 % Proteine vorhanden sein, von denen 80-85 % den Glutenproteinen zugerechnet werden (Rouilly und Rigal 2002; Van Der Borght et al. 2005). In den Spelzen von Hafer sind Maximalwerte von 3 % und somit nur geringe Proteingehalte zu finden (Pomeranz et al. 1976). Die Proteine der Einjahrespflanzen liegen teilweise in kovalent

gebundenen Komplexen mit Kohlenhydraten vor, wodurch eine Trennung der Kohlenhydrate von den Proteinen erschwert wird. Beispielsweise können Proteinkomplexe mit Hemicellulosen (zum Beispiel mit Arabinogalaktan) oder mit Stärke vorliegen (Saeed et al. 2011; Clarke et al. 1979).

Die Hydrolyserückstände mit 3,4 % für OSX und 0,5 % für WX sind relativ gering. In den Hydrolyserückständen von Einjahrespflanzen sind je nach Pflanzenart Lignin, phenolische Extraktstoffe und Teile der Proteine zu finden (Bunzel et al. 2011). Da in der OSX-Probe nur ein geringer Proteinanteil (0,8 %) vorlag, bestand der Hydrolyserückstand sehr wahrscheinlich zu einem Großteil aus Lignin und wies nur geringfügige Proteinverunreinigungen auf. Bei der WX-Probe ist jedoch nicht auszuschließen, dass neben Lignin auch Proteinbestandteile einen erheblichen Anteil des Hydrolyserückstandes ausmachen.

Neben der Wasseranlagerung an die Monomerabbauprodukte bei der Hydrolyse der Kohlenhydrate, die zu einer geringfügigen Erhöhung bei der Quantifizierung des Gesamtkohlenhydratanteils führt, trägt auch die mögliche Doppeldetektierung von Proteinen dazu bei, dass die Massenbilanz des OSX bei 102,2 % liegt, während die Massenbilanz des WX mit 99,9 % nahezu bei 100 % liegt.

Kohlenhydratzusammensetzung der Ausgangsxylane

Über eine Kohlenhydratanalyse der Ausgangsproben OSX und WX wurde ermittelt, aus welchen unterschiedlichen Monosacchariden die Proben bestehen. Die im Folgenden genannten Prozentwerte der Monosaccharide sind nicht auf 100 % normiert, sondern beziehen sich auf den Gesamtgehalt der OSX- und WX-Proben

OSX

Die detaillierte Kohlenhydratzusammensetzung von OSX ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Kohlenhydrate der OSX-Probe bestanden zu einem hohen Anteil von 65,8 % aus Xylose, während die Anteile der anderen Monosaccharide wie Glucose, Arabinose und Galactose stets unter 10 % lagen. Der Glucoseanteil betrug 3,4 % im OSX, wobei 2,8 % aus Stärkeverunreinigungen stammten. Der restliche Anteil kann auf Celluloseverunreinigungen zurückgeführt werden. Der Stärkenachweis wurde

mittels eines enzymatischen Stärkeabbauverfahrens und anschließender HPLC-Detektion der freigesetzten Glucose durchgeführt. Der Arabinoseanteil der OSX-Probe lag bei 9,1 % und somit im unteren Bereich der Literaturangaben, die Arabinosegehalte von 9-13 % für Haferspelzenxylane benennen (Ramirez et al. 2008; Saake et al. 2004).

Der Galactoseanteil von 2 % im OSX deutete auf Verunreinigungen mit Arabinogalactan hin. Arabinogalactane (vgl. Kap 2.2.1 Tabelle 1), die neben Xylan in Einjahrespflanzen zu finden sind, bestehen in der Hauptkette aus Anhydrogalactosebausteinen, die mit Arabinose- und weiteren Galactoseseitengruppen substituiert sind (Fincher und Stone 1974; Tryfona et al. 2010). Aus Hafer extrahiertes Arabinogalactan besitzt ein Verhältnis von Arabinose zu Galactose von 0,59 A/G (Gollner et al. 2010). Berechnet mit diesem Verhältnis ergibt sich in der OSX-Probe ein Arabinoseanteil im Arabinogalactan von 1 %. Somit wird von einem Arabinogalactananteil von 3 % in der OSX-Probe ausgegangen. Unter Berücksichtigung des Arabinoseanteils aus den Arabinogalactanen reduziert sich der Arabinoseanteil, der in Form von Seitenketten an das Xylan gebunden ist, von 9,1 auf 8,1 %. Somit ergibt sich für das OSX ein Arabinose/Xylose-Verhältnis (A/X-Verhältnis) von 0,12. Im Vergleich dazu liegen die Literaturwerte der A/X-Verhältnisse für alkalisch extrahierte Xylane aus Einjahrespflanzen mit 0,2-0,3 höher (Ebringerova 2006). Mit dem ermittelten A/X Verhältnis von 0,12 kann errechnet werden, dass im Durchschnitt jede achte Xyloseeinheit mit Arabinose substituiert ist.

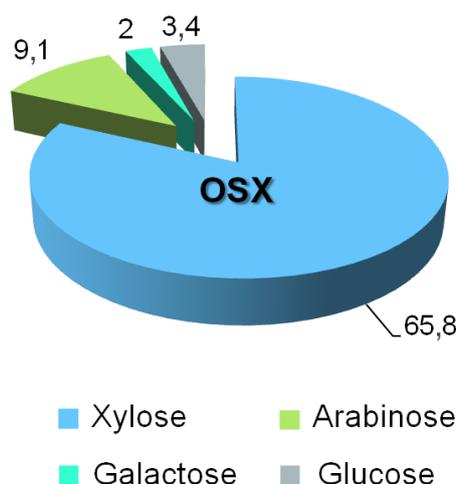


Abbildung 37 Kohlenhydratzusammensetzung des Ausgangsxylans OSX [% bezogen auf den Gesamtprobe]

Neben Arabinose sind in nativen Haferspelzenxylenen auch 4-O-Methylglucuronsäure (MeGlcA) und Acetylgruppen als Seitengruppen vorhanden (Saake et al. 2004). Da die Acetylgruppen der OSX-Probe während der alkalischen Extraktion abgespalten werden, können nur noch MeGlcA als zusätzliche Seitengruppe am OSX vorliegen. Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 38 zeigt im Bereich der MeGlcA nur kleine Signale, die keine eindeutige Quantifizierung ermöglichen. Die Integration des Bereiches ergibt maximal 5,7 mol% MeGlcA, so dass maximal jede 6 von 100 Xyloseeinheiten der Hauptkette eine weitere MeGlcA-Seitengruppe aufweisen könnte.

Die Anteile an MeGlcA sind je nach Herkunft der Xylane unterschiedlich hoch. So besitzen Xylane aus Birkenholz einen hohen Anteil von 8-12 % MeGlcA (Westbye et al. 2006; Schwikal et al. 2011). Im Vergleich dazu ist der maximale MeGlcA-Gehalt von 5,7 mol% des OSX relativ gering und deutet darauf hin, dass vermutlich während der Isolierung MeGlcA-Substituenten abgespalten wurden.

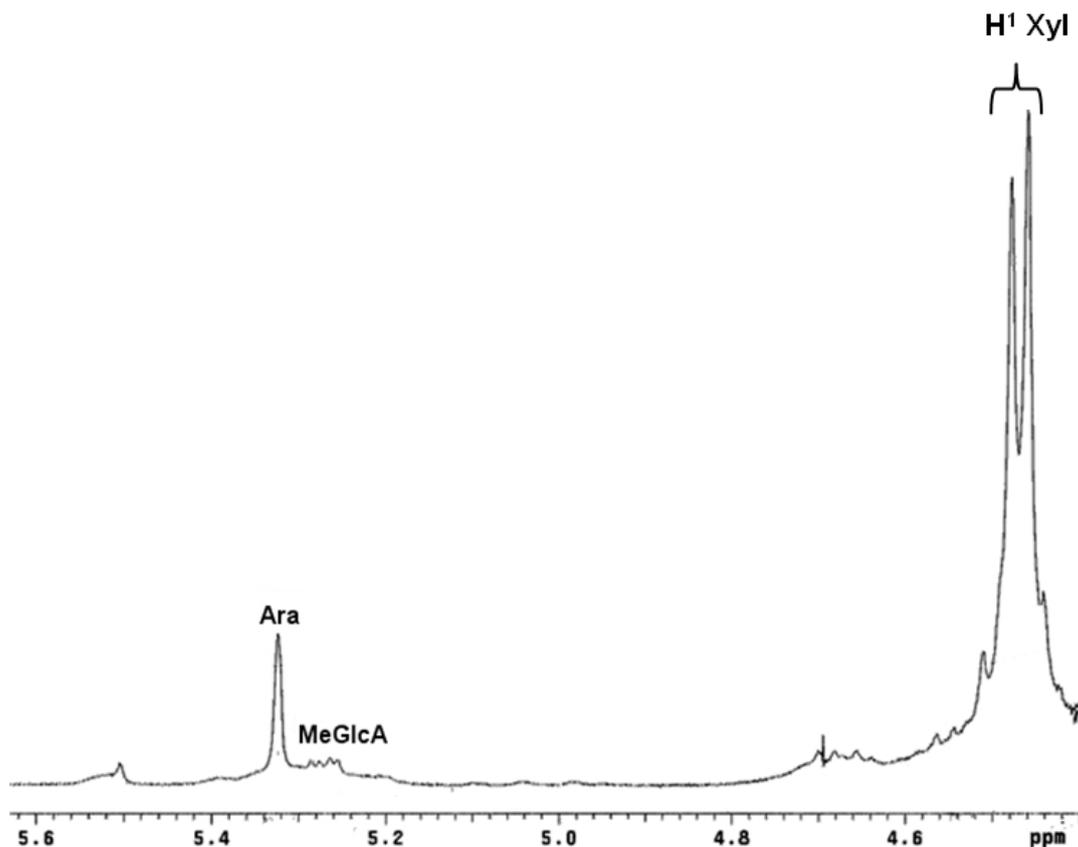


Abbildung 38 ^1H -NMR Spektrum der OSX Probe. Signalzuordnung mit 5,325-5,4 ppm für H^1 Signal der Arabinose (Ara), 5,24-5,28 ppm für H^1 Signal der 4-O-Methylglucuronsäure (MeGlcA), mit 4,4-4,5 ppm für H^1 Signal am C1 der Xylose (H^1 Xyl) (Teleman et al.1995, Rußler 2002)

Die ermittelte Zusammensetzung des OSX-Moleküls deckt sich somit mit Angaben aus der Literatur für alkalisch extrahierte L-Arabetino-4-O-Methyl-D-Glucurono-D-Xylane (AGX) und der bereits in Abbildung 6 gezeigten Struktur (Ebringerova et al. 2005).

WX

Die detaillierte Kohlenhydratzusammensetzung vom WX ist in Abbildung 39 dargestellt. Das WX wies im Vergleich zum OSX einen wesentlich geringeren Xyloseanteil von 36,8 % auf und enthielt gleichzeitig einen deutlich höheren Arabinoseanteil von 34,5 %. Des Weiteren ist auch der Galactoseanteil mit 12,2 % deutlich höher als beim OSX. Die hohen Arabinose- und Galactoseanteile zeigen, dass in der WX-Probe eine hohe Verunreinigung an Arabinogalactan vorlag. Der hohe Arabinoseanteil von 34,5 % in der Probe ist somit auf den höheren Arabinogalactangehalt, aber auch auf einen höheren Anteil an Arabinoseseitengruppen an der Xylankette zurückzuführen. Da Arabinogalactane in Einjahrespflanzen in Komplexen mit Proteinen vorkommen, ist der hohe Proteingehalt (7,4 %) im WX ein zusätzlicher Hinweis auf mögliche Arabinogalactanverunreinigung. Das Arabinose/Galaktose-Verhältnis (A/G-Verhältnis) für Arabinogalactane, die aus Weizenmehl isoliert wurden, liegt nach Literaturangaben zwischen 0,63-0,72 und somit im Mittel bei 0,68 (Loosveld und Delcour 2000; Loosveld et al. 1997). Mit dem A/G-Verhältnis von 0,68 lässt sich aus dem Galactosegehalt von 12,2 % ein Arabinoseanteil von 8,3 % abschätzen, der dem Arabinogalactan zugerechnet werden kann. Dadurch ergibt sich ein Arabinogalactananteil von 20,5 % im WX. Unter Berücksichtigung des Proteinanteils von 7,4 % könnte der gesamte Anteil der Arabinogalactan-Proteinkomplexe in der WX-Probe bis zu 27 % betragen. Subtrahiert man den Arabinoseanteil des Arabinogalactans (8,3 %) von dem gesamten Arabinosegehalt (34,5 %), verbleiben 26,2 % der Arabinose, die den Seitengruppen der Xylankette zugerechnet werden können. Das A/X Verhältnis des Weizenxylans beträgt somit, nach der Korrektur um den Arabinoseanteil des Arabinogalactan, 0,71. Der Glucosegehalt betrug 5,2 %. Mittels stärkeabbauender Enzyme und nachfolgender HPLC-Messung konnte in der WX-Ausgangprobe keine Stärke nachgewiesen werden. Vermutlich wurde beim Isolierungsverfahren keine vollständige Abtrennung der WX von der bereits zu

Glucose abgebauten Mehlstärke erreicht, so dass die Glucose bereits in der Ausgangsprobe in monomerer Form vorlag (vgl. Isolierungsverfahren in Kapitel 2.3)

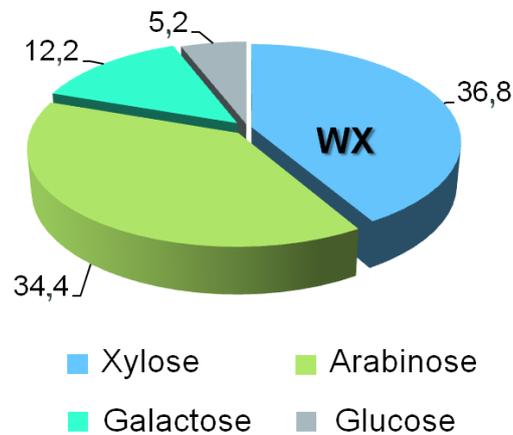


Abbildung 39 Kohlenhydratzusammensetzung des Ausgangsxylans WX [% bezogen auf den Gesamtprobe]

Das A/X Verhältnis von 0,71 entspricht einer durchschnittlichen Substitution von sieben Arabioneseitengruppen an einem Xylanabschnitt aus zehn Xylosebausteinen. In der Literatur werden ein A/X Verhältnis von 0,3-1,2 für wasserlösliche Arabinoxylane aus Einjahrespflanzen aufgeführt (Nilsson et al. 1996; Ebringerova et al. 2005). Das A/X Verhältnis von 0,71 liegt in der WX-Probe somit im mittleren Bereich der Literaturwerte und ist im Vergleich zum OSX (0,12) deutlich höher.

Zur Ermittlung des MeGlcA-Anteils in der WX-Probe wurden ebenfalls ^1H NMR-Messungen durchgeführt. Jedoch konnte aufgrund von Signalüberlagerungen im Bereich um 5,3 ppm kein klares ^1H NMR Signal für MeGlcA erkannt werden. Die in Abbildung 40 im Bereich zwischen 5,2-5,3 ppm detektierten Signale entsprechen einem extrem hohen MeGlcA-Gehalt und sind vermutlich eher auf Probenverunreinigungen, wie beispielsweise Arabinogalactan-Proteinkomplexe, zurückzuführen. Laut Literatur sind extrahierte WX aus dem endospermen Bereich von Weizenkörnern nicht oder nur im geringen Maße mit Uronsäuren (wie MeGlcA) substituiert (Ebringerova et al. 2005; Pellny et al. 2012; Saulnier et al. 2007). Im Gegensatz dazu können Xylane, die aus Weizenstroh oder aus Weizenkornhüllen extrahiert wurden, 5-6 % Uronsäureseitengruppen aufweisen (Akpınar et al. 2009; Parker et al. 2005). Da die WX-Probe aus Weizenmehl extrahiert wurde, kann davon

ausgegangen werden, dass nur eine geringe oder gar keine Substitution mit Uronsäuren vorlag. Neben Uronsäuren kommen in Weizenxylanen in geringer Konzentration Ferulasäureseitengruppen vor. Aus Mehl extrahiertes Weizenxylan hat generell nur einen geringen Anteil an Ferulasäureseitengruppen von 0,02-0,025 % (Revanappa und Salimath 2010). Die Ferulasäurebestimmung der WX-Probe ergab in Übereinstimmung mit den Literaturwerten sehr geringer Werte von 0,013 %.

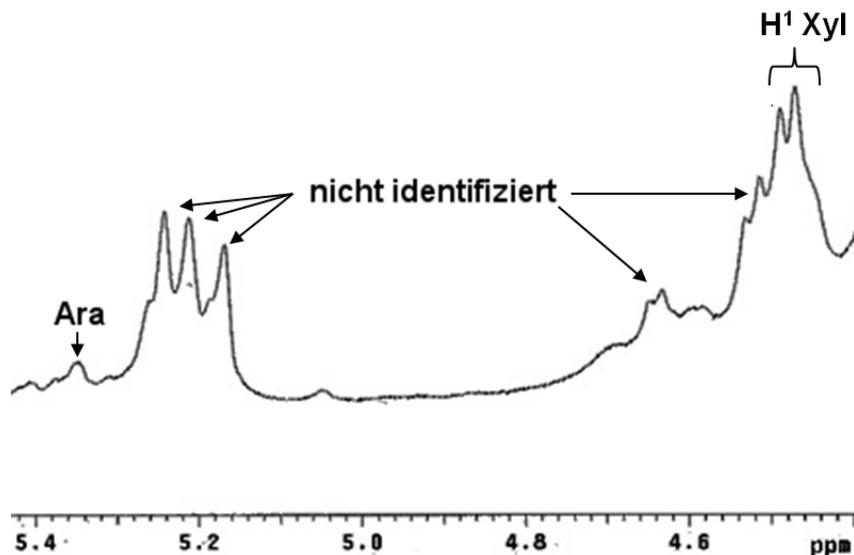


Abbildung 40 ¹H-NMR Spektrum der WX Probe. Signalzuordnung nach Kormelink et al. (1993) mit 5,3-5,4 ppm für H¹ Signal der Arabinose (Ara), mit 4,4-4,54 ppm H¹ Signal am C1 der Xylose (Xyl int = Anhydroxylose in der Kette)

SEC Messungen von unbehandeltem und enzymatisch abgebautem OSX und WX

Mittels SEC-Messungen wurden die Molekulargewichtsdaten der OSX und WX ermittelt, die neben den Molekulargewichtsverteilungen der Xylanfraktionen das durchschnittliche Molekulargewicht (M_w) sowie die Polydispersität (M_w/M_n) der Gesamtprobe beinhalten.

Die M_w -Verteilungen für die OSX- und WX-Ausgangspuren sind in Abbildung 41 in Form der Elutionsdiagramme dargestellt, das heißt dass hier die länger-kettigen Xylanfraktionen bei geringerem Elutionsvolumen als die kurz-kettigen Xylanfraktionen eluieren.

Das durchschnittliche M_w der OSX-Probe lag mit circa 24.500 g/mol im unteren Bereich der Literaturwerte, die für alkalisch extrahierte Haferspелzenxylane mit

25.000-100.000 g/mol angegeben werden (Saake et al. 2005; Puls et al. 2006; Sarbu et al. 2003). Die Molmassenverteilung der OSX-Probe ist für Hemicellulosen als relativ eng zu bezeichnen und weist eine Polydispersität von 1,6 auf. Das durchschnittliche M_w der WX-Probe war mit 44.000 g/mol nahezu um den Faktor zwei größer als für die OSX-Probe. Die Molmassenverteilung war allerdings wesentlich breiter, wie in Abbildung 41b anhand der wesentlich breiteren Elutionskurve der WX-Probe ersichtlich ist. Die Polydispersität lag mit 6,8 somit wesentlich höher als die Polydispersität des OSX mit 1,6. Literaturwerte für die Molmassen (M_w) von Weizenxylenen, die aus Mehl extrahiert wurden, liegen zwischen 50.000-320.000 g/mol und für die Polydispersität werden Werte von unter 2 angegeben (Saeed et al. 2011; Pitkänen et al. 2009). Die Polydispersität der in dieser Arbeit eingesetzten WX-Probe lag mit 6,8 deutlich höher. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in der Probe erhebliche Verunreinigungen in Form von Arabinoglactan-Protein-Komplexen vorlagen. Das durchschnittliche M_w von Arabinoglactan-Proteinen aus Weizen liegt zwischen 22.000 und 120.000 g/mol (Saeed et al. 2011; Gollner et al. 2010), die somit den Anteil an hochmolekularen Fraktionen in der WX-Probe erhöhen könnten und der Grund für die hohe Polydispersität sein könnten.

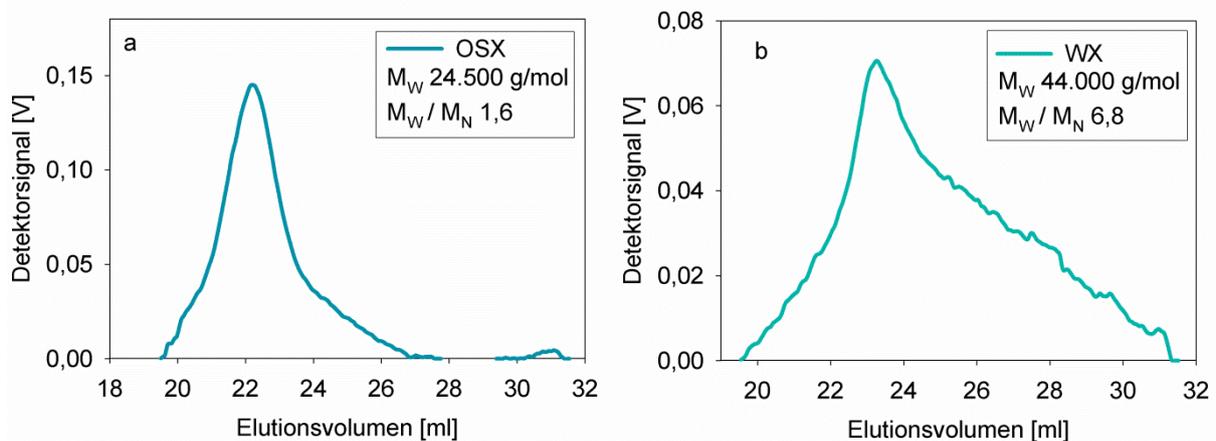


Abbildung 41 Elutionskurve der SEC-Messung von OSX (a) und WX (b)

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Ausgangsxylane (OSX, WX) mit verschiedenen Enzymen behandelt. Die Enzyme sollten dabei möglichst nur einen Probenbestandteil aus dem vermuteten Polymermix, bestehend aus Xylan, Stärke und Arabino-Protein-Komplexen, abbauen. Mittels anschließender SEC-Messungen der enzymatischen behandelten OSX- und WX-Proben wurde die Molmassenverteilung neu ermittelt. Zusätzlich sollte abgeschätzt werden, welchen

Anteil der abgebaute Bestandteil an der gesamten Xylanprobe hatte. Die enzymatische Behandlung sollte somit weitere Informationen über den strukturellen Aufbau der Ausgangsxylane ergeben. OSX wurden jeweils mit Xylanase, Amylase und Protease behandelt. Zusätzlich wurden Mischungen von Xylanase und Protease sowie eine Mischung aus Protease und Amylase eingesetzt. Die Elutionskurven sind in Abbildung 42 dargestellt. Die Behandlungen mit Amylase (Abbildung 42a), Protease (Abbildung 42b) und einer Mischung aus beiden (Abbildung 42d) führten zu keiner Veränderung in den dargestellten Elutionskurven. In der OSX-Probe waren nur geringe Mengen an Stärke ($\leq 3\%$) und Proteinen ($\leq 1\%$) vorhanden. Möglicherweise sind diese Mengen so gering, dass der Abbau dieser Komponenten nicht zu sichtbaren Veränderungen in den SEC-Elutionsdiagrammen führt. Lediglich die Behandlungen mit Xylanase sowie mit der Mischung aus Xylanase und Protease führten zu einem Abbau der Probe und somit zu deutlichen Veränderungen in den Elutionskurven der enzymatisch behandelten OSX-Proben in Abbildung 42c. Die Xylanase konnte circa 60 % der Probe abbauen, während die Mischung aus Xylanase und Protease nur zu einem geringfügig stärkeren Abbau von circa 70 % führte. Lediglich ein kleiner Peak ist im Elutionsvolumen zwischen 20-26 ml nach der Xylanase beziehungsweise Xylanase- + Protease-Behandlung in der Abbildung 42c zu sehen. Die nicht abgebauten Probenbestandteile, sind voraussichtlich Verunreinigungen aus Arabinogalactan-Xylan-Verbindungen. Der Anteil nicht abbaubarer Probenbestandteile war jedoch gering. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass das OSX für die Xylanase gut zugänglich ist, jedoch der Einsatz von Amylasen und Proteasen keine detektierbaren Auswirkungen auf die Molekulargewichtsdaten zeigte.

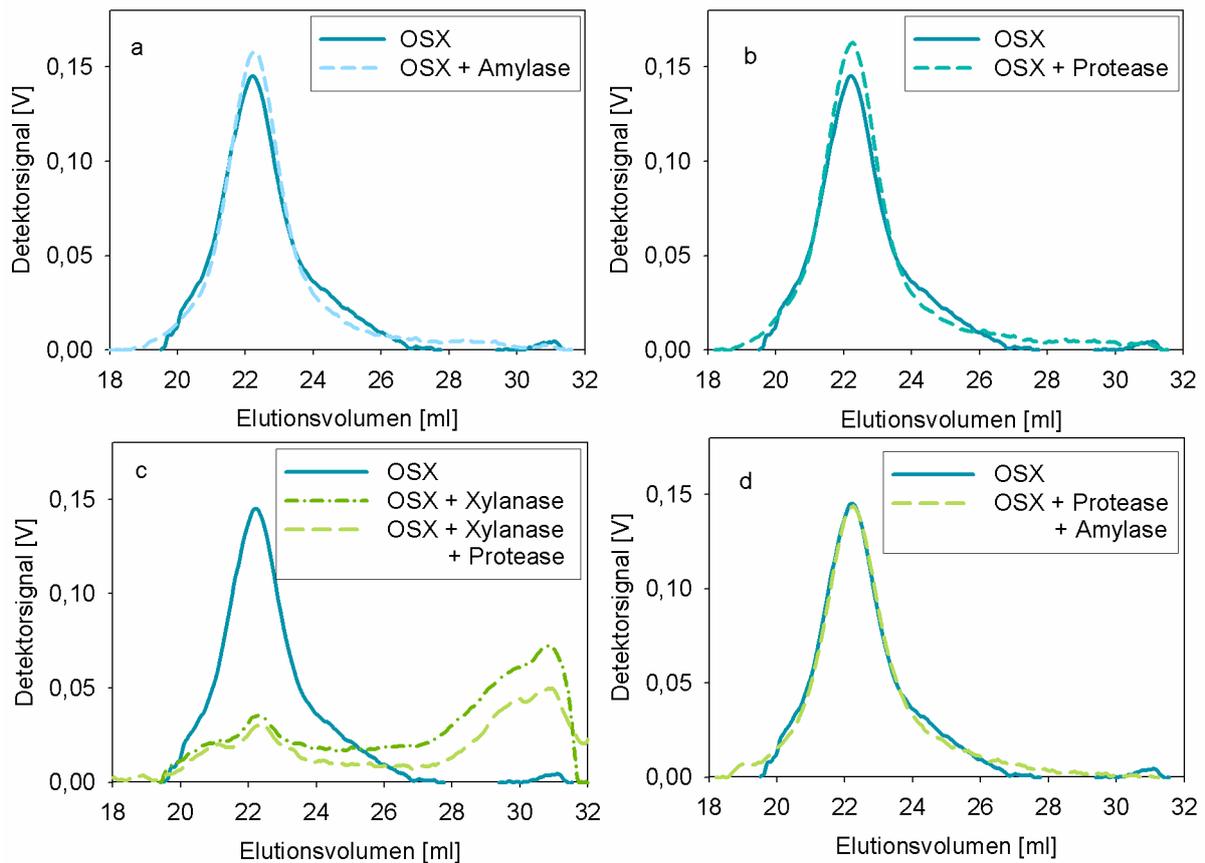


Abbildung 42 SEC-Elutionskurven nach enzymatischer Behandlung der OSX-Probe mit Amylase (a), Protease (b); Xylanasen (c) sowie Enzymmischungen (c und d)

Auch die WX-Probe wurde mit Enzymen (Xylanase, Protease sowie Enzymmischungen) behandelt, um den Anteil der unterschiedlichen Fraktionen am Polymernmix herauszufinden. Die SEC-Messungen der enzymatisch behandelten WX-Proben sind in Abbildung 43 dargestellt. Obwohl in der WX-Probe ein größerer Proteinanteil (circa 7 %) vorhanden war, zeigt die Elutionskurve in Abbildung 43a nach der Proteasebehandlung keine Veränderungen auf. Da laut Literatur die Proteinanteile von Weizenxylanen in einem Arabinogalactan-Komplex gebunden vorliegen, war es für das Enzym vermutlich aus sterischen Gründen nicht möglich, das Protein anzugreifen. Eine Behandlung mit Amylase erfolgte an der WX nicht, da in der Probe keine Stärke gefunden wurde. Die Behandlung mit Xylanase führte zu einem Abbau von 26 % der Probe. Es wurde somit im Vergleich zur Xylanasebehandlung von OSX 34 % weniger Probenmaterial durch die Xylanase abgebaut. Mit einer Mischung aus Xylanase und Protease konnte der Abbau der Probe auf 45 % gesteigert werden. Auf Basis der enzymatischen Abbauraten konnte somit gezeigt werden, dass die WX-Probe für die untersuchten Enzyme schlechter

zugänglich ist als die OSX-Probe. Ursächlich hierfür könnten die Proteinverunreinigungen sowie die hohe Zahl der Arabinoseseitenketten in der WX-Probe sein.

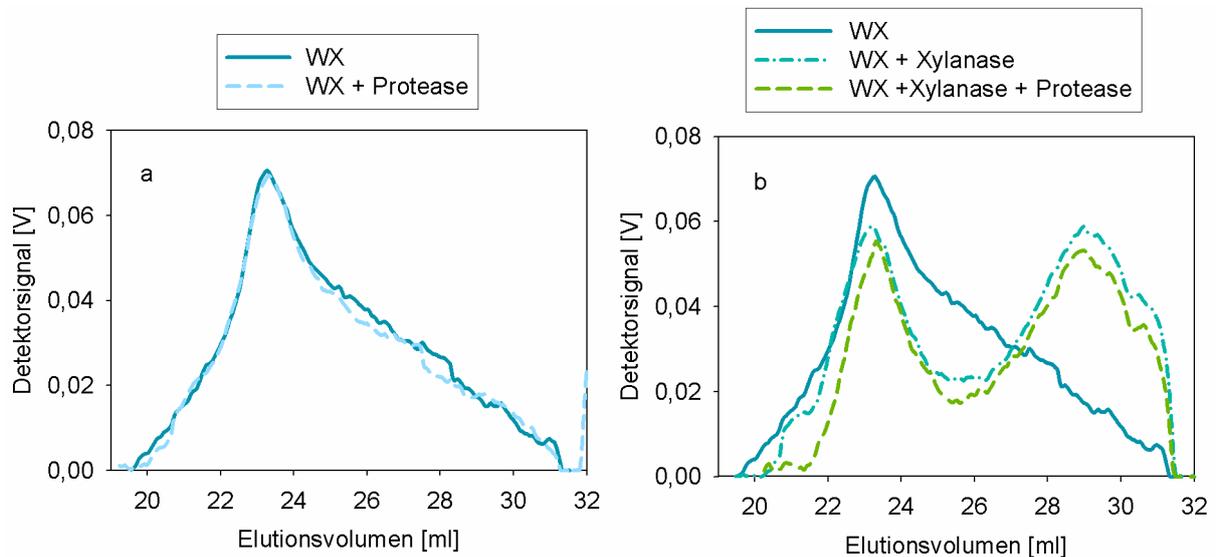


Abbildung 43 SEC-Elutionskurven nach enzymatischer Behandlung der WX-Probe mit Protease (a), Xylanasen (b) sowie Enzymmischungen (b)

4.1.2 Xylanderivate

Die Ausgangsxylane WX und OSX wurden am TITK mit unterschiedlichen Verhältnissen von 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid zu Anhydroxyloseeinheit (EPTA:AXE) umgesetzt. Die Derivatisierungsreaktion wurde bereits in Kapitel 2.4.3 ausführlich dargestellt. Die unbehandelten Xylane (OSX und WX) sowie die erzeugten kationischen Xylanderivate wurden bezüglich MS, der Ladungsdichte und des Aschegehaltes charakterisiert. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

4 Spezieller Teil

Tabelle 11 Charakterisierung der OSX- und WX-Ausgangsproben sowie deren Derivatisierungsprodukte und weiterer industrieller Papieradditive (Stärken, PAAM)

Proben	EPTA:AXE Verhältnis	MS ³	Ladungsdichte [µeq/g]	Aschegehalt [%]
OSX			-296,7	17,7
OSX 0,03	0.075:1	0,03	31,5	7,8
OSX 0,07	0.15:1	0,07	219,9	8,0
OSX 0,09	0.2:1	0,09	391,1	2,9
OSX 0,11	0.25:1	0,11	414,9	7,8
OSX 0,14	0.35:1	0,14	622,4	5,2
OSX 0,19	0.5:1	0,19	788,4	8,2
OSX 0,75	1:3	0,75	3462,8	- ¹
WX	-	-	-100,1	3,4
WX 0,01	0.075:1	0,01	33,2	14,4
WX 0,04	0.15:1	0,04	287,1	5,3
WX 0,33	0.5:1	0,33	729,4	15,2
WS 0,042 ²	-	0,042	129,7	2,9
MS 0,046 ²	-	0,052	242,9	3,0
KS 0,045 ²	-	0,052	267,2	3,2
PAAM	-	-	1445,5	-

¹ Die Probenmenge war für eine Bestimmung des Aschegehaltes zu gering

² Die Werte für den MS der kationischen Stärken wurden von Cargill zu Verfügung gestellt

³ Der MS wurde über den Stickstoffgehalt berechnet

Die Ladungsdichte der Ausgangsxylyane lag für das OSX bei -296,7 µeq/g und für das WX bei -100,1 µeq/g. Beide Ausgangsxylyane wiesen somit eine negative Ladungsdichte auf, die auf anionische Säuregruppen der Xylane zurückzuführen ist. Die Ladungsdifferenz von circa 200 µeq/g könnte auf eine unterschiedliche Zahl an MeGlcA-Seitenketten zurückzuführen sein. Die OSX-Probe enthielt maximal 5,7 mol% MeGlcA, während WX aus Weizenmehl nach Literaturangaben keine beziehungsweise nur sehr geringe Anteile an MeGlcA aufweisen (Ebringerova et al. 2005; Pellny et al. 2012; Saulnier et al. 2007).

Mit den Reagenzverhältnissen von 0,075:1 bis 1:3 EPTA:AXE wurden OSX-Derivate mit Ladungsdichten von 31,5 bis 3462,8 µeq/g synthetisiert. Die kationischen WX-Proben wurde mit EPTA:AXE-Verhältnissen von 0,075:1 bis 0,5:1 erzeugt. Die Ladungsdichten der kationischen WX lagen zwischen 33,2 und 729,4 µeq/g. Die Xylanderivate werden im Folgenden nach dem Ausgangsxylyan (OSX oder WX) und dem MS-Wert benannt, der nach der Derivatisierung ermittelt wurde. Beispielsweise

wird OSX, welches mit 0,075:1 EPTA:AXE zu einem MS von 0,03 umgesetzt wird, als OSX 0,03 bezeichnet.

Beim Vergleich der Umsetzungsraten von OSX und WX bei gleichem Reagenzverhältnis in der Derivatisierung (EPTA:AXE = 0,5:1) ergab die Synthese der WX einen höheren MS-Wert von 0,33. Erstaunlicherweise lag für OSX 0,19 (mit MS = 0,19) die Ladungsdichte bei 788 $\mu\text{eq/g}$, während WX 0,33 trotz eines höheren MS eine niedrigere Ladungsdichte von 729 $\mu\text{eq/g}$ aufwies. Der Stickstoffgehalt der Ausgangsproben wurde vom Stickstoffgehalt der kationisierten Proben abgezogen. Somit waren die verschiedenen Proteinanteile nicht der Grund für die unterschiedlichen MS-Werte. Eventuell sind die Unterschiede dadurch zu erklären, dass Reste des EPTA in der WX-Probe verblieben, ohne mit dem Xylan reagiert zu haben. Das unreaktierte und nicht ausgewaschene restliche EPTA fließt über den Stickstoffgehalt in die Elementaranalyse mit ein, erhöhte jedoch voraussichtlich nicht die Ladungsmenge der Probe.

Der Aschegehalt der Ausgangsxylane lag für OSX bei 17,7 % und für WX bei 3,4 %. Durch die Derivatisierung und die anschließende Waschbehandlung wurde der Aschegehalt der Proben jedoch verändert. Für die OSX-Derivate konnte der Aschegehalt auf 3-8 % gesenkt werden. Bei der Probe OSX 0,09 wurde der niedrigste Aschegehalt von 3 % gemessen. Dieser Aschewert entspricht dem Niveau der industriell produzierten kationischen Stärken. Nach der Derivatisierung und der Wäsche von WX wurde hier der Aschegehalt zum Teil bis auf 15 % erhöht (Tabelle 11). Eventuell sind nach der Umsetzung mit EPTA Chloranionen in den derivatisierten WX-Proben verblieben (vgl. Kapitel 2.4.3), die nicht wieder aus dem kationisierten WX entfernt werden konnten. Daher ist es möglich, dass Chlorverunreinigungen insbesondere bei den Proben WX 0,01 und WX 0,33 vorlagen, die zu den hohen Aschewerten von 15 % nach der Derivatisierung geführt haben.

In Tabelle 11 sind neben den ermittelten Werten für die Xylane und Xylanderivate auch drei kationische Stärken (WS 0,042 – Weizenstärke mit MS 0,042, MS 0,046 – Maisstärke mit MS 0,046, KS 0,045 – Kartoffelstärke mit MS 0,045) und ein kationisches Polyacrylamid (PAAM) aufgeführt. Kationische Stärke und PAAM sind industriell genutzte Papieradditive, die als Referenz zu den kationischen Xylanen eingesetzt wurden.

Die kationischen Stärken wiesen eine Ladungsdichte zwischen 130 $\mu\text{eq/g}$ und 267 $\mu\text{eq/g}$ auf und lagen somit in einem Bereich der Ladungsdichte wie OSX 0,07 und WX 0,04. Dagegen zeigte das PAAM eine deutlich höhere Ladungsdichte (1446 $\mu\text{eq/g}$) als die erzeugten kationischen OSX- und WX-Proben. Polyacrylamid ist ein Polymer aus sich wiederholenden Acrylamidbausteinen. Das bedeutet, dass jedes dritte C-Atom trägt die wirksame Amid-Gruppe, wie aus Abbildung 44 ersichtlich wird.

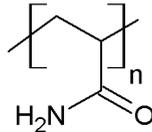


Abbildung 44 Darstellung von Polyacrylamid (PAAM) (Bos et al. 1999)

Hydrolyse der kationischen Xylane

Die Ausgangsxylane OSX und WX sowie die daraus hergestellten kationischen Xylanderivate wurden mittels einer einstufigen sauren Hydrolyse und nachfolgender HPLC-Chromatographie der Hydrolysate auf ihre abgebauten Monosaccharidanteile und weitere Abbauprodukte untersucht. In Abbildung 45 sind die HPLC-Chromatogramme der Hydrolysate dargestellt. In den Chromatogrammen sind die vier Peaks der mengenmäßig am häufigsten vorkommenden Monosaccharide Xylose, Arabinose, Glucose und Galactose im Elutionsbereich zwischen 22 und 35 ml gekennzeichnet. Deutlich erkennbar sind die höheren Arabinose- und Galactoseanteile im WX und in den WX-Derivaten. In den Chromatogrammen der hydrolysierten kationischen Xylane findet sich bei einer Retentionszeit von 9-10 min ein unbekannter Peak. Von der Retentionszeit kann dieser Peak keinem der underivatisierten Standard-Zuckerbausteine zugeordnet werden. Da die Trennung der in den Hydrolysaten enthaltenen monomeren Abbauprodukte in der Chromatographiesäule mit einem Anionenaustausch-Gel erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass anionische Abbauprodukte länger zurückgehalten wurden als kationische Abbauprodukte. Die kurze Retentionszeit von 9-10 min des unbekanntes Peaks lässt daher darauf schließen, dass an diesen Abbauprodukten die kationische Seitengruppe aus der Derivatisierung noch gebunden vorlag. Zudem war bei den Hydrolysaten mit einem höheren MS der Peak für mögliche kationische Abbauprodukte im Bereich zwischen 9-10 min größer als bei Proben mit einem niedrigeren MS (Abbildung 45b und 45d). Daher kann davon ausgegangen werden,

dass der Peak bei 9-10 min die kationischen Abbauprodukte der Xylanderivate repräsentiert.

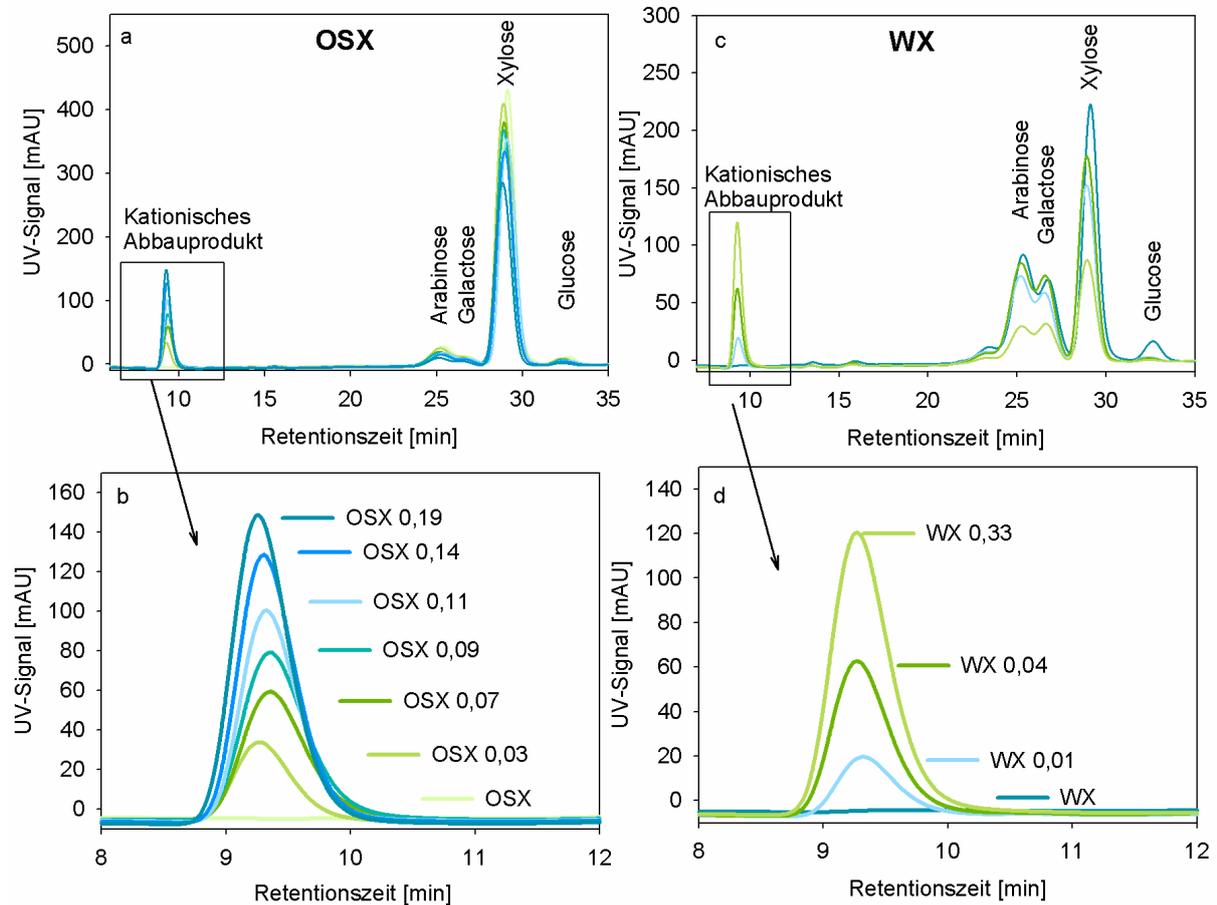


Abbildung 45 Borat AEC Chromatogramme der Abbauprodukte nach Hydrolyse von OSX und den OSX-Derivaten (a & b) sowie von WX und den WX-Derivaten (c & d); In den unteren Abbildungen 30b und 30d sind die Peaks der kationischen Abbauprodukte vergrößert dargestellt.

Neben der Erhöhung des Peaks der kationischen Abbauprodukte konnte bei Proben mit einem zunehmenden MS eine Abnahme der underivatisierten Monosaccharide im Elutionsbereich zwischen 22-35 ml beobachtet werden. Da diese Abnahme für alle Monosaccharide (Xylose, Arabinose, Glucose und Galaktose) erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass bei der Synthese der Proben nicht nur die Anhydroxylosebausteine, sondern auch die anderen Anhydrozucker kationisiert wurden. Da die kationischen Xylane jeweils unterschiedliche Aschegehalte aufwiesen, wurden die prozentualen Zuckergehalte nach Abzug des Aschegehaltes berechnet. Die Anteile der vier Monosaccharide Xylose, Arabinose, Glucose und Galaktose in den jeweiligen OSX-Derivaten sind in Abbildung 46 dargestellt. Anhand

dieser Abbildung zeigt sich, dass je höher der MS der Probe lag, desto geringer der Anteil der jeweiligen Monosaccharide war, die im Bereich zwischen 22-35 ml detektiert wurden. Der Gehalt an Xylose lag nach der Hydrolyse in der Ausgangsprobe bei über 85 %. Der gemessene Xylosegehalt der am stärksten derivatisierten Probe OSX 0,19 betrug nur noch 53 % und lag somit circa ein Drittel niedriger als in der Ausgangsprobe. Auch die Gehalte an Arabinose, Glucose und Galaktose lagen bei OSX 0,19 um knapp ein Drittel niedriger als in der Ausgangsprobe. Abbildung 46 zeigt deutlich, dass der Gehalt an underivatisierten Zuckern mit zunehmendem MS der OSX-Proben kontinuierlich abnimmt. Die ermittelten Bestimmtheitsmaße (R^2) für die vier Zucker Xylose, Arabinose, Glucose und Galaktose liegen im Bereich zwischen 80-99 % und zeigen somit deutlich, dass ein klarer linearer Zusammenhang zwischen dem MS-Wert der Probe und dem Gehalt an den vier underivatisierten Zuckern besteht.

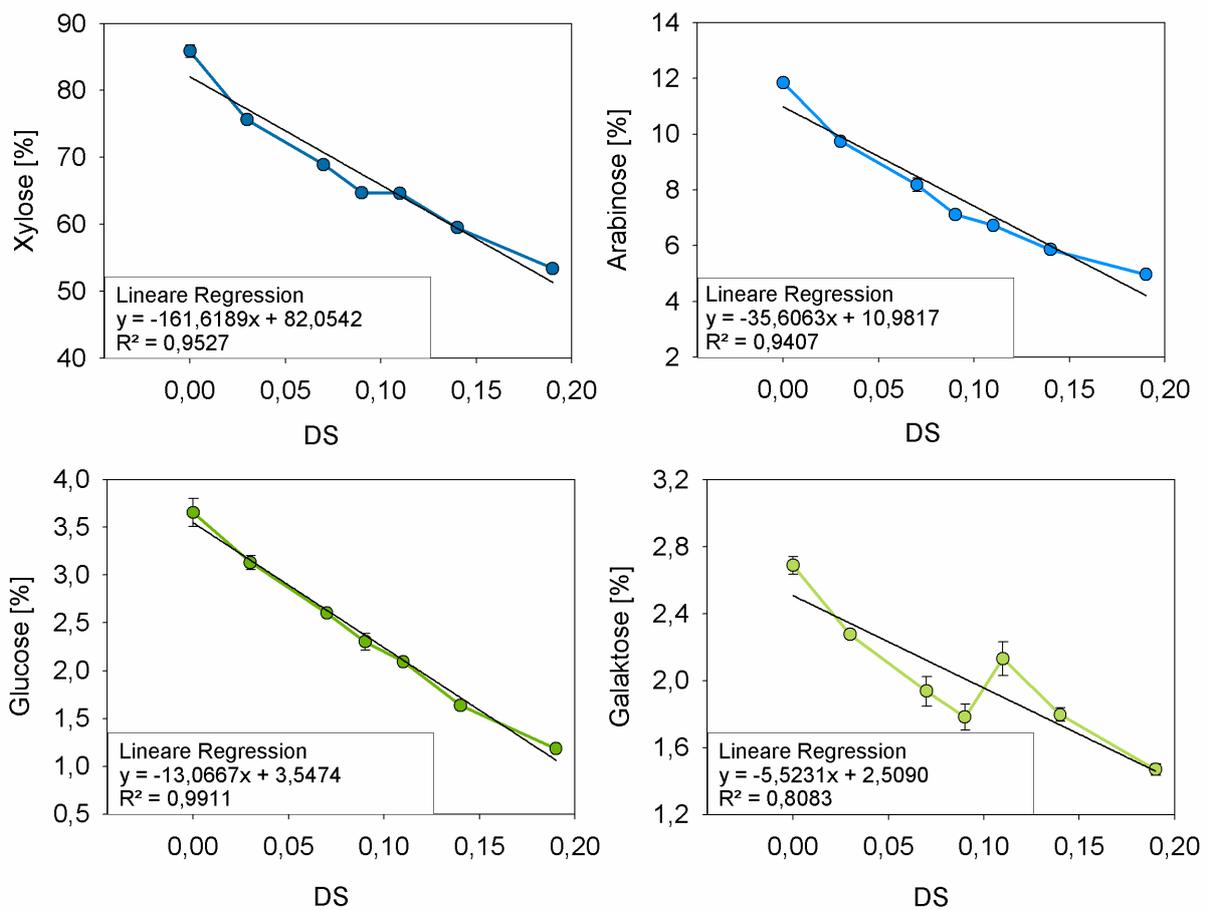


Abbildung 46 Zuckergehalte von OSX und den kationischen OSX-Proben sowie die linearen Regressionsgeraden zu den dargestellten Verlaufskurven

Der Gehalt an underivatisierten Monosacchariden in den WX-Derivaten ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Regressionsgeraden bestätigen die Beobachtung, dass ein höherer MS der WX-Proben zu einem geringeren Gehalt an underivatisierten Zuckern in den Hydrolysaten führt. Die ermittelten R^2 -Werte liegen für Xylose, Arabinose und Galaktose im Bereich zwischen 90-99 % und zeigen somit, dass für diese drei Zucker ebenfalls ein klarer linearer Zusammenhang besteht. Im Gegensatz dazu nimmt der Glucosegehalt der kationischen WX-Proben im Vergleich zu der Ausgangsprobe rapide ab. Das Bestimmtheitsmaß dieser Regressionsgerade liegt jedoch nur bei 28 %. Somit besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den MS-Werten und der Abnahme der underivatisierten Glukose. Grund hierfür könnte sein, dass die WX-Ausgangssprobe ungebundene Glucose enthielt, welche durch die Reinigungsschritte nach der Kationisierung weitestgehend entfernt wurde.

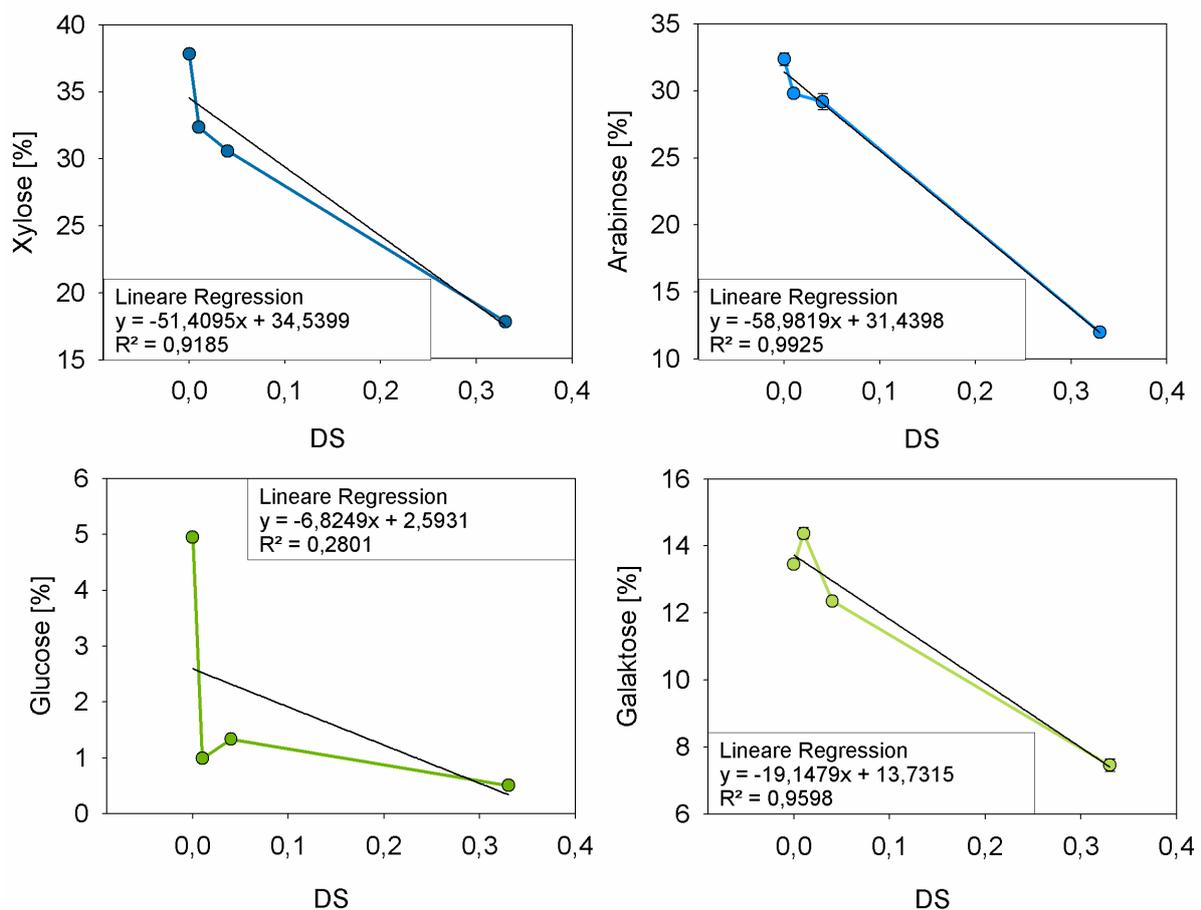


Abbildung 47 Zuckergehalte von WX und kationischen WX-Proben sowie die linearen Regressionsgeraden zu den dargestellten Verlaufskurven

Da anhand der vorhergehenden Ergebnisse gezeigt werden konnte, dass die Derivatisierung nicht nur an den Xylosebausteinen, sondern auch an den Arabinose-, Galaktose- und Glucosebausteinen erfolgt, ist es von weiterem Interesse, ob alle Zuckerbausteine im gleichen Maße für die Kationisierung zugänglich waren oder ob einige Anhydrozucker stärker als andere derivatisiert wurden.

Daher wurde die prozentuale Abnahme der Zuckerbausteine im Vergleich zur Ausgangsprobe berechnet. Die so berechneten Werte sind für die vier Monomierzucker (Xylose, Arabinose, Glucose und Galaktose) der OSX- und WX-Derivate in Tabelle 12 dargestellt. Die prozentuale Abnahme der Xylose war bei jeder einzelnen Proben niedriger als die prozentuale Abnahme von Arabinose, Galaktose oder Glucose. Daher lässt sich anhand dieser Tabelle abgelesen, dass die Anhydroxylose in den OSX Proben bei der Kationisierung weniger stark derivatisiert wurde als die anderen Anhydrozuckerbausteine. Die Gründe für die geringere Kationisierung der Xylose sind, dass weniger freie Hydroxylgruppen zur Verfügung standen als bei den Seitengruppen und die Seitengruppen aus sterischen Gründen leichter zugänglich sind als die Anhydroxylose.

In den Hydrolysaten der gering kationisierten Weizenxylane war keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Zudem war die Differenz der Galaktose bei WX 0,01 zu niedrig, um dargestellt zu werden. Lediglich bei der höher kationisierten Probe WX 0,33 ist zu erkennen, dass die Zuckerbausteine aus den Seitengruppen in höherem Maße derivatisiert worden sind als die Xylose.

4 Spezieller Teil

Tabelle 12 Prozentuale Differenz der Monomierzucker (Xylose, Arabinose, Glucose und Galaktose) der kationischen Xylane zu den Ausgangsproben (OSX; WX)

	Xylose [%]	Arabinose [%]	Galaktose [%]	Glucose [%]
OSX 0,03	12	18	15	14
OSX 0,07	20	31	28	29
OSX 0,09	25	40	34	37
OSX 0,10	25	43	21	43
OSX 0,14	31	51	33	55
OSX 0,19	38	58	45	68
WX 0,01	15	8	-	80
WX 0,04	19	10	8	73
WX 0,33	53	63	45	90

Im weiteren Verlauf wurde untersucht, ob es möglich ist, einen Faktor zu ermitteln, mit dem der MS direkt über die Peakflächen aus der Borat-AEC Messung berechnet werden könnte. Die kationischen Hydrolyseprodukte der kationischen Xylane waren in den Chromatogrammen jeweils beim Peak zwischen 9-10 min zu sehen. Die Fläche dieses Peaks wurde mit der Fläche des dazugehörigen Xylosepeaks normiert, um eine Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu schaffen. Die normierte Peakfläche (Verhältnis kationischem Hydrolyseprodukte / Xylose) ist in Abbildung 48a für die kationischen OSX und in 48b für die kationischen WX dargestellt. Mit höheren MS-Werten steigt die Peakfläche der kationischen Hydrolyseprodukte bei den OSX- und WX-Derivaten an. Die dargestellten Kurven sind nahezu linear. Somit verhält sich der MS zur normierten Peakfläche direkt proportional. Anhand der Steigung der linearen Regression kann der Faktor abgelesen werden, der das Verhältnis zwischen der Peakfläche und dem MS beschreibt. Dieser liegt bei OSX bei 1,4 und bedeutet, dass bei einem MS von 0,1 die Größe der normierten Peakfläche 0,14 beträgt. Somit können nun die derivatisierten Zuckerbausteine in den Hydrolysaten der kationischen OSX gemessen werden und mittels des ermittelten Faktors von 1,4 der MS der kationischen OSX-Probe berechnet werden. Bei WX verläuft die Kurve ebenfalls linear. Der Faktor liegt jedoch bei 1,9. Somit kann nach diesen ersten Erkenntnissen über die Multiplikation der Peakfläche der kationischen Abbauprodukte mit dem jeweiligen Faktor für OSX oder WX der MS der Probe berechnet werden.

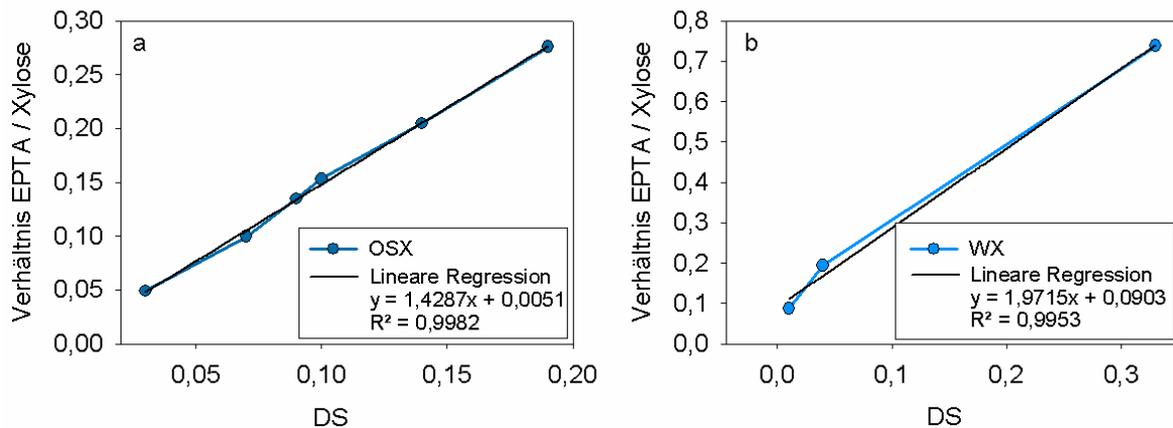


Abbildung 48 Korrelation zwischen der normierten Peakfläche der kationischen Hydrolyseprodukte (Elution bei 9-10 ml) und den MS-Werten der kationischen OSX- (a) und der kationischen WX-Proben (b).

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden Ausgangsxylane (OSX und WX) und der kationischen Xylanderivate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der Hauptbestandteil der OSX-Probe war mit circa 66 % Arabinoglucuronoxylan, für das ein Arabinose/Xylose-Verhältnis von 0,1 ermittelt wurde. Somit trägt jeder zehnte Xylosebaustein eine Arabinoseseitengruppe. Die Verunreinigungen durch Lignin und Ascherückstände lagen nach der Derivatisierung bei circa 10 %. Zum größten Teil sind diese auf Ascheverunreinigungen zurückzuführen.

Die WX-Probe bestand zu circa 70 % aus einem Arabinoxylan, welches ein Arabinose/Xylose-Verhältnis von circa 0,7 aufwies und somit eine wesentliche höhere Anzahl an Arabinoseseitengruppen als die OSX-Probe hatte. Neben dem Arabinoxylan waren in der WX-Ausgangspolymere Arabinogalactananteile (22 %) und Proteinbestandteile (7 %) vorhanden. Möglicherweise sind die Proteine über kovalente Bindungen mit den Arabinogalactanen verbunden und kommen als hochmolekulare Arabinogalactan-Proteinkomplex in der WX-Probe vor. Das durchschnittliche M_w der OSX-Probe lag bei 24.000 g/mol mit einer niedrigen Dispersität von 1,6. Das M_w der WX-Probe war mit 44.000 g/mol fast doppelt so hoch wie bei der OSX-Probe. Die sehr hohe Dispersität von 6,8 könnte auf das Vorhandensein der hochmolekularen Arabinogalactan-Protein-Komplexe in der WX-Probe zurückzuführen sein.

Die Derivatisierung der anfangs anionischen Xylane mittels EPTA ermöglichte die Erzeugung von kationischen Xylanprodukten mit unterschiedlichen

Funktionalisierungsgeraden. Die kationischen Xylane wiesen maximale MS Werte von 0,2-0,3 bei einer kationischen Ladungsdichte von circa 700 $\mu\text{eq/g}$ auf. Die Derivatisierung erfolgte nicht nur an den Xylosebausteinen der Xylane. Zusätzlich wurden meist sogar im höheren Maße die Arabinose-, Galactose- und Glucosebausteine kationisiert.

4.1.3 Charakterisierung der Faserstoffe

Zusammensetzung der Faserstoffe

Faserstoffe bilden den Hauptbestandteil von Papier. Zur Herstellung von Papier werden Altpapierfaserstoffe sowie aus Holz hergestellte Zellstoffe oder Holzstoffe eingesetzt. In dieser Arbeit wurden ein Eukalyptus-Kraftzellstoff und zwei Altpapierfaserstoffe (I & II) für die Papierherstellung verwendet. Der Mahlgrad von Zellstoffen ist einer der wichtigsten Einflussfaktoren beim Papiermachen, denn der Mahlgrad beeinflusst maßgeblich die resultierenden Papierfestigkeiten. Nicht oder nur niedrig gemahlene Zellstoffe ergeben meist Papiere mit geringeren Festigkeiten als Papiere aus stärker gemahlene Faserstoffen. Eine zu intensive Mahlung kann jedoch zu einem Abfall der Papierfestigkeiten führen. Vorherige Untersuchungen zum Einsatz von kationischen Xylanen zur Verbesserung der Papierfestigkeiten zeigten, dass der festigkeitssteigernde Effekt einer Xylanzugabe bei leicht gemahlene Laubholzsulfatzellstoffen am stärksten ausgeprägt ist (Schwikal 2007). Der Eukalyptuszellstoff wurde daher nur leicht auf einen Schopper Riegler (SR°) von 25 SR° angemahlen. Der Weißgrad des gebleichten Zellstoffs lag bei 88 % ISO. Die Altpapierfaserstoffe wurden nicht gemahlen, da ihr Mahlgrad bereits bei 46 SR° (Altpapierfaserstoff I) beziehungsweise bei 38 SR° (Altpapierfaserstoff II) lag. Für beide Altpapierfaserstoffe wurde ein Weißgrad von 33 % ISO ermittelt. Der niedrigere Weißgrad der Altpapierfaserstoffe ist auf einen höheren Gehalt an chromophoren Verunreinigungen, insbesondere Lignin und dispergierter Farbstoffe, zurückzuführen.

Des Weiteren wurden die Kohlenhydratzusammensetzung, der Aschegehalt und der Hydrolyserückstand der drei Faserstoffe bestimmt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 13 dargestellt.

Die Bestimmung der KH-Zusammensetzung des Eukalyptus-Kraftzellstoffes ergab einen Glucoseanteil von 85 % und einen Xyloseanteil von 15 %. Somit enthielt der

Laubholz-Zellstoff nahezu nur Cellulose und Xylan. Der Glucosegehalt war in beiden Altpapierfaserstoffen mit 54 beziehungsweise 57 % deutlich niedriger. Des Weiteren wurden bei den Altpapierfaserstoffen 8-9 % Xylose und 4-5 % Mannose nachgewiesen. Die Altpapierstoffe enthielten somit neben Cellulose und Xylanen auch Mannane, die auf das Vorhandensein von Nadelholzfaser in den Altpapierfaserstoffen zurückgehen.

Der Eukalyptus-Kraftzellstoff wies nach der Hydrolyse keinen Rückstand und somit auch kein Klason-Lignin auf. Dies entsprach der Erwartung, da hochgebleichte Kraftzellstoffe mehr oder weniger als ligninfrei zu bezeichnen sind. Für die Altpapierstoffe wurde ein hoher Hydrolyserückstand von circa 16 % ermittelt. Der Hydrolyserückstand ist auf einen höheren Ligningehalt zurückzuführen, jedoch ist davon auszugehen, dass im Rückstand auch geringfügige Aschebestandteile enthalten sind, da die Altpapierstoffe 13-15 % anorganische Verunreinigungen enthielten.

Die Summe aus Kohlenhydratanteil, Hydrolyserückstand und Aschegehalt lag beim Altpapierfaserstoff II mit 101,7 % etwas über 100 %, da im Hydrolyserückstand enthaltene Aschebestandteile eventuell doppelt erfasst wurden und zudem bei der Hydrolyse der Polysaccharide Wassermoleküle an die Kohlenhydrate angelagert wurden.

4 Spezieller Teil

Tabelle 13 Analysewerte für die Faserstoffe, die zur Prüfpapierherstellung in Kombination mit den Xylanen eingesetzt wurden (n.d. – nicht detektiert)

	<i>Eukalyptus- Kraftzellstoff</i>	<i>Altpapierfaserstoff</i>	
	[% abs.]	<i>I</i> [% abs.]	<i>II</i> [% abs.]
Glucose	85	54,3	57,1
Xylose	15	8,1	8,9
Mannose	0,2	4,2	4,6
Galaktose	n.d.	0,7	0,7
Arabinose	0,1	0,6	0,6
Rhamnose	n.d.	0,1	0,1
Hydrolyserückstand ¹	-	15,9	16,1
Aschegehalt	0	15,3	13,6

¹ Hydrolyserückstand nach zweistufiger Hydrolyse entspricht in etwa dem Gehalt an Klason-Lignin

Morphologie der Faserstoffe

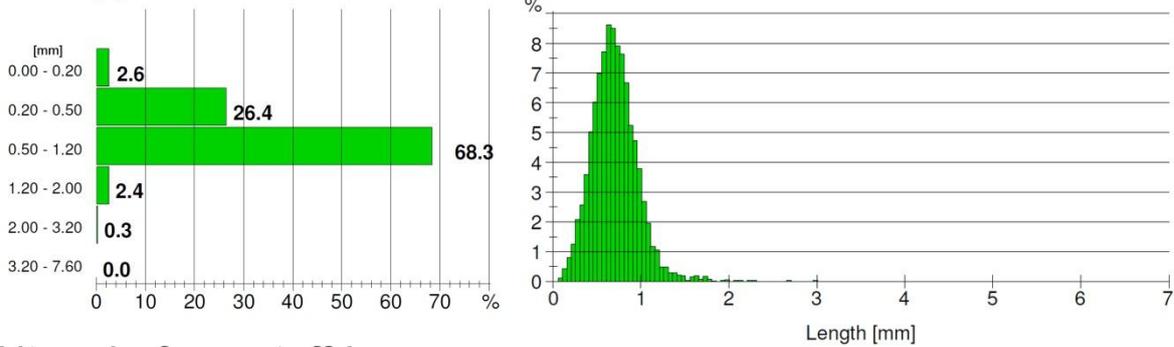
Die Faserlängenverteilungen des Eukalyptus-Kraftzellstoffes und der beiden Altpapierfaserstoffe sind in Abbildung 49 dargestellt.

Die Altpapierfaserstoffe enthielten einen größeren Anteil (6-7 %) an Feinstoffen (Länge unter 0,2 mm) als der Eukalyptus-Kraftzellstoff (3 %). Kurzfasern zwischen 0,2-0,5 mm sowie 0,5-1,2 mm waren in größeren Mengen (26 %; 68 %) im Eukalyptus-Kraftzellstoff enthalten als in den Altpapierfaserstoffen (20 %; 44 %). Nur ein geringer Anteil von 2 % der Eukalyptus-Kraftzellstofffasern war länger als 1,2 mm. Dagegen hatten 27-32 % der Altpapierfasern eine Länge zwischen 1,2-5 mm. Dieser Anteil ist mehrheitlich auf Nadelholzfasern zurückzuführen, da die Länge unbehandelter Laubholzfasern maximal bei 2,0 mm liegt. Im Vergleich der Altpapierstoffe untereinander wies Altpapierfaserstoff I einen um 2 % höheren Feinstoffanteil und einen um 5 % niedrigeren Anteil an Fasern mit einer Länge über 1,2 mm auf. Somit ist der Altpapierstoff II der etwas langfaserige Faserstoff.

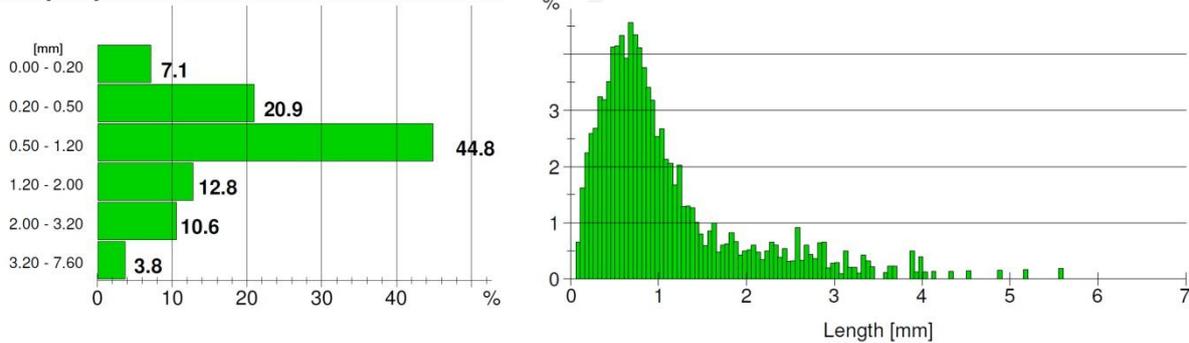
Der Unterschied zwischen den Altpapierfaserstoffen und dem Eukalyptus-Kraftzellstoff bezüglich der Faserlängenverteilung ist darauf zurückzuführen, dass in Altpapierstoffen Fasern aus Holzstoff sowie Laub- und Nadelholzrohstoffen enthalten

sind. Diese Mischung trägt dazu bei, dass die beiden Altpapierfaserstoffe eine wesentlich heterogenere Faserlängenverteilung aufweisen als der Eukalyptus-Kraftzellstoff (Abbildung 49).

Eukalyptus-Kraftzellstoff



Altpapierfaserstoff I



Altpapierfaserstoff II

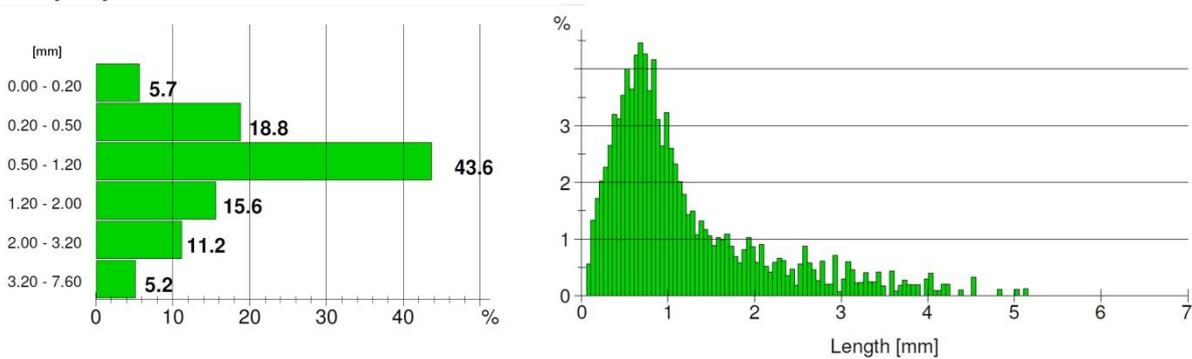


Abbildung 49 Längengewichtete Verteilung der Faserlängen des Eukalyptus-Kraftzellstoffs und der Altpapierfaserstoffe; links Faserlängenfraktionen; rechts Faserlängenverteilung

Für die weitere Beschreibung der Fasermorphologie sind die durchschnittliche Faserlänge und -breite sowie der Feinstoff- und Gefäßanteil für den Eukalyptus-Kraftzellstoff und die beiden Altpapierfaserstoffe in Tabelle 14 aufgelistet. Der Eukalyptus-Kraftzellstoff besaß die geringste durchschnittliche Faserlänge (0,64 mm; längengewichtet). Die Altpapierfaserstoffe bestanden im Mittel aus längeren Fasern

(1,05-1,14 mm; längengewichtet). Der durchschnittliche Faserdurchmesser war beim Eukalyptus-Kraftzellstoff geringer (16 µm) als bei den Altpapierfaserstoffen (20 µm). Der Feinstoffanteil war, wie bereits erwähnt, in den Altpapierfaserstoffen höher als beim Eukalyptus-Kraftzellstoff. Der bei der Messung ausgewiesene Anteil an Gefäßzellen war im Eukalyptus-Kraftzellstoff niedriger (77 pro 1000 Fasern) als bei den Altpapierfaserstoffen (103-111 pro 1000 Fasern). Die hohen Werte für den Gehalt an Gefäßzellen der beiden Altpapierstoffe dürfte auf flächige Artefakte zurückzuführen sein, die vom Analysengerät als Gefäßzellen eingestuft wurden.

Die Fasermorphologie der beiden Altpapierfaserstoffe unterscheidet sich nur unwesentlich voneinander. Im Vergleich zum Eukalyptus-Kraftzellstoff sind die Altpapierfaserstoffe heterogener und langfaseriger, haben jedoch auch einen höheren Feinstoffanteil.

Tabelle 14 Fasermorphologie des Eukalyptus-Kraftzellstoffs und der Altpapierstoffe; (L) bedeutet längengewichteter Mittelwert

		<i>Eukalyptus- Kraftzellstoff</i>	<i>Altpapierfaserstoff- I</i>	<i>II</i>
Faserlänge (L)	[mm]	0,64	1,05	1,14
Faserdurchmesser	[µm]	16	20,2	20,7
Feinstoff (I)	[%]	2,9	7,7	5,7
Gefäße / 1000 Fasern		77,3	102,9	110,6

4.2 Anwendungen der Xylane als Papieradditiv zur Festigkeitserhöhung

Ein Bereich, der ein hohes Potential für die Anwendung von polymeren Xylanen im industriellen Maßstab aufweist, ist die Papierherstellung. In der Papierproduktion werden verschiedenste Additive (Stärke, kationische Stärken, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose) eingesetzt, um die gewünschten Festigkeiten der hergestellten Papiere individuell anpassen zu können, da je nach Endprodukt unterschiedliche hohe Ansprüche an die Papierfestigkeiten gestellt werden. Zudem treibt der stetig ansteigende Faserstoffpreis die Papierhersteller dazu, höhere Gehalte an günstigerem anorganischem Füllstoff einzusetzen oder die Grammaturen der Papiere weiter zu verringern. Damit die Papiere weiterhin die benötigten Festigkeiten behalten, werden verstärkt Additive eingesetzt. Xylane haben bei der Papierherstellung seit jeher eine große Bedeutung, denn schon bei der Zellstoffherstellung ist ein hoher Xylananteil erwünscht, um hohe Ausbeuten und Festigkeiten zu erzielen (Schonberg et al. 2001). In den eigenen Untersuchungen wurden OSX, WX sowie deren Derivate bei der Papierherstellung zugegeben und die resultierenden Papierfestigkeiten bestimmt. Als Vergleich mit industriell verwendeten Produkten wurden auch Prüfblätter mit drei kationischen Stärken hergestellt. Die ermittelten Festigkeiten der Prüfblätter mit Xylan- und Stärkezusatz wurden anschließend verglichen. Die Absorption der Papieradditive beeinflusst maßgeblich die resultierende Papierfestigkeit. Wegen der elementaren Bedeutung der Additivabsorption am Zellstoff wurde auch der Einfluss der Ladungsdichte von drei unterschiedlich geladenen OSX auf die Additivabsorption ermittelt.

4.2.1 Vergleich der Papierfestigkeiten nach Zugabe von WX und OSX

In den ersten Versuchen wurden WX und OSX sowie deren kationisierte Derivate in der Masse zum Eukalyptus-Kraftzellstoff hinzugegeben, um anschließend die Festigkeit der damit hergestellten Prüfpapiere zu ermitteln. Die Einsatzmenge der kationisierten Xylane beziehungsweise unbehandelten Xylane betrug bei der Prüfblattherstellung 4 % (bezogen auf Zellstoff). Die Kationisierung der für diesen Versuch verwendeten Xylane erfolgte mit EPTA:AXE-Verhältnissen von 0,075:1, 0,15:1 und 0,5:1. Bei diesen Umsetzungen wurden die kationischen Xylan-Proben OSX 0,03, OSX 0,07 und OSX 0,19 sowie WX 0,01, WX 0,04 und WX 0,33 hergestellt, deren Ladungsdichten bereits in Tabelle 11 aufgeführt ist. Die ermittelten

Tensile-, Burst- und Tear-Indices der erzeugten Prüfblätter sind in Abbildung 50 dargestellt.

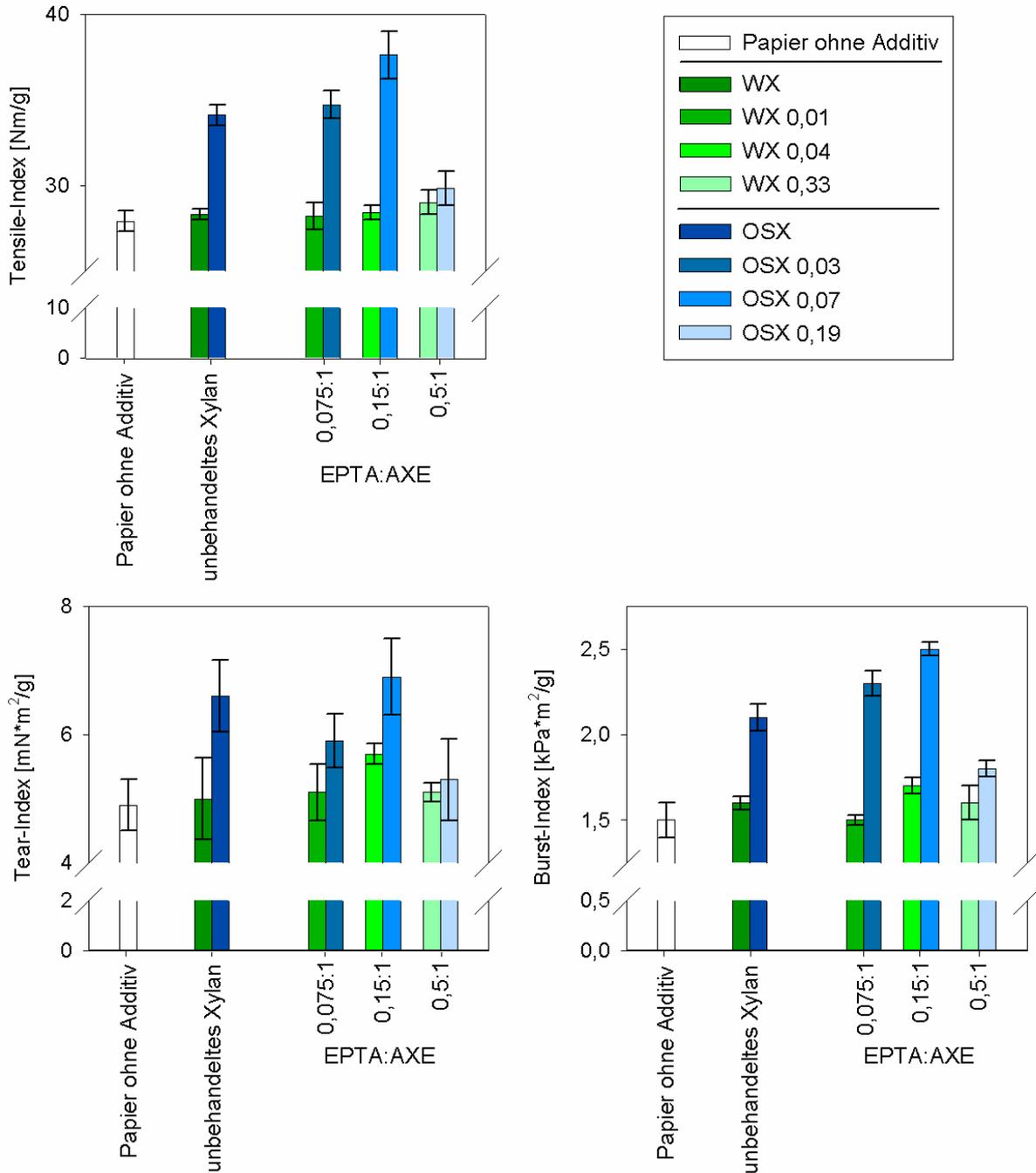


Abbildung 50 Einfluss der Xylanzugabe (OSX und WX sowie deren kationischen Derivate) auf den Tensile- (a), Burst- (b) und Tear-Index (c) der Prüfpapiere. Alle Prüfblätter wurden mit 4 % Additivzugabe (bezogen auf den Zellstoff) hergestellt.

Das Rohpapier ohne Xylanzugabe hatte einen Tensile-Index von 28 Nm/g, einen Burst-Index von 1,5 kPa*m²/g und einen Tear-Index von 5 mN*m²/g. Die Zugabe von 4 % unbehandeltem OSX zum Zellstoff erhöhte den Tensile-Index um 22 % auf 34 Nm/g. Der Burst-Index konnte durch 4 % OSX-Zugabe um 40 % und der Tear-Index um 35 % gesteigert werden. Die Verwendung der leicht kationisierten Probe OSX 0,03 führte im Vergleich zu den unbehandelten Xylan lediglich zu einem höheren Burst-Index der Prüfblätter. Der Einsatz des OSX 0,07, welches mit einem höheren Verhältnis von 0,15:1 EPTA:AXE hergestellt wurde, führte zur Steigerung aller drei Festigkeitsindices. Die erreichten Festigkeiten betragen 38 Nm/g für den Tensile-Index, 2,5 kPa*m²/g für den Burst-Index und 5,7 mN*m²/g für den Tear-Index. Im Vergleich zum Rohpapier wurden die Festigkeiten um 35 % für den Tensile-Index und 66 % für den Burst-Index gesteigert. Der Tear-Index nach Zugabe von OSX 0,07 konnte im Vergleich zu dem Einsatz von underivatisiertem OSX nur geringfügig gesteigert werden. Die Zugabe von OSX 0,19, hergestellt mit einem hohen Verhältnis von 0,5:1 EPTA:AXE, führte zu einer sehr geringen Erhöhung der Festigkeiten im Vergleich zu den Rohpapieren (100 % Eukalyptus Kraftzellstoff). Der Kationisierungsgrad der Probe war zu hoch und wirkte sich bereits negativ auf die Steigerung der Papierfestigkeit aus.

Die Zugabe von WX zum Rohpapier erhöhte keine der drei untersuchten Festigkeiten entscheidend. Lediglich der Einsatz von WX 0,04 (0,15:1 EPTA:AXU) erhöhte leicht den Burst-Index um 13 % beziehungsweise den Tear-Index um 16 %.

Die unterschiedliche Wirkung der OSX- und WX-Derivate ist vermutlich auf drei Punkte zurückzuführen:

- Der höhere Gehalt an Proteinverunreinigungen im WX kann sich negativ auf die festigkeitssteigernde Wirkung ausgeübt haben. Die Proteinverunreinigungen liegen in Form von Arabinogactankomplexen in einer globulären Struktur vor, welche als „wattle blossom“ Model bezeichnet wird (Ellis et al. 2010; Gollner et al. 2010). Diese Komplexe liegen nicht wie Xylane linear vor und können daher voraussichtlich nicht im gleichen Maße zwischen den Fasern vernetzend wirken.
- Das WX war zudem wesentlich stärker mit Arabinoseseitengruppen substituiert. Der hohe Anteil an Arabinoseseitengruppen wirkt sich negativ auf die Absorption der Xylane an der Zellstofffaser aus. Eine geringere Absorption

führt zu einer geringeren Vernetzung zwischen den Fasern und zu einer geringeren Steigerung der Papierfestigkeiten (Kabel et al. 2007).

- Der unterschiedliche Anteil an 4-O-Methylglucuronsäure in OSX und WX könnte eine weitere Erklärung für die Festigkeitsunterschiede darstellen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Additiv und Fasern und zwischen den Additiven selbst haben einen gravierenden Einfluss auf die Papierfestigkeiten (Schwikal et al. 2011). Ein höherer Gehalt an MeGlcA erhöht die Bindungen zwischen den anionischen OH-Gruppen der Xylane und den kationischen Gruppen und kann daher quervernetzend wirken. Im OSX war, bedingt durch den Gehalt an MeGlcA, die anionische Ladung um 197 $\mu\text{eq/g}$ höher als in WX. In Xylanen aus Endospermengewebe von Weizenkörnern, wie beim WX, sind dahingegen nahezu keine MeGlcA enthalten (Pellny et al. 2012; Saulnier et al. 2012).

Aufgrund der niedrigen Festigkeitserhöhung wurden in den folgenden Experimenten zur Steigerung der Papierfestigkeit keine weiteren WX-Proben eingesetzt.

4.2.2 Einfluss der Xylandosierung und des MS auf die Festigkeitserhöhung

In den ersten Versuchen (Kapitel 4.2.1) wurde durch den Einsatz von 4 % OSX 0,07, welches eine mittlere kationische Ladung von 220 $\mu\text{eq/g}$ aufwies, die höchste Steigerung der Festigkeiten erreicht. Diese Probe wurde mit dem EPTA:AXE Verhältnis von 0,15:1 hergestellt. Der Einsatz von OSX 0,19, welches beim höheren EPTA:AXE-Verhältnis von 0,5:1 derivatisiert wurde und eine Ladungsdichte von 788 $\mu\text{eq/g}$ hatte, resultierte dagegen in einer geringeren Festigkeitssteigerung. Um die optimale OSX-Zugabe in Abhängigkeit von den MS-Werten beziehungsweise von der daraus resultierenden Ladungsdichte zu finden, wurden drei weitere OSX-Proben (EPTA:AXE-Verhältnisse 0,2:1; 0,25:1 und 0,35:1) synthetisiert und für die Herstellung weiterer Prüfblätter eingesetzt. Die neu gewonnenen Xylanderivate besaßen Ladungsdichten zwischen 400-625 $\mu\text{eq/g}$ und lagen somit zwischen den Ladungsdichten der im vorherigen Kapitel untersuchten OSX-Derivate OSX 0,07 und OSX 0,19. Der Zusammenhang zwischen EPTA:AXE-Verhältnis bei der Derivatisierung und den resultierenden MS und Ladungsdichten der OSX-Proben ist zur besseren Übersicht in Abbildung 51 dargestellt.

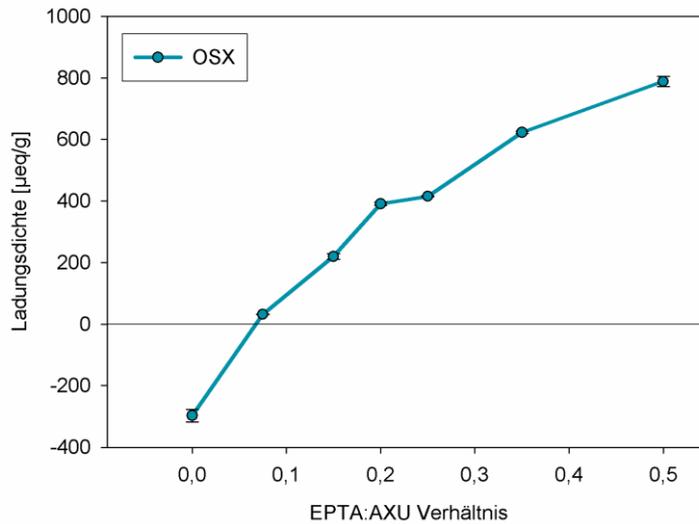


Abbildung 51 Zusammenhang zwischen EPTA:AXE-Verhältnis und erzielter Ladungsdichte bei der Derivatisierung von OSX

Mit dem gesamten Satz der OSX-Derivate wurden Prüfpapiere mit unterschiedlichen Einsatzmengen zwischen 0,25 % und 6 % hergestellt. Die prozentuale Einsatzmenge der Proben bezieht sich auf den eingesetzten Zellstoff. Eine höhere Zugabe als 6 % wird in der Industrie für Trockenfestigkeitsadditive aus ökonomischen Gründen nicht vorgenommen und wurde daher auch nicht bei der Xylanzugabe eingesetzt. In Abbildung 52 sind die Festigkeitssteigerungen in Prozent für Tensile-, Tear- und Burst-Index dargestellt. Die Prozentwerte beziehen sich dabei auf die Festigkeitserhöhung im Vergleich zur Papierfestigkeit ohne Additiveinsatz.

Eine Erhöhung der Papierfestigkeit wurde bereits bei einer Zugabe von 0,25 % für alle OSX-Proben erreicht. Die höchsten Steigerungen konnten beim Einsatz von 4 – 6 % erreicht werden. Die Zugabe der Derivate mit einem MS von 0,07 und 0,09 führten dabei zu den höchsten Festigkeiten. Ein niedrigerer oder höherer MS der Derivate steigerte die Festigkeiten im geringeren Maße. Der detaillierte Vergleich von OSX 0,07 und OSX 0,09 zeigt, dass die maximale Festigkeitssteigerung für OSX 0,07 nach einer Zugabe von 6 % und für OSX 0,09 bereits nach der Zugabe von 4 % erreicht wurden. Eine Steigerung der Einsatzmenge von OSX 0,09 auf 6 % resultierte in keiner weiteren Festigkeitssteigerung. Der direkte Vergleich der jeweiligen Optima zeigt, dass die Festigkeitserhöhung mit 4 % OSX 0,09 etwas besser war als bei 6 % OSX 0,07. Der unterschiedliche Effekt der kationisierten OSX kann auf die

Ladungsdichte zurückgeführt werden. OSX 0,07 wurde mit 0,15:1 EPTA:AXE umgesetzt und besaß eine Ladungsdichte von 220 $\mu\text{eq/g}$, während OSX 0,09 nach der Umsetzung beim EPTA:AXE-Verhältnis von 0,2:1 mit 391 $\mu\text{eq/g}$ eine fast doppelt so hohe Ladungsdichte aufwies. Daher war bei der niedrigeren Ladungsdichte von OSX 0,07 eine höhere Einsatzmenge notwendig als beim Einsatz des höher geladenen OSX 0,09. Die geringere erforderliche Einsatzmenge von 4 % machten OSX 0,09 für die Papierherstellung wirtschaftlich interessanter. Zudem bewirkte die Zugabe von OSX 0,09 (4 %) im Vergleich zum Einsatz von OSX 0,07 (6 %) eine höhere Steigerung des Tensile-Index und des Burst-Index. Für den Tear-Index konnte unter Berücksichtigung der relativ hohen Standardabweichungen kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Die Derivatisierung ist ein relevanter Kostenfaktor bei der Herstellung der kationisierten Xylane. Daher zeigt der Vergleich zu den underivatisierten OSX, ob die Kosten der Derivatisierung durch erhebliche Festigkeitssteigerungen zu rechtfertigen sind. Im Vergleich zur underivatisierten OSX-Probe kann durch die Zugabe der derivatisierten OSX 0,09 Probe der Tensile-Index um 40 %, der Tear-Index um 55 % und der Burst-Index um 30 % gesteigert werden. Somit konnte durch die Derivatisierung der Xylane eine beträchtliche Effektivitätssteigerung erreicht werden.

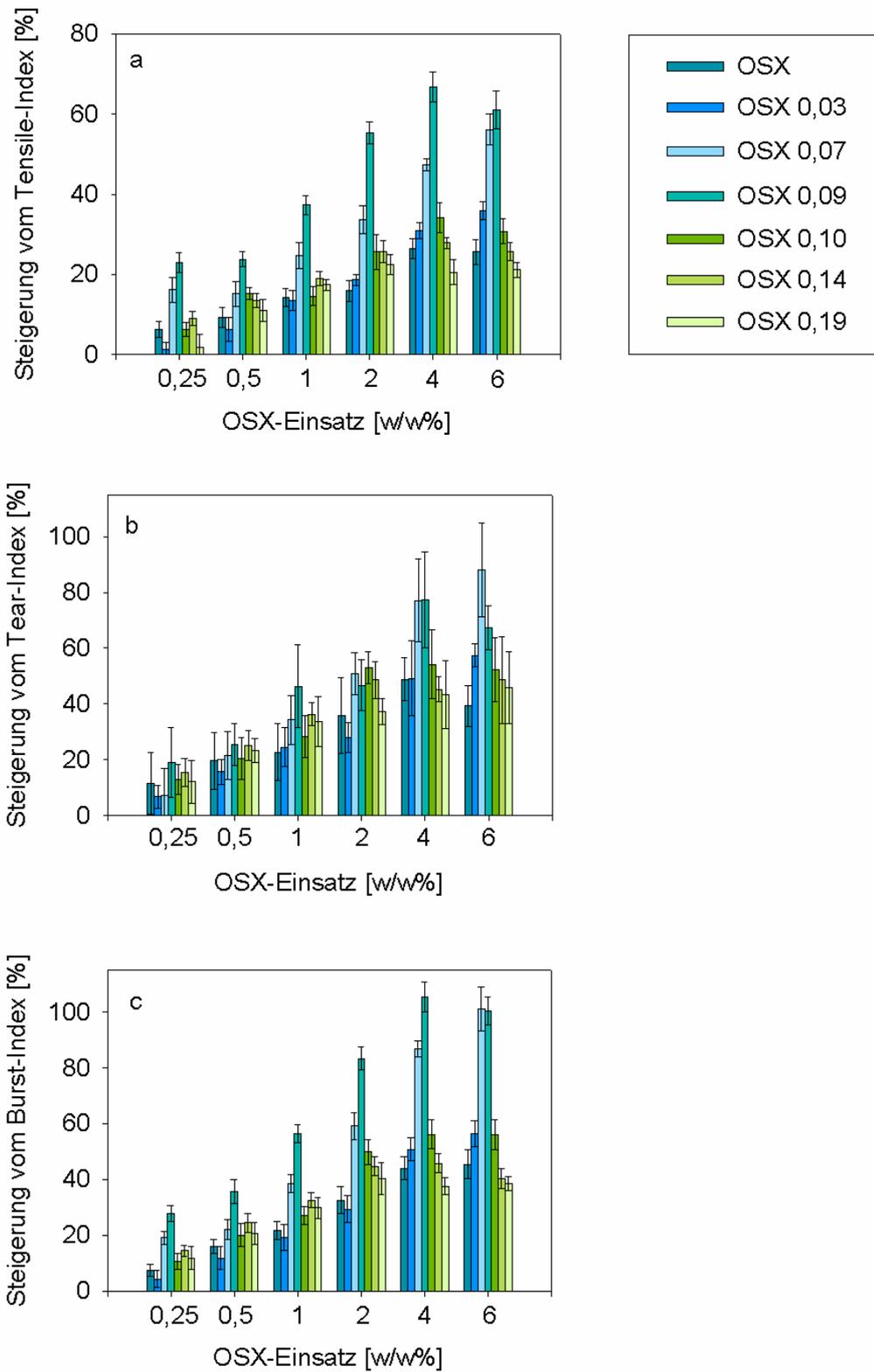


Abbildung 52 Steigerung der Tensile- (a), Tear- (b) und Burst-Indices (c) nach Zugabe von 0,25 - 6 % OSX beziehungsweise kationisierter OSX-Proben (MS 0,03 bis 0,19)

4.2.3 Vergleich der Zugabe von kationischer Stärke und kationischen OSX

Gängige Additive zur Erhöhung der Trockenfestigkeit sind kationische Stärken. Daher wurden Prüfpapiere unter der Zugabe von drei industriell eingesetzten kationischen Stärken (Kartoffel-, Mais- und Weizenstärke) hergestellt. Die Stärkezugabe zum Eukalyptus-Kraftzellstoff erfolgte im Bereich zwischen 0,25-2 %. Eine höhere Dosierung erfolgte nicht, da ein Einsatz von mehr als 2 % kationischer Stärke in der Industrie nicht üblich ist.

Die Erhöhung von Tensile-, Tear- und Burst-Index nach Einsatz der kationischen Stärken ist in Abbildung 53 dargestellt. Zum direkten Vergleich wurden die Ergebnisse der Festigkeitssteigerungen nach Einsatz der zwei effektivsten kationischen Xylane (OSX 0,07 und OSX 0,09; Dosierung 0,25 – 6 %) ebenfalls mit in Abbildung 53 aufgenommen.

Grundsätzlich lagen die ermittelten Festigkeiten nach Zugabe der kationischen Mais-, Weizen- und Kartoffelstärke relativ dicht beieinander. Durch die Zugabe von 2 % Weizenstärke zum Zellstoff konnte eine Erhöhung des Tensile-Index von 54 % erreicht werden. Die Steigerungsraten waren nach Zugabe der Kartoffelstärke um 4 % und nach Zugabe der Maisstärke um 10 % niedriger. Die Steigerungsraten für den Tear- und Burst-Index zeigten beim Einsatz der drei kationischen Stärken geringere Abweichungen von maximal 3 % und sind somit mehr oder weniger identisch.

Die Absorption der Stärke an den Zellstofffasern und somit auch die resultierenden Papierfestigkeiten werden durch die Molmassen sowie den Verzweigungsbeziehungsweise Vernetzungsgrad der Amylopektin- und Amyloseeinheiten beeinflusst (Glittenberg 1993). Da die Molmasse von Amylose kleiner (10^4 - 10^5 g/mol) als die von Amylopektin (10^6 - 10^8 g/mol) ist und Amylopektin zudem stark verzweigt ist, zeigen Stärken mit einem hohen Amylopektingehalt ein hohes Potential für die Verbesserung der Papierfestigkeiten (Yoo und Jane 2002; Glittenberg 1993; Jane et al. 2010). Da Kartoffelstärke einen etwas höheren Amylopektingehalt (79 %) als Mais- oder Weizenstärke (72 %) aufweist, wird bei der Papierproduktion meist Kartoffelstärke eingesetzt (Ek et al. 2009).

Eine erhöhte Steigerung der Festigkeiten durch die Zugabe von kationischer Kartoffelstärke im Vergleich zu den beiden anderen kationischen Stärken konnte jedoch bei diesen Versuchen mit Eukalyptus-Kraftzellstoff nicht ermittelt werden.

Im Vergleich zum Einsatz der kationischen Stärken resultierte die 2 % Zugabe von OSX 0,09 in nahezu identischen Tensile- und Burst-Index Erhöhungen, während dieses Niveau beim OSX 0,07 erst bei einer Zugabemenge von 6 % erreicht wurde. So konnte durch den Einsatz von 2 % kationischer Stärke der Tensile-Index um 44-54 % erhöht werden und durch die Zugabe von 2 % OSX 0,09 erfolgte eine Steigerung des Tensile-Index um 55 %. Bei gleicher Dosierung betrug die Burst-Index-Steigerung nach Einsatz von OSX 0,09 83 % und beim Einsatz der kationischen Stärken 85-95 %.

Für den Tear-Index gilt jedoch, dass dieser bei Verwendung der Stärkeadditive deutlich stärker verbessert werden kann. Die Zugabe von 2 % kationischer Stärke erhöhte den Tear-Index um 89-97 %, während der Einsatz von 2 % OSX 0,09 den Tear-Index hingegen nur um 47 % erhöhte. Der relativ geringe Effekt der Xylanzugabe auf den Tear-Index wurde auch in anderen Untersuchungen beobachtet (Bai et al. 2012; Ramirez et al. 2008). Die unterschiedliche Wirkung der Stärke und Xylane auf den Tear-Index wird dabei auf die hohe Molmasse sowie die vernetzte Struktur der Stärke durch das Amylopektin zurückgeführt. Im Gegensatz dazu besitzt das Xylan der OSX-Probe keine langkettigen Verzweigungen und weist eine geringere Molmasse (24.500 g/mol) als Amylopektin auf. Der Unterschied in der Festigkeitserhöhung nach Zugabe von Xylan oder Stärke wird bei der Messung des Tear-Index besonders deutlich, da die Fasern bei der Tear-Messung über eine längere Strecke aus dem Papiergefüge gerissen werden und somit die Molmassen und die Vernetzung der Additive die Tear-Index-Messung wesentlich beeinflussen (Fellers 2009).

Somit lassen sich die wesentlichen Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Die Zugabe von OSX 0,09 (391 $\mu\text{eq/g}$; MS 0,09) führt zu gleichen Tensile- und Burst-Indexerhöhungen wie die Zugabe der kationischen Stärke (130 $\mu\text{eq/g}$ -267 $\mu\text{eq/g}$; MS 0,04-0,05). Dagegen erreicht der Tear-Index durch die Zugabe von kationischem OSX nicht das Niveau, das durch die Zugabe von kationischen Stärken möglich ist. Der benötigte MS sowie die benötigte Ladungsdichte waren für eine optimale Festigkeitserhöhung bei der OSX-Zugabe doppelt so hoch wie bei der Zugabe von kationischer Stärke.

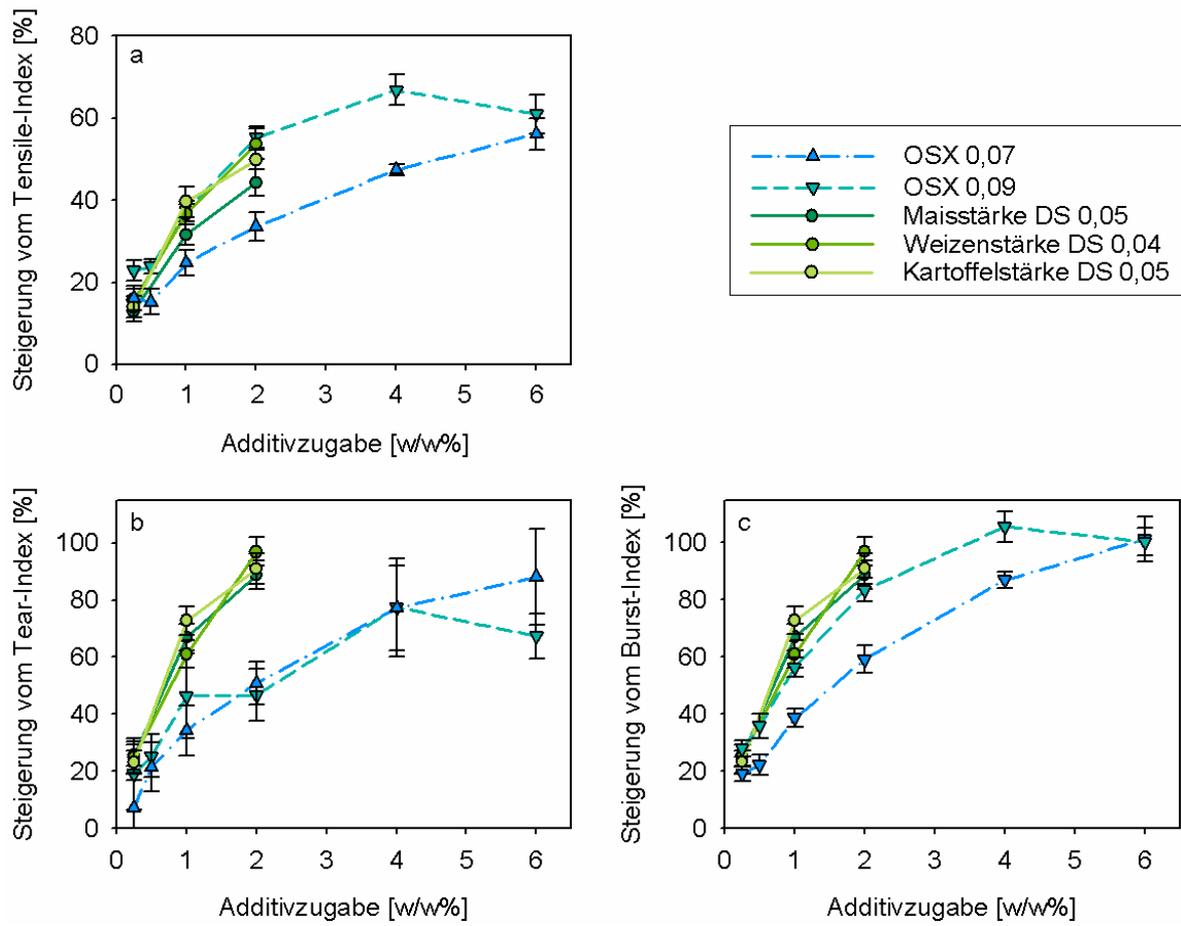


Abbildung 53 Vergleich der Steigerung von Tensile- (a), Tear- (b) und Burst-Index (c) nach Zugabe von kationischem Xylan (0,25-6 %) und kationischer Stärke (0,25-2 %)

4.2.4 Zugabe von kationischer Stärke und OSX zu Altpapierfaserstoffen

Im Folgenden wird beschrieben, wie sich die Zugabe von kationischem Xylan und kationischer Stärke auf die Papierfestigkeiten bei Altpapierfaserstoffen auswirkt. Die Qualität der Altpapierfaserstoffe wurde in Kapitel 4.1.3 mit dem bisher verwendeten Eukalyptus-Kraftzellstoff verglichen. Die Altpapierstoffe wiesen einen höheren Asche- und Ligningehalt sowie eine breitere Faserverteilung als der Eukalyptus-Kraftzellstoff auf. Darüber hinaus ist für die beiden Altpapierfaserstoffe kennzeichnend, dass sie sowohl Laub- als auch Nadelholzfaser enthalten. Des Weiteren lag der Mahlgrad vom Altpapierfaserstoff I um 21 °SR und vom Altpapierfaserstoff II um 13 °SR höher als der Mahlgrad des Eukalyptus-Kraftzellstoffs. Für die Festigkeitsprüfungen wurden Prüfpapiere aus den beiden reinen Altpapierfaserstoffen sowie einer Mischung aus 70 % Altpapierfaserstoff I und 30 % Altpapierfaserstoff II hergestellt. Als Additive wurde das Xylanderivat OSX 0,09 verwendet, da es die höchste Festigkeitssteigerung bei der Zugabe zu Eukalyptus-Kraftzellstoff bewirkte. Die

Dosierung erfolgte mit 2 und 4 % OSX 0,09 bezogen auf Faserstoff. Um den Vergleich mit einem industriellen Papieradditiv vorzunehmen, wurden zusätzlich Prüfblätter unter Zugabe von 2 % kationischer Maisstärke (MS 0,046) hergestellt.

In Abbildung 54 sind die Steigerungsraten der Tensile-, Tear- und Burst-Indices nach Zugabe des jeweiligen Additivs zum Faserstoff aufgeführt. Die Zugabe von 2 % OSX 0,09 erhöhte den Tensile-Index bei allen drei Altpapierfraktionen um 21-22 %. Eine Dosierung von 4 % steigerte den Tensile-Index für alle drei Altpapierfaserstoffe um 33-35 %.

Die möglichen Steigerungsraten des Burst-Indexes unterscheiden sich je nach verwendetem Altpapierstoff. Bei einer Zugabe von 2 % OSX 0,09 zum Altpapierfaserstoff I konnte der Burst-Index lediglich um 10 % erhöht werden. Bei einer Zugabe zum Altpapierfaserstoff II wurde der Burst-Index jedoch um 17 % und bei einer Zugabe zur Mischung um 22 % gesteigert. Eine Zugabe von 4 % steigerte bei allen drei Faserstoffen den Burst-Index um weitere 20 %. Somit erfolgte bei beiden Dosierungen (2 und 4 %) eine höhere Steigerung des Burst-Index für den Altpapierfaserstoff II und für die Mischung. Diese beiden Faserstoffe enthielten einen höheren Anteil an Langfasern, welcher vermutlich zu den höheren Festigkeitssteigerungen führte. Die unterschiedliche Wirkung des Einsatzes an OSX 0,09 auf den Burst-Index im Vergleich zu dem Tensile-Index lässt sich durch die Messmethodik erklären. Der Burst-Index wird im Gegensatz zum Tensile-Index in Z-Richtung zum Papier bestimmt. Bei dieser Messung ist daher die Vernetzung innerhalb des Papiers noch bedeutsamer.

Der Tear-Index aller drei Altpapierfaserstoffe konnte bei keiner der untersuchten Einsatzmengen an OSX 0,09 gesteigert werden.

Die Zugabe von 2 % der industriell verwendeten kationischen Maisstärke steigerte den Tensile-Index um 38-45 %. Der Burst-Index konnte durch die Zudosierung der kationischen Maisstärke um 42-44 % erhöht werden. Lediglich der Tear-Index konnte durch die Zugabe von MS 0,046 nicht erhöht werden.

Die erreichten Steigerungen des Tensile- sowie Burst-Index bei einem Einsatz der Additive zu den Altpapierfaserstoffen lagen um circa 50 % niedriger als die Steigerungen von Tensile- sowie Burst-Index nach Zugabe der gleichen Additive zum Eukalyptuszellstoff. Der Tear-Index, der durch Zugabe von 2 % kationischer Stärke beim Eukalyptus-Kraftzellstoff um bis zu 100 % und durch Zugabe von 4 %

kationischem Xylan um bis zu 80 % gesteigert werden konnte, wurde durch die Additivzugabe bei den Altpapierfaserstoffen nicht erhöht. Die gravierenden Unterschiede zwischen den Festigkeitssteigerungen der Altpapierfraktionen und beim Eukalyptus-Kraftzellstoff sind auf den Mahlgrad und den Gehalt an Langfasern zurückzuführen. Der Mahlgrad der Altpapierfaserstoffe lag um 13-21 °SR höher als beim Eukalyptus-Kraftzellstoff. Stärker gemahlene Faserstoffe weisen eine höhere Anzahl an Kontaktflächen im produzierten Papier auf und besitzen daher in der Regel höhere Festigkeiten. Die Festigkeiten der Rohpapiere (ohne Additivzugabe) lagen bei den Altpapierfaserstoffen deutlich höher als beim Eukalyptuskraftzellstoff. Besonders der Tear-Index war bei den Altpapierroh-papieren bereits mit 8 [mN*m²/g] sehr hoch, der Tear-Index des Eukalyptus-Kraftzellstoffs lag dahingegen lediglich bei 5 [mN*m²/g] und wurde durch Xylan- oder Stärkezugabe auf bis zu 8 [mN*m²/g] erhöht.

Zusammenfassend wird deutlich, dass eine Zugabe von kationischer Stärke die Festigkeiten von höher gemahlene Faserstoffen mit Langfaseranteil in stärkerem Maße steigert als der Einsatz von kationischem Xylan. Zudem kann festgestellt werden, dass generell eine Zugabe von kationischer Stärke oder Xylan die Festigkeiten von höher gemahlene Faserstoffen mit höherem Langfaseranteil anteilig geringer steigert als bei der Zugabe zu niedrig gemahlene Kurzfasernzellstoffen.

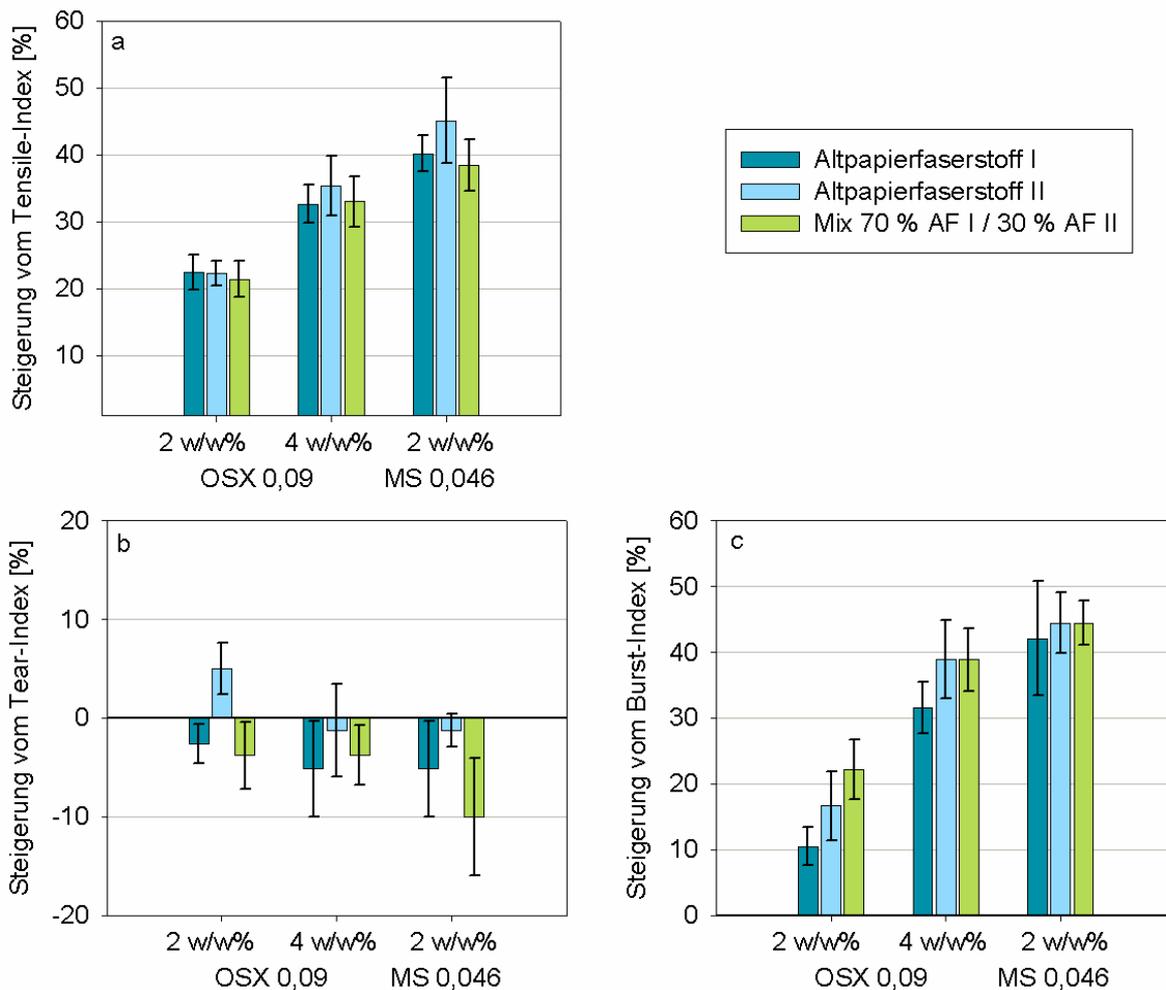


Abbildung 54 Steigerung der Tensile- (a), Tear- (b) und Burst-Indices (c) nach Zugabe von OSX 0,09 (2 & 4 w/w%) oder Maisstärke (MS 0,046; 2 w/w%) zu Altpapierfaserstoff I (AF I), Altpapierfaserstoff II (AF II) oder zu einer Mischung aus 70 % AF I / 30 % AF II

4.2.5 Absorptionsverhalten des kationischen OSX

In den vorherigen Untersuchungen (Kapitel 4.2.2) wurde festgestellt, dass die kationisierten Xylane mit der höchsten Ladungsdichte nicht zu den höchsten Festigkeitssteigerungen führen. Zudem ist für industriell eingesetzte Festigkeitsadditive, wie kationische Stärken, bekannt, dass eine leichte Kationisierung optimal für eine hohe Absorption und eine große Festigkeitssteigerung ist (Gittenberg 1993; Wagberg et al. 1993).

Da die Absorption eine Grundvoraussetzung für die effektive Erhöhung der Papierfestigkeit ist, soll im Folgenden der Einfluss der Ladungsdichte auf die mögliche Faserabsorption aufgezeigt und somit geprüft werden, ob sich daraus

ableiten lässt, dass maximale Festigkeiten bei mittlerer Ladungsdichte erreicht werden.

In diversen Veröffentlichungen wurde die Absorption an Modellschubstanzen, wie Linters oder mit Cellulose beschichteten Oberflächen, dargestellt und untersucht (Pelton 2004; Zhang et al. 2001; Köhnke et al. 2009; Köhnke et al. 2008; Schwikal et al. 2011; Silva et al. 2011). Für eine praxisrelevante Beschreibung und Beurteilung der Absorptionsvorgänge ist die Absorptionsmessung direkt bei der Papierherstellung wünschenswert. Um dies zu verwirklichen, wurden für die Absorptionsmessungen in dieser Arbeit drei unterschiedliche Methoden zur Quantifizierung der absorbierten Xylane erprobt.

Es wurden zwei direkte Methoden getestet, bei denen der Gehalt an kationischen Xylanen direkt am Prüfblatt bestimmt werden sollte. Des Weiteren wurde eine indirekte Methode untersucht, bei der die Xylanzugabe zum Zellstoff in einem Drainage Jar erfolgte. Bei der Entwässerung der Faserstoff-Additiv-Mischung über ein Sieb werden dabei die Bedingungen im Stoffauflauf bei der Papierherstellung simuliert. Durch die Bestimmung des Xylangehaltes im Filtrat kann unter Berücksichtigung der eingesetzten Menge der an den Fasern absorbierte Xylananteil ermittelt werden.

Bei den beiden direkten Methoden erfolgte die Xylanquantifizierung an den hergestellten Papierprüfblättern. Zum einen wurde mittels Elementaranalyse der Stickstoffgehalt in den Prüfblättern mit und ohne Einsatz kationischer Xylane ermittelt. Da die kationischen Xylane durch die Anlagerung der Propyltrimethylammoniumgruppe bei der Derivatisierung Stickstoff enthalten, sollte so die Xylanquantifizierung erfolgen. Jedoch war der Stickstoffgehalt in den Prüfblättern, insbesondere bei kationischen Xylanen mit geringen MS-Werten, für eine signifikante Quantifizierung zu gering. Die zweite direkte Methode bestand aus einer zweistufigen sauren Hydrolyse und einer anschließenden HPLC-Messung zur Bestimmung des Xylosegehaltes. Hier bewirkte zum einen der hohe Xylangehalt im Eukalyptusausgangszellstoff, dass die relativ geringen Mengen an absorbierten kationischen Xylanen nicht zuverlässig detektiert werden konnten. Zum anderen konnte der Anteil der kationisierten Xylosebausteine aufgrund fehlender Standards mittels HPLC nicht absolut bestimmt werden. Da es mittels der direkten Methoden

nicht möglich war, den Xylangehalt zuverlässig zu bestimmen, wurde die indirekte Methode zur Bestimmung der Xylanabsorption angewandt.

Als Proben für die Absorptionsmessungen mittels Drainage Jar wurden die beiden wirksamsten Haferspelzenxylane OSX 0,07 und OSX 0,09 ausgewählt. Zusätzlich wurde OSX 0,19 ausgewählt, um gezielt die Absorption am Beispiel einer Probe mit einer hohen Ladungsdichte zu betrachten, die die Papierfestigkeiten weniger gut steigern konnte. Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Xylaneinsatz zwischen 1-6 % bezogen auf den eingesetzten Eukalyptus-Kraftzellstoff durchgeführt. Neben den Absorptionsmessungen wurden bei dieser Versuchsserie auch die Xylanretention und das Zetapotential ermittelt. Mittels der Absorptionsmessungen wurde somit die Menge an kationischem Xylan bestimmt, die nach der Blattbildung im Faserkuchen beziehungsweise Papier verblieb. Die absorbierte Menge ist in mg pro g Zellstoff angegeben. Die Xylanretention beschreibt die Eigenretention vom Xylan, das heißt den prozentualen Anteil des eingesetzten Xylans, welches im Faserkuchen verbleibt. Das Zetapotential ist die Oberflächenladung des Faserkuchens nach der Blattbildung. Ein erhöhter Gehalt an kationischem Xylan im Faserkuchen führt zu einer Erhöhung des Zetapotentials. Daher ist auch das Zetapotential eine wichtige Kenngröße für die Bewertung der Xylanabsorption.

Abbildung 55 stellt die mittels der Drainage-Jar-Versuche ermittelte Xylanabsorption (a) und -retention (b) sowie das Zetapotential (c) der Fasern in Abhängigkeit von den drei eingesetzten kationischen OSX-Proben dar.

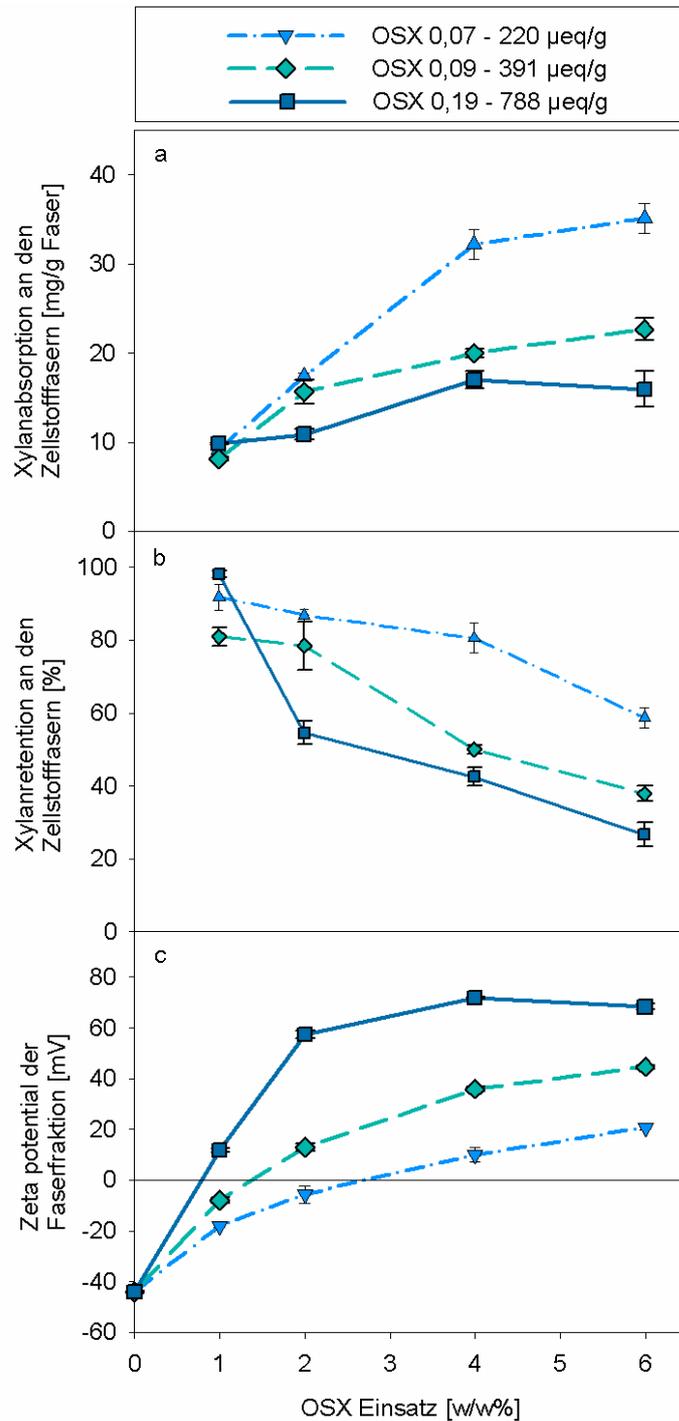


Abbildung 55 Einfluss des MS auf die Xylanabsorption [mg/g Zellstofffaser]; die Eigenretention [%] und das Zetapotentia [mV] nach Zugabe von OSX 0,07, 0,09 und 0,19 (1-6 %) zu Eukalyptus-Kraftzellstoff

Zu den wesentlichen Erkenntnissen der **Absorptionsmessungen** zählt, dass die an den Fasern absorbierte Xylanmenge mit Erhöhung der Xylandosis für alle drei Proben zunimmt. Bei einer Xylanzugabe von 1 % verblieben von allen drei Proben 10 mg/g im Zellstoff. Eine höhere Dosierung von 2 % resultierte in unterschiedlichen Absorptionismengen für die drei eingesetzten OSX-Proben. Dabei war die absorbierte

Menge von OSX 0,07 und OSX 0,09 5-6 mg/g höher als die Menge an absorbiertem OSX 0,19.

Insbesondere bei höheren Einsatzmengen (4-6 %) wird deutlich, dass **OSX 0,07**, das Xylan mit der niedrigsten Ladungsdichte von 220 µeq/g, die höchste Absorption an den Zellstofffasern zeigt. Das Maximum der Absorption wurde bei einem Einsatz von 6 % OSX 0,07 erreicht und betrug 35 mg/g. Die Steigerung der Absorption im Vergleich zu der niedrigeren Dosierung von 4 % war jedoch relativ gering.

Im Vergleich zu OSX 0,07 führte die Zugabe von **OSX 0,09** (391 µeq/g) zu geringeren Absorptionswerten. Die höchste Absorption wurde ebenfalls bei einer Zugabe von 6 % erreicht, lag jedoch nur bei 23 mg/g. Im direkten Vergleich zu den Versuchen mit OSX 0,07 war die Absorption somit um 12 mg/g geringer.

OSX 0,19, die Xylanprobe mit der höchsten Ladungsdichte von 788 µeq/g, absorbierte im Vergleich zu den anderen beiden kationischen Xylanen in geringem Maße an den Zellstofffasern. Die höchste Absorption lag hier bei 17 mg/g und wurde bei einer Zugabe von 4 % erreicht.

Die **Eigenretention** der kationischen Xylane ist ein wichtiges Kriterium für die industrielle Anwendung. Eine geringe Retention führt zu einer starken Belastung des Wasserkreislaufs und zu einer geringeren Effizienz in der Produktion.

Bei einem Einsatz von 1 % der kationischen Xylane lag die Eigenretention für alle drei Produkte mit 81-98 % sehr hoch. Die Eigenretention von **OSX 0,07** und **OSX 0,09** lag bei der Dosierung von 2 % aufgrund der geringeren Ladung immer noch im Bereich von 80-90 %. Mit einer Erhöhung der Zugabe auf 4 % verringerte sich die Eigenretention von OSX 0,09 auf 50 %, während bei OSX 0,07 auch bei dieser Zugabemenge immer noch über 80 % der Xylane im Zellstoff verblieben. Erst bei einer Zugabe von 6 % wurde auch die Eigenretention von OSX 0,07 auf 58 % reduziert.

Aufgrund der hohen Ladungsdichte von OSX 0,19 war bereits bei einem Einsatz von 2 % der Faserstoff überladen und nur noch circa die Hälfte (55 %) des zugegebenen Xylans verblieb im Zellstoff.

Zellstofffasern sind leicht anionisch, da über den Kochprozess und die Bleiche Carboxylgruppen im Zellstoff gebildet werden und zudem durch die 4-O-Methylglucuronsäuren der Xylane bereits im unbehandelten Holz Carboxylgruppen vorliegen (Potthast et al. 2003; Schleicher und Lang 1994). Mit steigender Absorption von kationischen Additiven wird diese anfängliche negative Ladung zunehmend ausgeglichen. Dies bedeutet, dass sich durch die Absorption der Additive auch die Oberflächenladung der Zellstofffasern verändert. Eine Methode, die Oberflächenladung und somit die Absättigung von Ladungen im Zellstoff zu messen, ist die Zetapotentialmessung (Bhardwaj et al. 2007; Cadena et al. 2009; Hubbe et al. 2009)

Die Zetapotentialmessung des reinen Eukalyptus-Kraftzellstoffes ergab einen Wert von -44 mV. Der Anstieg des Zetapotentials erfolgte nach Zugabe der unterschiedlichen OSX-Proben in Abhängigkeit ihres MS-Wertes beziehungsweise ihrer unterschiedlichen Ladungsdichten (Abbildung 55c).

Der Einsatz von **OSX 0,07**, dem Produkt mit der geringsten Ladungsdichte, erhöhte auch das Zetapotential am langsamsten. Bei einem Einsatz von 2 % lag das Zetapotential immer noch im negativen Bereich (-6 mV). Positiv wurde das Zetapotential erst ab einer Zugabe von 4 %, lag aber noch im Bereich des „Ladungsausgleiches“. Da das Zetapotential bis zur maximalen Zugabemenge von 6 % immer deutlich gesteigert werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass bis zum Einsatz von 6 % keine komplette Überladung der Fasern erreicht wurde.

Im Vergleich zur OSX 0,07 Probe erhöht die Zugabe von **OSX 0,09** das Zetapotential sehr viel deutlicher. Der Wechsel zu einem positiven Zetapotential erfolgte hier schon bei einer Dosis von 2 % (13 mV). Die Zugabe von 4 % führte zu einem weiteren deutlichen Anstieg des Zetapotentials auf 36 mV, das bei einer weiteren Erhöhung jedoch nur noch im geringen Maß gesteigert werden konnte.

Die Zugabe von **OSX 0,19**, der Xylanprobe mit der höchsten Ladungsdichte, führte bereits bei dem Einsatz von 1 % zu einem positiven Zetapotential (15 mV). Somit kommt es bei den höheren Einsatzmengen relativ früh zu einer Überladung der Zellstofffasern. Das maximale Zetapotential (70 mV) wurde ebenso wie die höchste Eigenretention und Absorption bei einer Zugabe von 4 % OSX 0,19 ermittelt.

Betrachtet man die Trends der Absorptions- Eigenretentions- sowie Zetapotentialmessung abschließend im Zusammenhang, so zeigt sich, dass die Ergebnisse der Zetapotentialmessung überwiegend mit den Absorptionsdaten und den berechneten Eigenretentionen übereinstimmen.

Im Abgleich mit den Absorptions- bzw. Retentionsergebnissen ist zu erkennen, dass bei einem Zetapotential bis 15 mV die Eigenretention aller Produkte über 80 % lag. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, in denen ebenfalls berichtet wurde, dass bei einem Zetapotential nahe Null mV die optimale Retention von Papieradditiven vorliegt (Bhardwaj et al. 2007; Salmi et al. 2007; Hubbe et al. 2005).

Des Weiteren konnte mit den Untersuchungen gezeigt werden, dass die Absorption und Eigenretention der Xylane ganz wesentlich von der Ladungsdichte und dem MS der eingesetzten kationischen Xylane beeinflusst werden. Eine zu hohe Ladungsdichte führte zu einer geringeren Absorption und Eigenretention der kationischen Xylane an den Zellstofffasern. Vergleichbare Ergebnisse sind beim Additiveinsatz von kationischer Kartoffelstärke bekannt. Im Vergleich zu Stärken mit einem deutlich höheren MS (0,05) führte auch hier ein geringer MS (0,015) und somit eine geringere Ladungsdichte zu einer doppelt so hohen Absorption (Wagberg und Kolar 1996). Dazu konträre Ergebnisse lieferte eine Veröffentlichung über die Absorption von kationischem Birkenxylan an Zellstoff. Hier absorbierte das kationische Xylan mit einer hohen Ladungsdichte (740 $\mu\text{eq/g}$; MS 0,2) in höheren Mengen (28 mg/g) an den Fasern als kationisches Xylan mit einer niedrigeren Ladungsdichte (380 $\mu\text{eq/g}$; MS 0,1) (Köhnke et al. 2009). Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind überraschend und möglicherweise auf ein unterschiedliches Zellstoffmaterial oder Löslichkeitsunterschiede der betrachteten kationischen Xylane zurückzuführen.

Generell sollte davon ausgegangen werden, dass eine hohe Ladungsmenge bewirkt, dass das Polymer die Faser flächiger umschließt. Polymere mit einer niedrigeren Anzahl an Ladungsträgern binden sich an weniger Stellen an die Faser, so dass längere Polymerteile frei bleiben. Diese freien Polymersegmente wirken zwischen den Fasern quervernetzend und erhöhen die Festigkeiten. Zudem kann bei einer geringeren Ladung des Polymers eine höhere Menge an Polymer an den Fasern absorbiert werden (Hubbe 2006; Salmi et al. 2007).

4.3 Anwendung als Retentionshilfsmittel

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Anwendung von kationischen Xylanen als Papieradditiv zur Festigkeitssteigerung beschrieben. Eine weitere wichtige Anwendung für kationische Papieradditive ist die Erhöhung der Retention von Füllstoffen und Fasern bei der Papierherstellung. Die Eigenretention beziehungsweise Absorption der kationischen Xylane an den Fasern wurde bereits im vorherigen Kapitel dargestellt. Im Folgenden werden die Retention von Füllstoffen sowie die Retention der Fasern bei der Papierherstellung mit kationischen Xylanen beschrieben. Die Füllstoff- beziehungsweise Faserretention ist der prozentuale Anteil an Füllstoff beziehungsweise Faser, der nach der Blattbildung im Faserfließ verbleibt. Die Retention von Fasern und Füllstoffen ist eine wichtige wirtschaftliche Komponente für eine Papierfabrik, denn umso höher die Retention ist, desto weniger eingesetzte Rohstoffe gehen verloren. Des Weiteren wird die Kontamination des Abwassers verringert, so dass die Wasseraufbereitung entlastet wird. Der Einsatz eines neuartigen Retentionshilfsmittels wäre aus wirtschaftlicher Sicht besonders lohnend, wenn damit positive Effekte bei hochpreisigen Produkten erzielt werden könnten. Das teuerste anorganische Additiv ist Titandioxid, das für besondere Anwendungen, wie zum Beispiel für hoch opake Dekorpapiere, in Mengen von bis zu 20 % eingesetzt wird. Daher wurden die Retentionsversuche mit dem Eukalyptus-Kraftzellstoff (Zetapotential -44 mV) unter Zugabe von 20 % Titandioxid durchgeführt, um so die Wirksamkeit der kationischen Xylane hinsichtlich der Faser- und der Titandioxidretention (Füllstoffretention) untersuchen zu können.

Alle Retentionsversuche wurden in einem Drainage Jar durchgeführt. Auf Basis der Gerätekalibrierung für den Titandioxideinsatz (vgl. Kapitel 3.2) konnte sowohl die Füllstoff- (Titandioxid) als auch die Faserstoffretention ermittelt werden. Zusätzlich zu den Retentionen wurde bei jedem Versuch das Zetapotential der Fasersuspension bestimmt.

In der Regel weisen Retentionshilfsmittel eine höhere Ladung auf als Festigkeitsadditive (Hubbe et al. 2009, Gesenhues et al. 2011). Daher wurde zu Beginn der Retentionsversuche die Wirksamkeit der Derivate OSX 0,19 und WX 0,33, welche einen hohen Funktionalisierungsgrad aufweisen, untersucht. Im weiteren Verlauf wurde zusätzlich die Wirksamkeit von Xylanen mit geringen MS-Werten betrachtet.

4.3.1 Retentionserhöhung nach Zugabe von kationischem OSX 0,19

OSX 0,19 wurde mit dem EPTA:AXE-Verhältnis von 0,5:1 hergestellt und besaß somit eine hohe Ladungsdichte von 788 $\mu\text{eq/g}$. Die Zugabe der Probe OSX 0,19 erfolgte im Bereich von 0,23-2 %. In Abbildung 56 sind die ermittelten Faser- und Füllstoffretentionen sowie die Zetapotentiale der Fasern beim Einsatz von OSX 0,19 abgebildet.

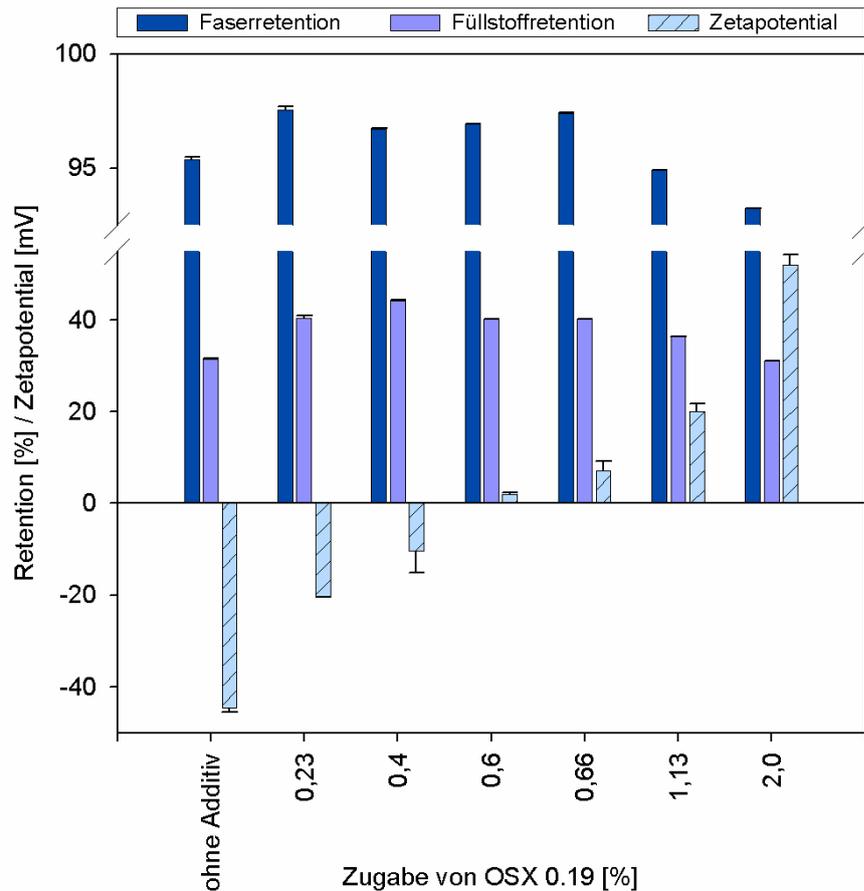


Abbildung 56 Faser- und Füllstoffretentionen sowie Zetapotentiale der Faserstoffe nach Zugabe von 0-2 % OSX 0,19

Ohne Additivzugabe (kationische Xylane) betrug die Füllstoffretention (Titandioxid) 31,5 %. Nur ein Drittel des eingesetzten Titandioxids verblieb demnach im Zellstoff und zwei Drittel wurden beim Entwässern des Zellstoffes entfernt. Die Faserretention betrug 95 %, das heißt 5 % des Zellstoffes gingen durch das Sieb in das Filtrat über.

Das Zetapotentiale des Zellstoffes beim Retentionsversuch mit Titandioxid sowie ohne Xylanzugabe, betrug -45 mV und lag somit nahe dem Zetapotentiale des reinen Zellstoffes (-44 mV). Folglich beeinflusst die Titandioxidabsorption nicht das Zetapotentiale der Fasern.

Ein geringer Einsatz an OSX 0,19 von 0,23 % erhöhte die Füllstoffretention auf 40 % und die Faserretention auf 98 %. Dabei wurde ein Zetapotential von -20 mV ermittelt. Eine Steigerung der Zugabe von OSX 0,19 auf 0,4 % erhöhte die Füllstoffretention um weitere 4 % auf insgesamt 44 %. Die Faserretention war weiterhin hoch und betrug 97 %. Das Zetapotential lag mit -10 mV nahe dem Ladungsausgleich. Bei höheren Einsatzmengen (ab 0,6 %) wurden positive Zetapotentiale und niedrigere Füllstoffretentionen erreicht. Bei Einsatzmengen über 0,66 % erfolgte eine deutliche Abnahme der Faser- und Titandioxidretention. Die optimale Zugabe von OSX 0,19 zum Erreichen der höchsten Füllstoffretention lag demnach bei 0,4 %. Unter diesen Bedingungen lag die Faserretention bei 97 %, und es stellte sich ein leicht negatives Zetapotential von -10 mV ein. In der Theorie wird die Füllstoffretention von der direkten Füllstoffbindung, der Anzahl und Größe der Füllstoff-Additiv-Flocken sowie dem Zetapotential beeinflusst (Hubbe et al. 2009; Norell et al. 1999). Die höchsten Füllstoffretentionen können bei einem Zetapotential nahe Null erreicht werden, da die Fasern am Punkt des Ladungsausgleichs nahe beieinander liegen (Hubbe et al. 2009; Salmi et al. 2007; Bhardwaj et al. 2005; Carrasco et al. 1998). Eine hohe anionische oder kationische Ladung der Fasern führt dagegen zu Abstoßungen und somit zu einer Verringerung der Faser- und Füllstoffretention.

4.3.2 Untersuchung der Retention nach Zugabe von kationischem WX

Für die Untersuchung der Retentionseinflüsse nach Zugabe des Weizenxylans wurde WX 0,33 ausgewählt, da WX 0,33 mit dem gleichen EPTA:AXE-Verhältnis (0,5:1) wie OSX 0,19 hergestellt wurde, jedoch eine etwas niedrigere Ladungsdichte von 729 $\mu\text{eq/g}$ hatte. Die Faser- und Füllstoffretention sowie das Zetapotential der Fasern nach Zugabe von 0,25 - 3 % WX 0,33 sind in Abbildung 57 dargestellt.

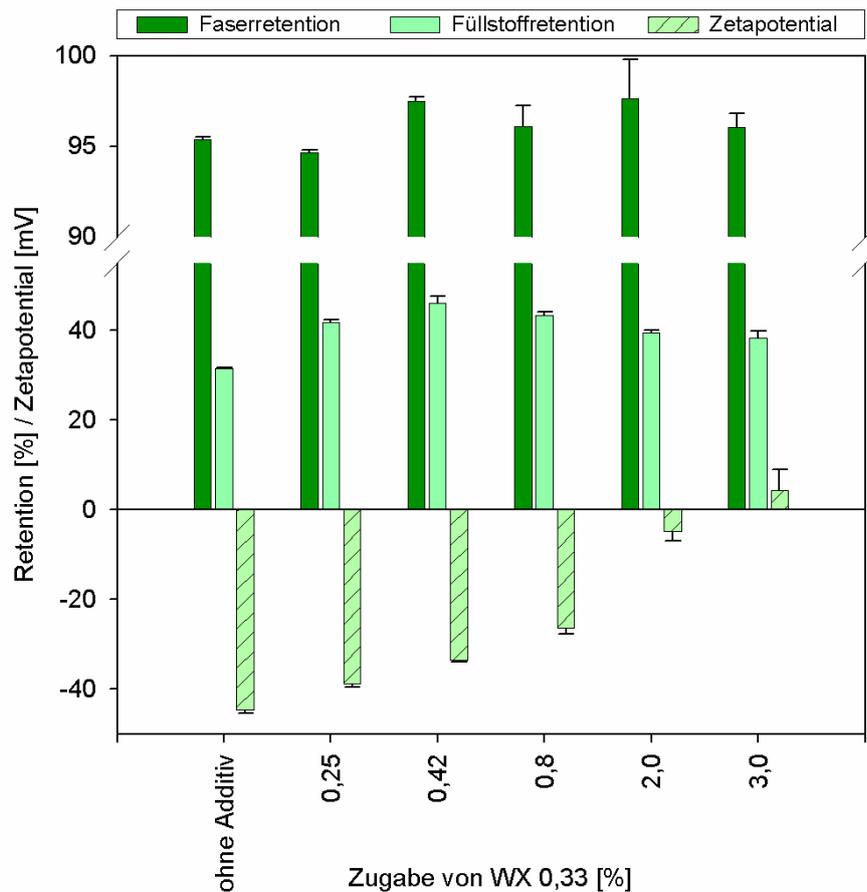


Abbildung 57 Faser- und Füllstoffretentionen sowie Zetapotential der Faserstoffe nach Zugabe von 0-3 % WX 0,33

Bereits eine geringe Zugabe von 0,25 % WX 0,33 erhöhte die Füllstoffretention um 10 %, während die Faserretention im Vergleich zu den Versuchen ohne Additivzugabe mehr oder weniger unverändert bei 95 % lag. Nach der Zugabe von 0,42 % WX 0,33 erhöhte sich die Füllstoffretention um weitere 4 % auf 46 % und auch die Faserretention stieg auf 98 % an. Dabei war das Zetapotential mit -34 mV noch deutlich im negativen Bereich. Überraschenderweise führte eine weitere Erhöhung der Dosierung auf 0,8 % zur Verringerung der Füllstoffretention (43 %), obwohl das Zetapotential mit -27 mV weiterhin im anionischen Bereich lag. Bei einer Einsatzmenge von 2-3 % WX 0,33 ergab sich eine nahezu ausgeglichene Ladung, jedoch lag die Füllstoffretention maximal bei 39 % und somit unter dem Maximalwert von 46 %. Die Faserstoffretention blieb weiterhin konstant bei 97 %.

Im Gegensatz zu der Zugabe von OSX 0,19 lag das Zetapotential nach Einsatz von WX 0,33 im stark anionischen Bereich von -34 mV. Die Entwicklung des Zetapotentials bei der Zugabe von WX 0,33 unterschied sich somit deutlich vom

Verlauf beim Einsatz von OSX 0,19. Beim WX 0,33 erfolgte die maximale Füllstoffretention bei einer noch stark anionischen Faserladung von -34 mV. Das Zetapotential konnte somit nicht als Indikator für die maximale Füllstoffretention nach der Zugabe von kationischem WX verwendet werden. Um zu überprüfen, ob dieser ungewöhnliche Verlauf des Zetapotentials auch beim Einsatz anderer kationischer Weizenxylane entsteht, wurden weitere Untersuchungen mit WX 0,04 durchgeführt, welches eine deutlich niedrigere Ladungsdichte von 287 $\mu\text{eq/g}$ aufweist. Die ermittelten Faser- und Füllstoffretentionen sowie die gemessenen Zetapotentiale nach der Zugabe von 1-12 % WX 0,04 sind in Abbildung 58 dargestellt.

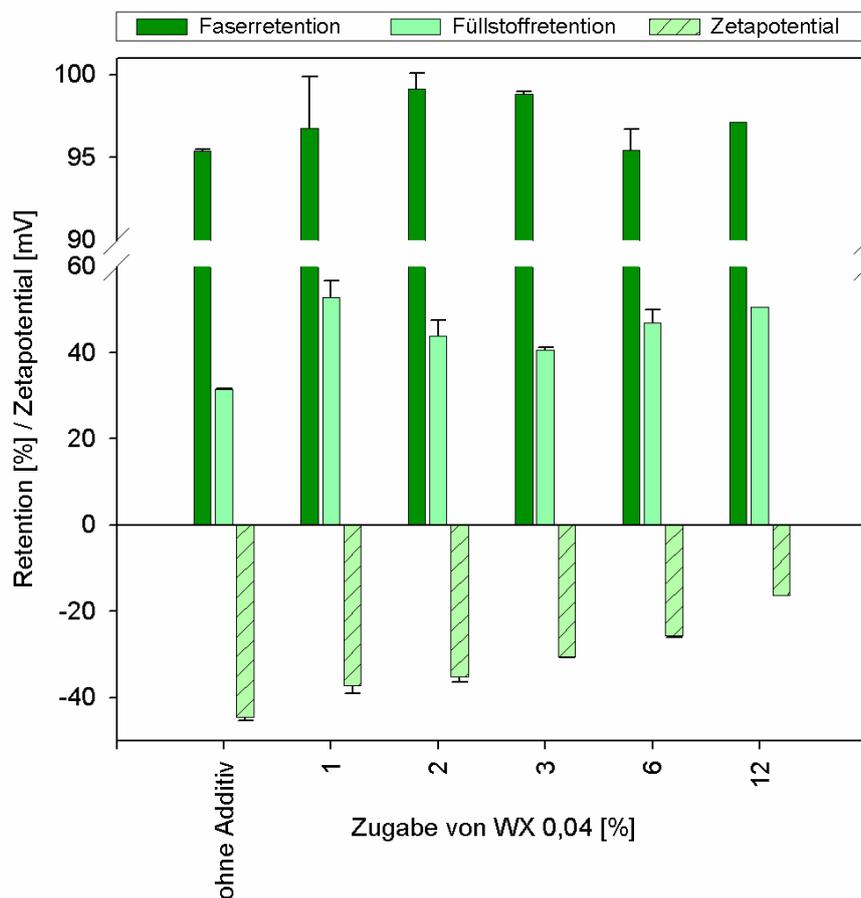


Abbildung 58 Faser- und Füllstoffretentionen sowie Zetapotentiale der Faserstoffe nach Zugabe von 0-12 % WX 0,04

Der Einsatz von 1 % WX 0,04 erhöhte die Füllstoffretention bereits um 20 % auf 53 %, und die Faserretention wurde auf 96 % gesteigert. Bei der Zugabe von 2 % WX 0,04 konnte die Faserstoffretention um weitere 2 % gesteigert werden. Die Füllstoffretention lag jedoch nur noch bei 45 %. Das Zetapotential lag bei allen Versuchen mit WX 0,33 stets deutlich im negativen Bereich. Auch bei der höchsten

Zugabemenge von 12 % konnte kein Ladungswechsel erreicht werden und das Zetapotential lag noch bei -16 mV. Somit zeigte sich auch beim Einsatz des WX 0,04, dass die maximale Füllstoffretention nicht mit einer Neutralisierung der Faserladung im Zusammenhang steht. Im Unterschied zu den OSX-Proben enthielten die WX-Proben hohe Verunreinigungen an Arabinogalactan-Proteinkomplexen, die ein Grund für den unterschiedlichen Verlauf vom Zetapotential und der Füllstoffretention darstellen könnten. Aus der Literatur zu Retentionshilfsmitteln sind solche Effekte bisher nicht bekannt.

Die Dosierung für eine maximale Füllstoffretention von 44 % lag beim OSX 0,19 bei 0,4 %. Beim Weizenxytan konnten die maximalen Füllstoffretentionen von 46 % beziehungsweise 53 % beim Einsatz von 0,42 % WX 0,33 beziehungsweise nach 1 %iger Zugabe des geringer geladenen WX 0,04 erreicht werden.

Mittels der Ladungsdichte der kationischen Xylane und der ermittelten Zugabemengen bei der maximalen Füllstoffretention kann der „theoretisch“ benötigte Ladungsbedarf errechnet werden. Beispielsweise entspricht der Einsatz von 0,4 % OSX 0,19 einer Zugabe von 0,02 g. Unter Berücksichtigung der Ladungsdichte von 788 $\mu\text{eq/g}$ errechnet sich der „theoretisch“ benötigte Ladungsbedarf von 15,8 μeq für eine maximale Füllstoffretention. Für WX 0,04 beziehungsweise WX 0,33 lag der „theoretisch“ benötigte Ladungsbedarf in einem ähnlichen Bereich von 14,3 μeq beziehungsweise 15,3 μeq . Mittels dieser Werte kann die Additivzugabe in Abhängigkeit von den MS-Werten für die verschiedenen kationischen OSX und WX berechnet werden, so dass die zeitaufwendigen Versuchsreihen für die optimale Zugabemenge entfallen können.

4.3.3 Optimierung der Retentionshilfsmittelzugabe

Die Füllstoffretention bei Verwendung kationischer Stärke liegt zwischen 80-95 % (Sang et al. 2012). Im Vergleich dazu lag die Füllstoffretention von circa 50 % nach Zugabe der kationischen Xylane deutlich niedriger. Da die Bedingungen, unter denen das Additiv zur Faserstoffsuspension hinzugegeben wird, einen großen Einfluss auf die Retention haben, sollten die Zugabebedingungen beispielsweise mittels Vorflockung der Additive oder Einstellung des Salzgehaltes im Prozesswasser optimiert werden. Die ersten Versuche hinsichtlich des Salzgehaltes des Wassers und der Vorflockung wurden mit dem Retentionshilfsmittel PAAM durchgeführt.

PAAM ist ein gängiges synthetisches Retentionshilfsmittel, das in einer Vielzahl von Papierfabriken verwendet wird (Hubbe et al. 2009; Antunes 2009). Die ersten Optimierungsversuche wurden daher mit PAAM durchgeführt, um so die Messmethodik beziehungsweise die Messergebnisse mit den vorliegenden Literaturergebnissen für PAAM vergleichen und überprüfen zu können. Die für den PAAM-Einsatz erarbeiteten Ansätze zur Retentionsoptimierung sollten dann im weiteren Verlauf auf den Einsatz von OSX 0,19 übertragen werden. Bei allen Optimierungsversuchen wurde weiterhin der Eukalyptus-Kraftzellstoff (Zetapotential -44 mV) unter Zugabe von 20 % Titandioxid eingesetzt.

Einfluss des Ionengehaltes im Wasser auf die Retention

PAAM wies mit 1446 $\mu\text{eq/g}$ eine deutlich höhere Ladungsdichte als OSX 0,19 und WX 0,33 auf. Daher wurden die ersten Optimierungsversuche mit einem relativ geringen PAAM-Einsatz von 0,03 % durchgeführt.

Der Einfluss des Salzgehaltes auf die Retention wurde mit drei unterschiedlichen Wassertypen für den Einsatz von 0,03 w/w% PAAM getestet: deionisiertes Wasser (0,9-10 $\mu\text{S/cm}$), Leitungswasser (462 $\mu\text{S/cm}$) und KCl-Wasser (deionisiertes Wasser plus 5 ml 10 %iger KCl-Lösung; 100 $\mu\text{S/cm}$). Die Ergebnisse der Retentionsmessungen mit den dazugehörigen Zetapotentialen der Fasern sind in Abbildung 59 aufgeführt. Der Einsatz von Leitungswasser führte zur höchsten Füllstoff- und Faserretention von 69 % und 97 %. Die Verwendung des deionisierten Wassers sowie des KCl-Wasser führte zu einer geringen Faser- und Füllstoffretention. Ganz maßgeblich wird auch das Zetapotential der Fasern durch den Salzgehalt des Wassers beeinflusst. Bei Verwendung des deionisierten Wassers war die Ionenkonzentration so niedrig, dass kein Messwert ermittelt werden konnte und das Zetapotential dementsprechend bei 0 mV lag. Bei den Versuchen mit Einsatz von Leitungswasser wurde ein Zetapotential von -33 mV und beim Einsatz von KCl-Wasser ein Zetapotential von -153 mV für die Fasersuspension ermittelt.

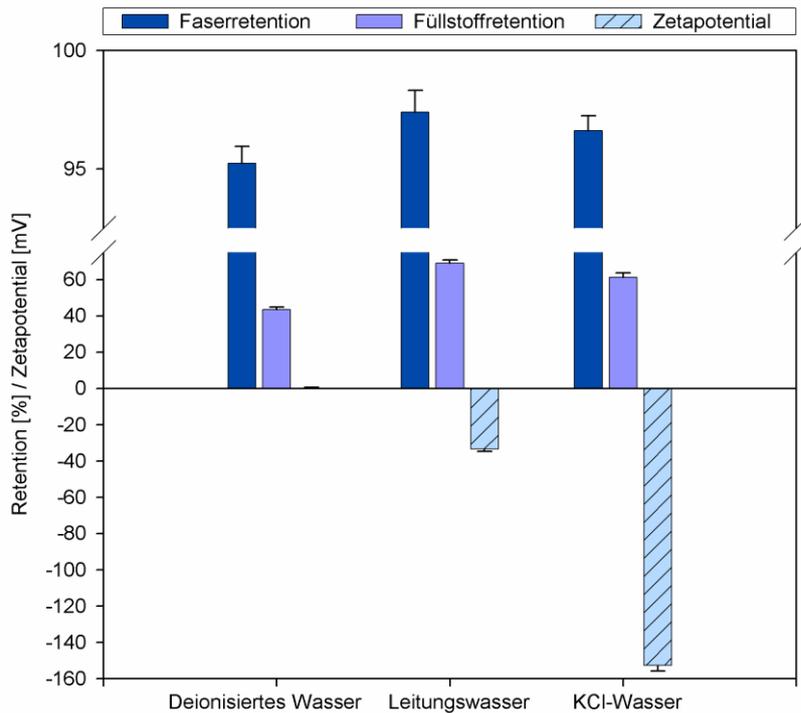


Abbildung 59 Einfluss unterschiedlicher Wassertypen auf die Faser- und Füllstoffretentionen und die Zetapotentiale der Faserstoffe nach Zugabe von PAAM (Einsatzmengen: PAAM = 0,03%; TiO₂ = 20 % bezogen auf den Zellstoff) (Daten von Haiduk 2011)

Die niedrige Füllstoffretention bei Verwendung von KCl-Wasser kann zum einen auf das niedrige Zetapotential zurückgeführt werden, das zu keiner guten Flockenbildung zwischen Füllstoff und Retentionshilfsmittel beiträgt, so dass die Retention nicht unterstützt wird (Hubbe et al. 2009; Salmi et al. 2007; Bhardwaj et al. 2005; Carrasco et al. 1998). Ein weiterer Erklärungsansatz ist, dass die räumliche Konformation des Retentionshilfsmittels, wie in Abbildung 60 dargestellt, vom Salzgehalt des Prozesswassers abhängt (Beer et al. 1997; Ariel und Andelman 2003; Hubbe et al 2009). Bei einem relativ hohen Salzgehalt, wie zum Beispiel bei der Verwendung von KCL-Wasser, nehmen die Retentionshilfsmittel somit ein geringeres Volumen ein. Aufgrund der geringen Ausdehnung kommt es vermutlich zu einer schlechten Füllstoffretention beziehungsweise zu einer geringen Interaktion zwischen Retentionshilfsmittel und Fasern und ein Großteil des Retentionshilfsmittels verbleibt im Filtrat (Van de Steeg et al. 1992).

Der geringe Salzgehalt des destillierten Wassers führt dagegen zu einer flachen Absorption des PAAM an den Fasern, so dass dadurch ebenfalls nur ein relativ geringer Retentionseffekt möglich ist (Abbildung 60 B).

Eine mittlere Salzkonzentration führt dazu, dass das Retentionshilfsmittel nicht komplett flächig an die Faseroberfläche gebunden wird und so die freien Polymerteile mit anderen Fasern oder Füllstoffpartikeln interagieren können.

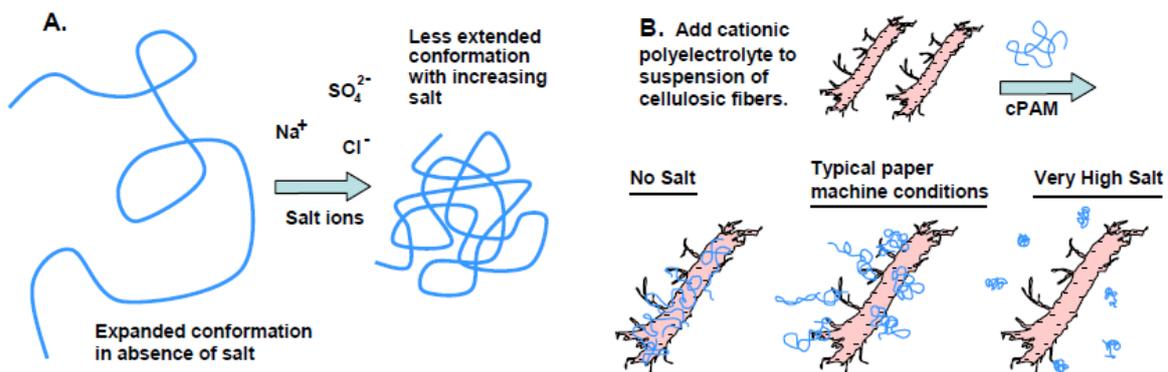


Abbildung 60 Schematische Darstellung des Effekts von Salzen auf die Konformation von Retentionshilfsmitteln. **A** Konformation in Wasser. **B:** Konformation an den Fasern bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen (Hubbe et al. 2009)

Eine mittlere Salzkonzentration ist daher optimal für die Absorption des Retentionshilfsmittels an den Fasern und somit auch für die Erhöhung der Faser- und Füllstoffretention. Da die Faser- und Füllstoffretentionen bei der Verwendung von Leitungswasser am höchsten waren, wurde in den weiteren Versuchen Leitungswasser verwendet.

Vorflockung der Additive

Bei der sogenannten Vorflockung wird der Füllstoff mit dem Retentionshilfsmittel separat gemischt, bevor alle weiteren Additive zum Faserstoff zugegeben werden. Dieser Vorgang ermöglicht, dass das Retentionshilfsmittel mit dem Füllstoff Flocken bildet, bevor es mit Störstoffen aus dem Prozesswasser oder dem Zellstoff in Kontakt kommt. Um den Effekt der Vorflockung auf die Retention zu untersuchen, wurde das Titandioxid (Füllstoff) mit PAAM (Retentionshilfsmittel) für 5 min gemeinsam suspendiert und im Anschluss zum aufgeschlagenen Zellstoff gegeben. Der Einfluss

der Vorflockung auf die Retentionen und das Zetapotential bei Einsatz von 0,03 % PAAM ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Füllstoff- und Faserretention betragen ohne eine Vorsuspendierung beziehungsweise Vorflockung 69 und 97 %. Durch die Vorsuspendierung von PAAM und Titandioxid konnte insbesondere die Füllstoffretention gesteigert werden, so dass 88 % des Titandioxids im Faserstoff verblieben. Die Faserretention konnte ebenfalls noch gesteigert werden und stieg auf 99 % an. Das Zetapotential wurde von der Vorflockung nicht beeinflusst und betrug -33 mV beziehungsweise -30 mV. Die Vorflockung vom PAAM und Füllstoff hat somit eine deutliche Erhöhung der Füllstoffretention zur Folge.

Neben der Retentionssteigerung kann die Vorflockung zusätzlich auch einen positiven Einfluss auf die Papierfestigkeiten haben (Sang et al. 2012; Seo et al. 2012). Eine zu starke Flockung kann jedoch zur Wolkigkeit im fertigen Papier führen. Papier mit einer zu starken Wolkigkeit besitzt deutlich sichtbare Faseragglomerate, die nicht nur optisch negativ wirken, sondern auch zu schwankenden physikalischen Papiereigenschaften führen (Holik 2006).

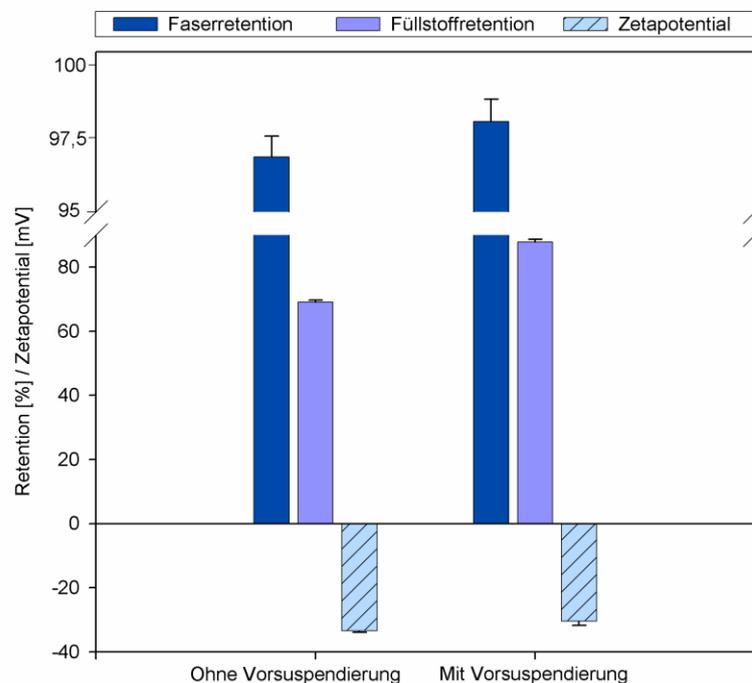


Abbildung 61 Vergleich der Faser- und Füllstoffretention sowie des Zetapotentials der Faserstoffe mit und ohne Vorsuspendierung von Titandioxid und PAAM (Einsatzmengen: PAAM = 0,03%; TiO₂ = 20 % bezogen auf den Zellstoff)

Einfluss von Vorflockung und pH-Wert auf die Retention nach Einsatz von OSX 0,19

Um herauszufinden, ob eine Vorflockung auch die Retentionswirkung von kationischem Xylan erhöht, wurden mit 0,4 % OSX 0,19 ebenfalls Versuche mit und ohne Vorflockung durchgeführt. Zusätzlich wurde der pH-Wert bei den Versuchen mit Vorflockung zwischen 4 und 9 variiert, um ebenfalls den optimalen pH-Wert-Bereich für die Zugabe der Additive zu bestimmen. Die bei dieser Versuchsserie ermittelten Retentionen und Zetapotentiale sind in Abbildung 62 dargestellt. Ohne Vorflockung von OSX 0,19 und Füllstoff betrug die Füllstoffretention 46 % und die Faserretention lag bei knapp 98 %. Bei identischem pH-Wert von 6,5 kann die Füllstoffretention durch die Vorflockung auf 53 % verbessert werden. Eine Veränderung des pH-Wertes bei den Vorflockungsversuchen resultierte in unterschiedlichen Füllstoffretentionen und Zetapotentialen, während bei allen Versuchen die Faserretention unverändert bei circa 98 % lag. Bei einem pH-Wert von 4 war das Zetapotentiale leicht positiv (2 mV) und die Füllstoffretention betrug 50 %. Eine Erhöhung des pH-Wertes auf 9 führt zu einem deutlich negativen Zetapotentiale (-20 mV) und der höchsten Füllstoffretention von 55 %. Allerdings lag die Standardabweichung bei den Versuchen mit pH 9 mit 5 % noch etwas höher als bei den Versuchen mit geringeren pH-Werten. Somit konnte die Füllstoffretention beim Einsatz von OSX 0,19 mittels der Vorflockung um bis zu 9 % gesteigert werden, jedoch war die mögliche Steigerungsrate beim PAAM-Einsatz mit 19 % wesentlich ausgeprägter.

Allgemein wird davon ausgegangen, dass ein pH-Wert in der Nähe des isoelektrischen Punktes vom Füllstoff optimal für die Füllstoffretention ist (Gesenhues 2011). Für das verwendete Titandioxid liegt der isoelektrische Punkt bei pH 6,5. Die Erhöhung des pH-Wertes auf 9 führte jedoch in den eigenen Untersuchungen zu einer 2 % höheren Füllstoffretention als bei den Versuchen mit pH 6,5. Da jedoch die Standardabweichung der Füllstoffretention bei den Versuchen mit pH 9 mit 5 % wesentlich höher als die niedrige Standardabweichung von 0,02 bei den Versuchen mit pH 6,5 (0,02 %) war und zudem der isoelektrische Punkt des Titandioxids bei pH 6,5 liegt, wurden die weiteren Versuch mit den kationischen OSX bei pH 6,5 und mit Vorflockung durchgeführt.

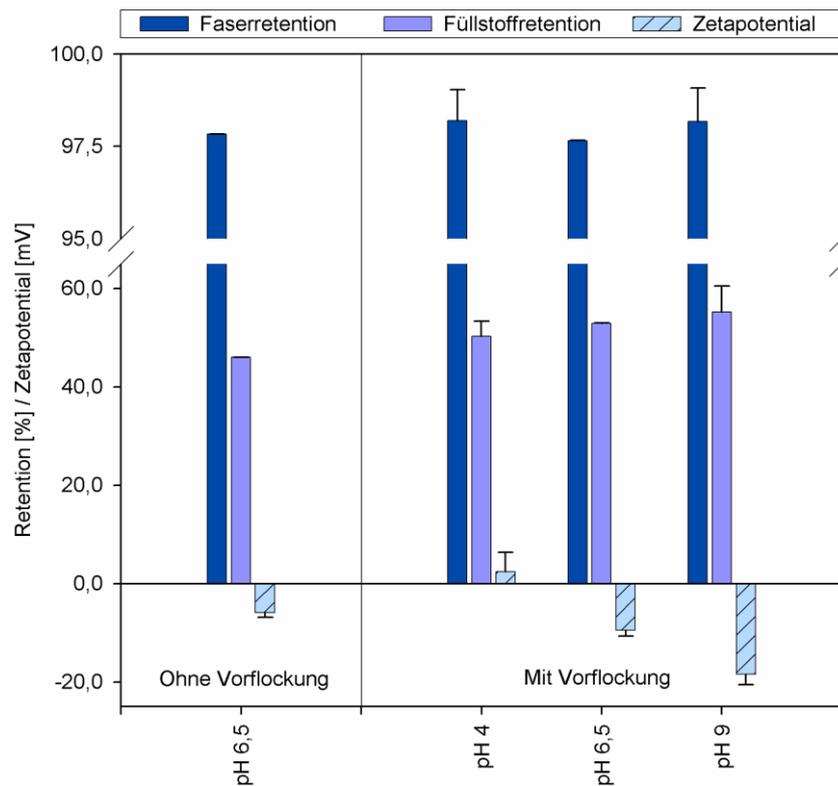


Abbildung 62 Einfluss von Vorsuspendierung und pH-Wert auf die Faser- und Füllstoffretentionen sowie die Zetapotentiale der Faserstoffe; (Einsatzmengen: OSX 0,19 = 0,4 %; TiO₂ = 20 % bezogen auf den Zellstoff)

4.3.4 Einfluss des MS-Wertes auf die Füllstoffretention

Der Einfluss des MS auf die Füllstoff- und Faserstoffretention wurde mit vier kationischen OSX-Proben (OSX 0,07, OSX 0,14, OSX 0,19 und OSX 0,75) untersucht. Dabei wurden die ermittelten optimalen Zugabeparameter (Vorflockung, Verwendung von Leitungswasser mit pH 6,5) angewandt. Um mit einer möglichst geringen Versuchsanzahl die optimale Dosierung für die verschiedenen OSX zu bestimmen, wurde auf Basis der bereits durchgeführten Retentionsversuche mit OSX 0,19 und der dabei benötigten Ladung von 15,8 µeq die theoretisch erforderliche Einsatzmenge für die anderen drei OSX-Proben (OSX 0,07; OSX 0,14 und OSX 0,75) errechnet (Berechnung siehe Kapitel 4.3.2) und mittels dreier Stichprobenversuche (berechnete Einsatzmenge sowie geringfügige Variation ober- und unterhalb der berechneten Einsatzmenge) die tatsächlichen Retentionswerte und Zetapotentiale ermittelt. Da bei den drei Stichprobenversuchen der Probe OSX 0,75 mit 15 µeq Probenmenge stets noch ein stark negatives Zetapotential gemessen wurde, mussten zusätzliche Versuche mit erhöhten Einsatzmengen

durchgeführt werden, um ein Zetapotential nahe Null zu erreichen. Daher weicht bei dieser Probe (OSX 0,75) die benötigte Ladung mit 43,3 μeq stark von dem engen Bereich (15,4-15,8 μeq) ab, der für die drei anderen Proben ermittelt wurde (Tabelle 15). Der Unterschied in der benötigten Ladung im Vergleich OSX 0,07-0,19 zu OSX 0,75 ist voraussichtlich auf die geringe Probenmenge OSX 0,75 bei 15 μeq zurückzuführen. Die Dosierung von 15 μeq OSX 0,75 lag bei 0,0866 % und dementsprechend bei 0,00433 g Probenmaterial. Aufgrund der hohen Anzahl an Ladungen an den Xylanketten von OSX 0,75, waren vermutlich zu wenig kationische Polymere bei dem Versuch mit der geringen Konzentration vorhanden, um eine optimale Retention zu erreichen.

Tabelle 15 Benötigte Ladungsmenge und Dosierung für optimale Retentionswerte in Abhängigkeit vom MS-Wert und von der eingesetzten kationischen OSX-Probe

Proben	Ladungsdichte [$\mu\text{eq/g}$]	benötigte Ladung [μeq]	optimale Dosierung [%]
OSX 0,07	101	15,4	3,05
OSX 0,14	622	15,6	0,5
OSX 0,19	788	15,8	0,4
OSX 0,75	3463	43,3	0,25

Die unter optimalen Bedingungen und Einsatzmengen erreichten Retentionen und Zetapotentiale sind für die vier kationischen OSX in Abbildung 63 dargestellt. Sowohl die Zugabe des OSX mit den niedrigsten MS (OSX 0,07) als auch die Verwendung des OSX mit dem höchsten MS (OSX 0,75) ergaben niedrige Füllstoffretentionen im Bereich von 44-46 %. Der Einsatz der beiden OSX-Proben mit einem mittleren, MS (OSX 0,14 und OSX 0,19) ergab die höchsten Füllstoffretentionen von 53 beziehungsweise 54 %. Im Vergleich zu der Füllstoffretention ohne Additivzugabe konnte der OSX-Einsatz die Füllstoffretention somit um maximal 22 % steigern. Die höchste Faserretention von 98 % wurde durch Zugabe von OSX 0,19 erreicht, während beim Einsatz von OSX 0,14 nur eine relativ geringe Faserstoffretention von 93 % erzielt wurde. Im Vergleich zur Messung ohne Additiv konnte die Faserretention somit um 2 % gesteigert werden. Obwohl die Zetapotentiale der Fasern bei Einsatz aller vier OSX-Proben nahe dem Ladungsausgleich im leicht negativen Bereich

lagen, konnte nach Zugabe von OSX 0,07 und OSX 0,75 trotzdem nur eine relativ geringe Füllstoffretention erreicht werden. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass nicht nur die zugegebene Ladungsmenge, sondern auch der MS des Polymers und somit die Verteilung der kationischen Gruppen an der Xylankette einen Einfluss auf die Wirksamkeit des Retentionshilfsmittels haben.

Ein mittlerer MS (0,14-0,19) beziehungsweise eine mittlere Ladungsdichte führt vermutlich zu einer optimalen räumlichen Konformation, so dass die kationischen Xylane mehrere Bindungen mit verschiedenen Fasern und Füllstoffen eingehen und so eine höhere Retentionswirkung erzielen als zu stark oder zu gering geladene Xylane.

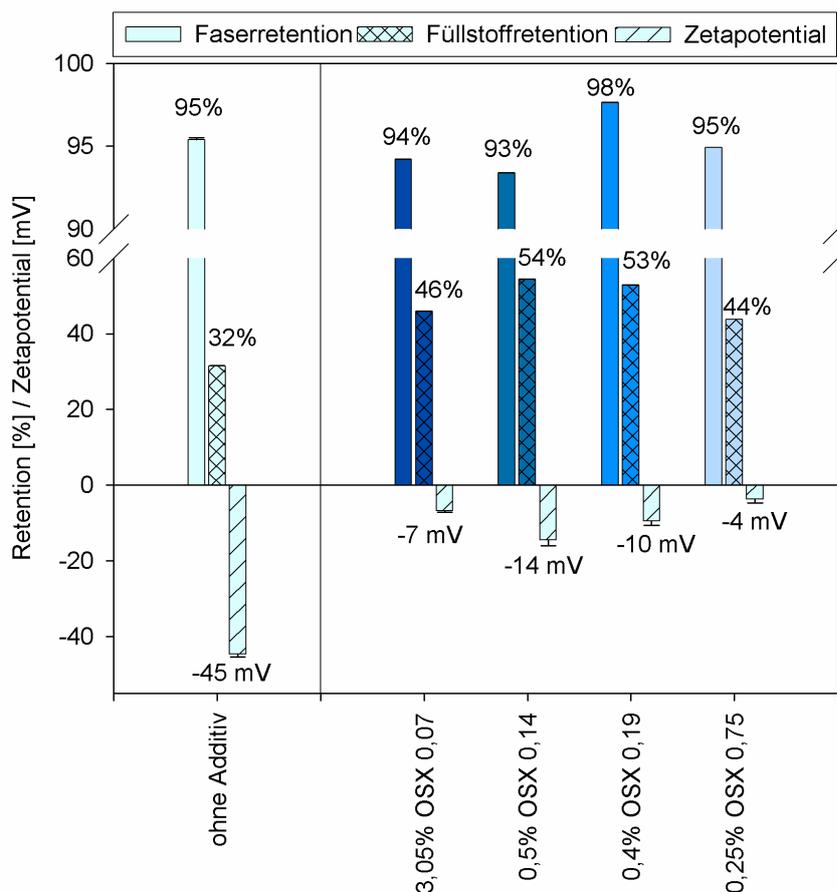


Abbildung 63 Vergleich von Füllstoffretention und Zetapotential der Faserstoffe nach Zugabe von kationischen OSX mit MS-Werten zwischen 0,07-0,75

4.3.5 Vergleich mit kommerziellen Produkten

Zum Vergleich der kationischen Xylane mit kommerziellen Retentionshilfsmitteln wurden PAAM und kationische Stärke verwendet. Kationische Stärke ist ein gängiges Papieradditiv, das zur Erhöhung der Trockenfestigkeit, der Entwässerungsgeschwindigkeit und der Retention eingesetzt wird (Holik 2006, Glittenberg 1993). Für die kationische Stärke wurde keine Konzentrationsreihe durchgeführt, sondern die optimale Dosierung von 2,4 % über den gleichen kationischen Ladungsbedarf wie bei OSX 0,14 von $15,6 \mu\text{eq}$ berechnet. Für PAAM wurde die optimale Dosierung nicht über die benötigte Ladungsmenge berechnet, da PAAM sich als synthetisches Additiv grundlegend anders verhält als kationische Stärke und Xylan. Daher wurde für PAAM eine Konzentrationsreihe durchgeführt, die aufgrund der sehr hohen Ladungsdichte von $1445 \mu\text{eq/g}$ den relativ geringen Einsatzbereich zwischen 0,03-0,18 umfasste.

Die dabei ermittelten Faser- und Füllstoffretentionen sowie die Zetapotentiale sind in Abbildung 67 dargestellt.

Nach der Zugabe von 0,12 % PAAM betrug das Zetapotential -4 mV und war somit nahe dem Ladungsausgleich, so dass eine sehr hohe Füllstoffretention von 95 % und sogar eine Faserretention von 100 % erreicht werden konnten.

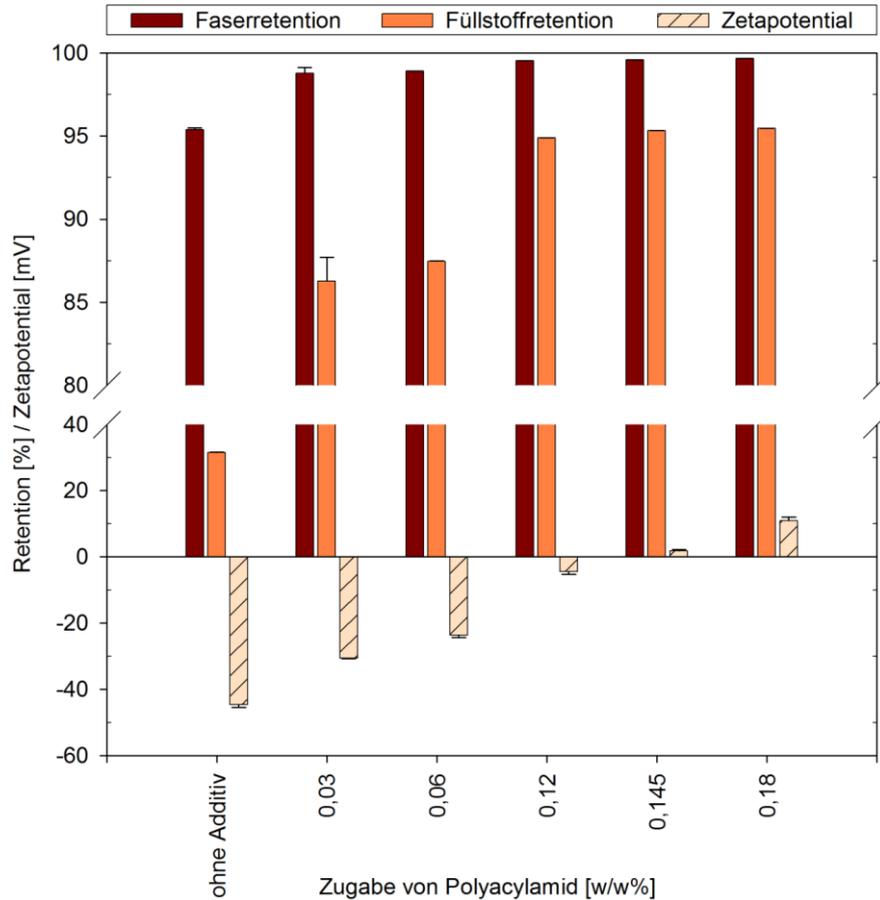


Abbildung 67 Faser- und Füllstoffretention sowie Zetapotential der Faserstoffe nach Zugabe von 0 – 0,18 w/w% PAAM

Bei höheren Zugabemengen an PAAM stieg das Zetapotential kontinuierlich an, jedoch blieben die Retentionswerte konstant. Somit konnte auch für PAAM gezeigt werden, dass die ideale Retentionswirkung bei einem leicht negativen Zetapotential der Fasern (-4mV) vorliegt.

Die optimale Zugabemenge von PAAM zum Erreichen der höchsten Füllstoffretention war mit 0,12 % somit deutlich niedriger als beim Einsatz der kationischen OSX und WX (0,4-1 %). Die sich ergebende Ladungsmenge für eine maximale Retention lag somit beim PAAM nur bei 8,67 µeq und war somit geringer als die benötigte Ladungsmenge bei den Proben OSX 0,19 und WX 0,33 (15,3 und 15,8 µeq). Gründe für diesen Unterschied können die sehr hohe Ladungsdichte, eine bessere Verteilung der kationischen Gruppen an den PAAM-Ketten und die höhere Molmasse des PAAM sein.

Zum Vergleich mit den konventionellen Additiven (kationische Stärke und PAAM) sind OSX 0,14 und WX 0,04 in Tabelle 16 und Abbildung 48 aufgeführt, da diese

beiden Additive in den vorangegangenen Versuchen die höchsten Füllstoffretentionen ergaben. Die optimalen Ladungsdichten und Dosierungen der jeweiligen Proben sind in Tabelle 16 und die Retentionswerte mit dem dazugehörigen Zetapotential der Fasern in Abbildung 48 aufgeführt.

Tabelle 16 Benötigte Ladungsmengen und Dosierungen an OSX 0,14, WX 0,04, WS 0,04 und PAAM bei optimaler Füllstoffretention

Proben	Ladungsdichte [µeq/g]	optimale Dosierung [%]
OSX 0,14	622	0,5
WX 0,04	287	1
WS 0,04	130	2,4
PAAM	1446	0,12

Der Einsatz der kationischen Xylane (OSX 0,14 und WX 0,04) konnte die Füllstoffretention gegenüber der reinen Eukalyptusreferenz (ohne Additivzugabe) um bis zu 22 % steigern. Die Faserretention lag im Bereich zwischen 93-98 % und konnte somit im Vergleich zur Referenz maximal um 3 % gesteigert werden. Der Einsatz der kationischen Xylane führte zu keiner sichtbaren Flockenbildung, was unter anderem eine Erklärung für die geringe Füllstoffretention sein könnte.

Die Zugabe der kationischen Stärke WS 0,04 führte zu einer Füllstoffretention von 75 %. Die Retention lag somit 20 % höher als nach Zugabe der kationischen OSX- und WX-Proben. Die Faserretention beim Stärkeeinsatz lag bei 99 %.

Die höhere Retentionswirkung der kationischen Weizenstärke, die aus 28 % Amylose und 72 % Amylopektin besteht, könnte auf die sehr hohe Molmasse des Amylopektins ($10^6 - 10^8$ g/mol) zurückzuführen sein (Glittenberg 1993; Yoo und Jane 2002; Jun-ichi et al. 2006; Ek et al. 2009; Jane et al. 2010). Die Molmassen der OSX- und WX-Proben lagen mit 24500 g/mol (OSX) beziehungsweise 43900 g/mol (WX) deutlich niedriger. Des Weiteren sind Xylane lineare Polymere mit kurzen Seitengruppen, wohingegen das Amylopektin in der Stärke lange, stark verzweigte Seitenketten aufweist (Ek et al. 2009; Ebringerova et al. 2005). Nach Antunes et.al. (2008) sind hochmolekulare, verzweigte Biopolymere mit einer niedrigen Ladungsdichte für die Retention von anorganischen Füllstoffen optimal (Antunes et al. 2008).

Der Einsatz des synthetischen Retentionsmittels PAAM führte zu einer Füllstoffretention von 95 % und einer Faserretention von 99 %. Die Füllstoffretention war im Vergleich zum Einsatz der kationischen Stärke beziehungsweise Xylane um 20 % beziehungsweise 40 % höher. Ursächlich hierfür ist die sehr hohe Molmasse (1.500.000-13.000.000 g/mol) und die primären Aminoseitengruppen des PAAM, welche über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Fasern vernetzen und durch chemische Wechselwirkungen auch die Füllstoffe binden können. Die gute Flockenbildung zwischen PAAM und TiO_2 konnte in der Vorsuspension deutlich beobachtet werden, während bei den kationischen Xylanen und der Stärke keine deutlichen Flocken erkennbar waren. Die Bildung stabiler Flocken gilt als eine maßgebliche Voraussetzung für eine sehr hohe Retentionswirkung (Sang et al. 2012; Hubbe et al. 2005; Liimatainen et al. 2009). Im Vergleich zu den beiden konventionellen Retentionshilfsmitteln Stärke und PAAM liegt die Füllstoffretention beim Einsatz der kationischen Xylane um 20-40 % niedriger. Kationische Xylane scheinen daher bisher als reines Retentionshilfsmittel nicht geeignet zu sein.

4 Spezieller Teil

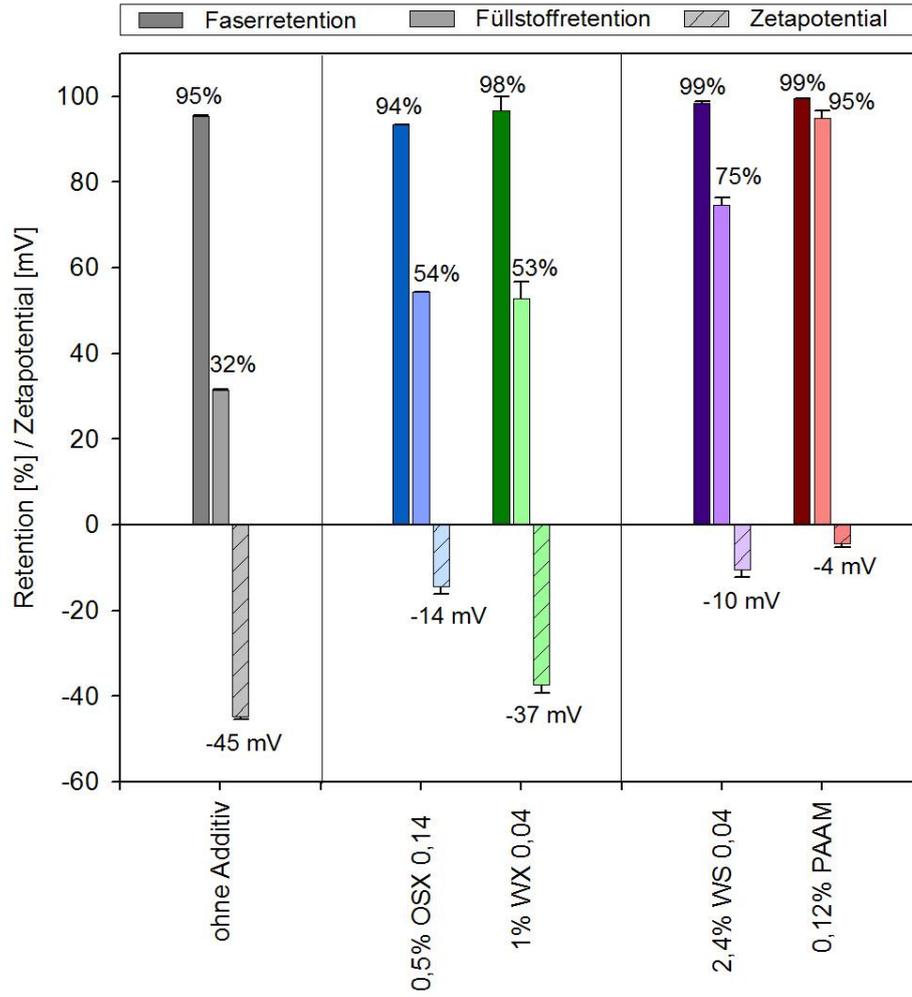


Abbildung 68 Vergleich der Faser- und Füllstoffretention sowie des Zetapentials der Faserstoffe ohne Additivzugabe und mit einer Zugabe von OSX 0,14, WX 0,04, WS 0,04 und PAAM

5 Zusammenfassung

Xylane kommen in großen Mengen in der Natur vor. Besonders die Xylangewinnung bei der Verarbeitung von Einjahrespflanzen in der Agrar- und Lebensmittelindustrie bietet sich aufgrund der verfügbaren Mengen und einfachen Extraktion an. Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für Xylane sind bereits bekannt. Der Einsatz in der Papiererzeugung ist jedoch besonders Erfolg versprechend. Xylane weisen eine Cellulose ähnliche Struktur auf und beeinflussen dadurch die Papiereigenschaften positiv. Ihr Einsatz führt beispielsweise zu einer Festigkeitserhöhung des Papiers. In der Papierindustrie führt der steigende Kostendruck zur Herstellung von Papieren mit geringeren Grammaturen sowie zu einem höheren Einsatz von Kurzfasern und Füllstoffen. Um die damit einhergehenden Festigkeitsverluste auszugleichen, sind Festigkeitsadditive notwendig. Biopolymere, wie Stärke und Mannane sowie modifizierte Polymere werden bereits eingesetzt. Xylane und Xylanderivate werden bisher jedoch nicht als Papieradditiv verwendet, da die Herstellungskosten höher liegen als bei den bereits etablierten Additiven. Neue Extraktionsmethoden ermöglichen es jedoch, Xylane kostengünstiger aus Einjahrespflanzen zu extrahieren.

In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden Haferspелzenxylane (OSX) und Weizenxylane (WX) aus modernen Extraktionsverfahren verwendet. Die Xylane sowie deren kationische Derivate wurden umfangreich bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht und als Papieradditiv für Festigkeitssteigerung und Steigerung von Füllstoffretention eingesetzt. Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien zeigte, dass das WX (0,67 A/X) stärker mit Arabinoseseitengruppen substituiert vorlag als das OSX (0,14 A/X). Zudem enthielt die WX-Probe einen höheren Anteil an Verunreinigungen aus Protein-Kohlenhydrat-Komplexen (29 %) als die OSX Probe (3 %). Die Ladungsdichte der Ausgangsxylane lag im anionischen Bereich, OSX (-297 $\mu\text{eq/g}$) besaß aufgrund des höheren MeGlcA-Gehaltes eine stärkere anionischere Ladung als WX (-100 $\mu\text{eq/g}$). Die durchschnittliche Molmasse (M_w) lag für OSX bei 24.500 g/mol und bei WX bei 43.900 g/mol. Die höhere durchschnittliche Molmasse bei WX ist auf die Probenverunreinigungen zurückzuführen. Die heterogene Mischung der WX-Probe zeigte sich zudem in einer höheren Polydispersität von 6,8 (M_w/M_n). Die Polydispersität von OSX lag aufgrund der homogeneren Probenzusammensetzung

mit 1,6 (M_w/M_n) deutlich niedriger. Die mittels unterschiedlicher EPTA:AXE-Verhältnisse erzeugten kationisierten Xylane besaßen Ladungsdichten zwischen 31,5 und 3463 $\mu\text{eq/g}$ sowie MS-Werte zwischen 0,01 und 0,75. Die Kationisierung erfolgte an allen Zuckerbausteinen der Proben.

Die Verwendung der Xylane und kationischen Xylane zur Steigerung der Papierfestigkeit wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen an verschiedenen Faserstoffen untersucht. Der Einsatz von OSX als Papieradditiv steigerte die Papierfestigkeiten deutlich, wohingegen die Zugabe von WX, vermutlich aufgrund der Probenverunreinigungen, nur eine sehr geringe Steigerung der Festigkeiten ergab. Die kationisierten WX zeigten ebenfalls nahezu keinen Effekt auf die Papierfestigkeiten, wohingegen die Kationisierung der OSX zu einem deutlichen Anstieg der Papierfestigkeiten führte. Die ermittelten optimalen Reagenzverhältnisse für eine maximale Wirkung bezüglich der Festigkeitserhöhung lagen bei EPTA:AXE 0,15:1 und 0,2:1 und resultierten in einem MS von 0,07 und 0,09. Die benötigte Einsatzmenge für eine maximale Festigkeitssteigerung betrug für OSX 0,07 6 % und für OSX 0,09 4 % (bezogen auf den eingesetzten Zellstoff). Mit dem Einsatz von OSX 0,09 war es möglich, den Tensile-Index um 66 %, den Tear-Index um 77 % und den Burst-Index um 105 % zu erhöhen. Die Zugabe von OSX mit einem höheren MS resultierte in geringeren Festigkeitssteigerungen. Absorptionsmessungen von kationischen OSX an Zellstoff machten deutlich, dass OSX mit einem hohen MS in niedrigerer Menge absorbieren. Dies erklärt, warum die Produkte mit höherem MS und höherer Ladung nur in geringerem Maße die Festigkeit der Prüfblätter erhöhten. Im Vergleich zu kationischer Stärke konnte OSX 0,09 bei gleicher Dosierung eine ähnliche Erhöhung des Tensile-Index und des Burst-Index bewirken. Der Tear-Index wurde jedoch durch den Einsatz von kationischer Stärke in größerem Maße erhöht, was vermutlich auf die höhere Molmasse der Stärke zurückzuführen ist. Ein Quervernetzung der Xylane könnte die Molmasse erhöhen und so eine Möglichkeit darstellen, die Festigkeiten weiter zu steigern.

Die Wirkung der kationischen Xylane auf die Füllstoffretention wurde mit dem Füllstoff und Weißpigment Titandioxid untersucht. Die Retention von Titandioxid konnte durch den Einsatz von kationischem OSX und WX im gleichen Maße gesteigert werden. Ohne eine Vorflockung von Additiv und Füllstoff konnte eine Retentionssteigerung von 12,5 % erreicht werden. Mit einer Vorflockung von kationischem Xylan und Füllstoff konnte die Retention um weitere 9 % gesteigert

werden. Die höchste Füllstoffretention wurde bei einem Einsatz von kationischen OSX und WX mit einem niedrigen MS erreicht (OSX 0,14 / 622 $\mu\text{eq/g}$ und WX 0,04 / 287 $\mu\text{eq/g}$). Eine Zugabe von Xylanen mit einem hohen MS führte zu einer geringeren Steigerung der Retention. Die optimale Einsatzmenge lag für OSX 0,14 bei 0,5 % und für WX 0,04 bei 1 %. Die höchste Füllstoffretention wurde bei dem Einsatz von OSX 0,14 ermittelt und lag bei 54 %. Die Zugabe von konventionellen Retentionshilfsmitteln ergab im Vergleich deutlich höhere Füllstoffretentionen. Mit der Zugabe von kationischer Stärke oder PAAM wurden Füllstoffretentionen von 75 % und 95 % erreicht. Die höheren Retentionen im Vergleich zum Einsatz der kationischen Xylane sind voraussichtlich auf die höheren Molmassen der konventionellen Retentionshilfsmittel zurückzuführen. Das Zetapotential lag bei einer maximalen Retention nach Einsatz der kationischen Additive OSX, Stärke oder PAAM immer nahe dem Ladungsausgleich. Die Messung des Zetapotentials ist daher für diese Produkte eine geeignete Methode, um die optimale Dosierung des Retentionshilfsmittels zu ermitteln. Bei einer optimalen Einsatzmenge an WX lag das Zetapotential deutlich im anionischen Bereich. Daher konnte das Zetapotential für WX nicht als Indikator für eine optimale Dosierung dienen. Dies ist wahrscheinlich auf die starken Verunreinigungen des WX zurückzuführen. Die konventionellen Retentionshilfsmittel, die eine deutlich höhere Füllstoffretention ergaben, weisen im Vergleich zu den Xylanen eine höhere Molmasse auf. Das bereits vorgeschlagene Quervernetzen der Xylane könnte daher wahrscheinlich auch zu einer Erhöhung der Füllstoffretention führen. Ein Quervernetzen der Xylane würde jedoch die Herstellungskosten weiter steigern.

Als Papieradditiv zeigen die Xylane im direkten Vergleich mit Stärke bisher keine besseren Eigenschaften. Jedoch könnten sich die Wirkungen der beiden Produkte in einer Mischung positiv beeinflussen. Denn trotz geringer Molmasse zeigte der Einsatz von kationischen Xylanen als Papieradditiv eine gute Wirksamkeit, sowohl in Bezug auf die Festigkeitssteigerung als auch zur Retentionserhöhung. Eine Kombination aus hochmolekularer und vernetzter Stärke mit linearen Xylanen könnte weitere positive Effekte auf die Papierherstellung haben und sollten in weiteren Versuchen untersucht werden. Auch Mischungen aus Xylanen und anderen Polymeren für Oberflächenbehandlungen von Papier könnten vielversprechend sein und sollten in Zukunft untersucht werden.

6 Erläuterung eigener Beiträge

Spezieller Teil

4.1 Charakterisierung

- Konzeption der Versuche durch A.L. Deutschle und B. Saake
- Durchführung der Versuche und Analytik von A.L. Deutschle mit Unterstützung des jeweiligen Fachpersonals für die Geräte: Borat-HPLC, SEC und NMR
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Erstellung der Grafiken durch A.L. Deutschle

4.2 Anwendung als Papieradditiv zur Festigkeitssteigerung

- Konzeption der Versuche durch A.L. Deutschle und B. Saake
- Durchführung der Versuche und Analytik von A.L. Deutschle
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Erstellung der Grafiken durch A.L. Deutschle

4.3 Anwendung als Retentionshilfsmittel

- Konzeption der Versuche durch A.L. Deutschle, F. Haiduk und B. Saake
- Methodenentwicklung, Inbetriebnahme und Validieren der Geräte Drainage Jar und Zetapotentialmessgerät durch A.L. Deutschle
- Durchführung der Versuche in Zusammenarbeit von A.L. Deutschle und F. Haiduk während der Erstellung der Diplomarbeit von F. Haiduk:
 - 4.3.1 Retentionserhöhung nach Zugabe von kationischem OSX 0,19
 - 4.3.3 Optimierung der Bedingungen bei der Retentionshilfsmittelzugabe
 - 4.3.5. Vergleich mit kommerziellen Produkten (PAAM Versuche)
- Durchführungen der Versuche von A.L. Deutschle
 - 4.3.2 Untersuchung der Retention nach Zugabe von kationischem WX
 - 4.3.4. Einfluss des MS-Wertes auf die Füllstoffretention
 - 4.3.5. Vergleich mit kommerziellen Produkten (Stärke Versuche)
- Aufarbeitung der Ergebnisse und Erstellung der Grafiken durch A.L. Deutschle

7 Literaturverzeichnis

- AACC (2001) The Definition of Dietary Fiber. CEREAL FOODS WORLD VOL. 46 (NO. 3):112-126
- Ahluwalia B, Fry SC (1986) Barley endosperm cell walls contain a feruloylated arabinoxylan and a non-feruloylated β -glucan. *J Cereal Sci* 4:287-295
- Ajithkumar A, Andersson R, Aman P (2005) Content and molecular weight of extractable beta-glucan in American and Swedish oat samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (4):1205-1209
- Ajithkumar A, Andersson R, Siika-aho M, Tenkanen M, Aman P (2006) Isolation of cellotriosyl blocks from barley beta-glucan with endo-1,4-beta-glucanase from *Trichoderma reesei*. *Carbohydr Polym* 64 (2):233-238
- Akpinar O, Erdogan K, Bostanci S (2009) Enzymatic production of Xylooligosaccharide from selected agricultural wastes. *Food and Bioproducts Processing* 87 (C2):145-151. doi:10.1016/j.fbp.2008.09.002
- Antoine C, Peyron S, Mabilie F, Lapierre C, Bouchet B, Abecassis J, Rouau X (2003) Individual Contribution of Grain Outer Layers and Their Cell Wall Structure to the Mechanical Properties of Wheat Bran. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (7):2026-2033. doi:10.1021/jf0261598
- Antunes E (2009) Flocculation studies in papermaking. PhD Thesis University of Coimbra Faculty of Science and Technology Chemical Engineering Department
- Antunes E, Garcia FAP, Ferreira P, Blanco A, Negro C, Rasteiro MG (2008) Use of New Branched Cationic Polyacrylamides to Improve Retention and Drainage in Papermaking. *Ind Eng Chem Res* 47 (23):9370-9375. doi:10.1021/ie801216t
- Apajalahti J, Leisola M (1999), Xyrofin Oy, Patent DE69230180T2 Neuartige Hefestämme zur Herstellung von Xylitol.
- Ariel G, Andelman D (2003) Persistence length of a strongly charged rodlike polyelectrolyte in the presence of salt. *Physical Review E* 67 (1). doi:011805 10.1103/PhysRevE.67.011805
- Athley K, Granlof L, Soderberg D, Ankerfors M, Strom G (2012) Mechanical retention - Influence of filler floc size and grammage of the fibre web. *Nord Pulp Paper Res J* 27 (2):202-207. doi:10.3183/NPPRJ-2012-27-02-p202-207
- Bai L, Hu H, Xu J (2012) Influences of configuration and molecular weight of hemicelluloses on their paper-strengthening effects. *Carbohydr Polym* 88 (4):1258-1263
- Baltes W, Matissek R (2001) *Lebensmittelchemie*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. doi:10.1007/978-3-642-16539-9
- Barakat A, Winter H, Rondeau-Mouro C, Saake B, Chabbert B, Cathala B (2007) Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization: a model study of lignin carbohydrate complex formation. *Planta* 226 (1):267-281. doi:10.1007/s00425-007-0479-1
- Beer M, Schmidt M, Muthukumar M (1997) The electrostatic expansion of linear polyelectrolytes: Effects of gegenions, co-ions, and hydrophobicity. *Macromolecules* 30 (26):8375-8385. doi:10.1021/ma9709821
- Benamrouche S, Crônier D, Debeire P, Chabbert B (2002) A Chemical and Histological Study on the Effect of (1 \rightarrow 4)- β -endo-xylanase Treatment on Wheat Bran. *Journal of Cereal Science* 36 (2):253-260

- Bhardwaj NK, Hoang V, Nguyen KL (2007) A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres. *Bioresource Technology* 98 (8):1647-1654. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.040
- Bhardwaj NK, Kumar S, Bajpai PK (2005) Effect of zeta potential on retention and drainage of secondary fibres. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 260 (1-3):245-250. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.03.011
- Biliaderis CG, Izydorczyk MS, Rattan O (1995) Effect of arabinoxylans on bread-making quality of wheat flours. *Food Chemistry* 53 (2):165-171. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0308-8146(95)90783-4
- Binder JB, Blank JJ, Cefali AV, Raines RT (2010) Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan. *ChemSusChem* 3 (11):1268-1272. doi:10.1002/cssc.201000181
- Bos JH, Veenstra P, Verhoven H., de Vos PD (1999) *Das Papierbuch*. ECA Pulp & Papaer b.v.. EPN Verlag, 3994 DB Houten, Niederlande
- BTG (2003) PCD-03 Operation manual. BTG Instruments GMBH
- BTG (2006a) DFR-05 Drainage Jar Operation manual. BTG Instruments GMBH
- BTG (2006b) SZP-06 Product sheet. BTG Instruments GMBH B002E_20070227
- Bunzel M, Schussler A, Saha GT (2011) Chemical Characterization of Klason Lignin Preparations from Plant-Based Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (23):12506-12513. doi:10.1021/jf2031378
- Cadena EM, Garcia J, Vidal T, Torres AL (2009) Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions. *Cellulose* 16 (3):491-500. doi:10.1007/s10570-009-9275-3
- Cai CM, Zhang T, Kumar R, Wyman CE (2014) Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89 (1):2-10. doi:10.1002/jctb.4168
- Carrasco F, Mutje P, Pelach MA (1998) Control of retention in paper-making by colloid titration and zeta potential techniques. *Wood Science and Technology* 32 (2):145-155
- Christiernin M, Henriksson G, Lindstrom ME, Brumer H, Teeri TT, Lindstrom T, Laine J (2003) The effects of xyloglucan on the properties of paper made from bleached kraft pulp. *Nord Pulp Paper Res J* 18 (2):182-187
- Clarke AE, Anderson RL, Stone BA (1979) Form and function of arabinogalactan-proteins. *Phytochemistry* 18 (4):521-540. doi:10.1016/s0031-9422(00)84255-7
- Cleemput G, Roels SP, Vanoort M, Grobet PJ, Delcour JA (1993) Heterogeneity in the structure of water-soluble arabinoxylans in European wheat flours of variable bread-making quality. *Cereal Chem* 70 (3):324-329
- Côté WA, Jr., Day AC, Simson BW, Timell TE (1966) Studies on larch arabinogalactan. I. The distribution of arabinogalactan in larch wood. *Holzforschung* 20 (6):178-192
- Daus S, Heinze T (2010) Xylan-Based Nanoparticles: Prodrugs for Ibuprofen Release. *Macromol Biosci* 10 (2):211-220. doi:10.1002/mabi.200900201
- Daus S, Petzold-Welcke K, Kotteritzsch M, Baumgaertel A, Schubert US, Heinze T (2011) Homogeneous Sulfation of Xylan from Different Sources. *Macromolecular Materials and Engineering* 296 (6):551-561. doi:10.1002/mame.201000390
- Delcour JA, Van Win H, Grobet PJ (1998) Distribution and Structural Variation of Arabinoxylans in Common Wheat Mill Streams. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47 (1):271-275. doi:10.1021/jf9805294

- Deuschle AL, Römhild K, Meister F, Janzon R, Riegert C, Saake B (2014) Effects of cationic xylan from annual plants on the mechanical properties of paper. *Carbohydr Polym* 102 (0):627-635. doi:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.016>
- Deutschmann R, Dekker RFH (2012) From plant biomass to bio-based chemicals: Latest developments in xylan research. *Biotechnology Advances* 30 (6):1627-1640. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.07.001>
- Ebringerova A (2006) Structural diversity and application potential of hemicelluloses. *Macromolecular Symposia* 232:1-12. doi:10.1002/masy.200551401
- Ebringerova A, Heinze T (2000) Xylan and xylan derivatives - biopolymers with valuable properties, 1 - Naturally occurring xylylans structures, procedures and properties. *Macromol Rapid Commun* 21 (9):542-556
- Ebringerova A, Hromadkova Z (1999) Xylans of industrial and biomedical importance. In: Harding SE (ed) *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, Vol 16, vol 16. *Biotechnology & Genetic Engineering Reviews*. Intercept Ltd Scientific, Technical & Medical Publishers, Andover, pp 325-346
- Ebringerova A, Hromadkova Z, Berth G (1994) Structural and molecular properties of a water-soluble arabinoxylan-protein complex isolated from rye bran. *Carbohydr Res* 264 (1):97-109
- Ebringerova A, Hromadkova Z, Heinze T (2005) Hemicellulose. In: Heinze T (ed) *Polysaccharides 1: Structure, Characterization and Use*, vol 186. *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag Berlin, Berlin, pp 1-67. doi:10.1007/b136816
- Ebringerova A, Hromadkova Z, Kostalova Z, Sasinkova V (2008) Chemical valorization of agricultural by-products: isolation and characterization of xylan-based antioxidants from almond shell biomass. *BioResour* 3 (1):60-70
- Ebringerová A, Kardošová A, Hromádková Z, Hříbalová V (2003) Mitogenic and comitogenic activities of polysaccharides from some European herbaceous plants. *Fitoterapia* 74 (1–2):52-61. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0367-326X\(02\)00295-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0367-326X(02)00295-2)
- Ek M, Gellerstedt G, Henriksson G (2009) Volume 3 Paper Chemistry and Technology. doi:10.1515/9783110213447
- Ellis M, Egelund J, Schultz CJ, Bacic A (2010) Arabinogalactan-Proteins: Key Regulators at the Cell Surface? *Plant Physiol* 153 (2):403-419. doi:10.1104/pp.110.156000
- Escalante A, Gonçalves A, Bodin A, Stepan A, Sandström C, Toriz G, Gatenholm P (2012) Flexible oxygen barrier films from spruce xylan. *Carbohydr Polym* 87 (4):2381-2387
- Fang JM, Sun RC, Fowler P, Tomkinson J, Hill CAS (1999a) Esterification of wheat straw hemicelluloses in the N,N-dimethylformamide/lithium chloride homogeneous system. *J Appl Polym Sci* 74 (9):2301-2311
- Fang JM, Sun RC, Salisbury D, Fowler P, Tomkinson J (1999b) Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions. *Polym Degrad Stabil* 66 (3):423-432
- Fellers C (2009) The Structure of Paper and its Modelling. In: Ek M (ed) *Paper Products Physics and Technology*, vol 4. *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, vol 4. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Stockholm, p 342
- Fengel D, Wegener G (1984) *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin
- Fergus, B.J.; Goring, D.A.I. (1970) The location of guaiacyl and syringyl lignins in birch xylem tissue. *Holzforschung* 24, 113-117

- Fincher GB, Stone BA (1974) Water-soluble arabinogalactan-peptide from wheat endosperm. *Australian Journal of Biological Sciences* 27 (2):117-132
- Freitas RA, Martin S, Santos GL, Valenga F, Buckeridge MS, Reicher F, Sierakowski MR (2005) Physico-chemical properties of seed xyloglucans from different sources. *Carbohydr Polym* 60 (4):507-514
- Freudenberg K, Harkin JM (1960) Modelle für die Bindung des Lignins an die Kohlenhydrate. *Chemische Berichte* 93:2814-2819
- Garcia-Dominguez MT, Garcia-Dominguez JC, Feria MJ, Gomez-Lozano DM, Lopez F, Diaz MJ (2013) Furfural production from *Eucalyptus globulus*: Optimizing by using neural fuzzy models. *Chem Eng J* 221:185-192. doi:10.1016/j.cej.2013.01.099
- Garrote G, Dominguez H, Parajo JC (2001a) Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochem* 36 (6):571-578
- Garrote G, Dominguez H, Parajo JC (2001b) Manufacture of xylose-based fermentation media from corncobs by posthydrolysis of autohydrolysis liquors. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 95 (3):195-207
- Ganguli NK, Turner MA (2008) A simplified method for extracting water-extractable arabinoxylans from wheat flour. *J Sci Food Agric* 88 (11):1905-1910. doi:10.1002/jsfa.3273
- Gatenholm P, Bodin A, Gröndahl M, Dammstrom S, Eriksson L (2008) Polymeric film or coating comprising hemicellulose.
- Gebruers K, Dornez E, Boros D, Fras A, Dynkowska W, Bedo Z, Rakszegi M, Delcour JA, Courtin CM (2008) Variation in the Content of Dietary Fiber and Components Thereof in Wheats in the HEALTHGRAIN Diversity Screen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56 (21):9740-9749. doi:10.1021/jf800975w
- Gesenhues U (2011) The mechanism of polyelectrolyte-assisted retention of TiO₂ filler particles during paper formation. *Adv Colloid Interface Sci* 162 (1-2):1-21. doi:10.1016/j.cis.2010.08.005
- Ghasemian A, Ghaffari M, Ashori A (2012) Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. *Carbohydr Polym* 87 (2):1269-1274. doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.010
- Glittenberg D (1993) Starch alternatives for improved strength, retention and sizing. *Tappi J* 76 (11):215-219
- Gollner EM, Blaschek W, Classen B (2010) Structural Investigations on Arabinogalactan-Protein from Wheat, Isolated with Yariv Reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (6):3621-3626. doi:10.1021/jf903843f
- Gollner EM, Ichinose H, Kaneko S, Blaschek W, Classen B (2011) An arabinogalactan-protein from whole grain of *Avena sativa* L. belongs to the wattle-blossom type of arabinogalactan-proteins. *Journal of Cereal Science* 53 (2):244-249. doi:10.1016/j.jcs.2011.01.004
- Grabner M, Müller U, Gierlinger N, Wimmer R (2005) Effect of heartwood extractives on mechanical properties of larch. *Iawa J* 26 (2):211-220
- Griebel A, Lange T, Weber H, Milacher W, Sixta H (2006) Xylo-oligosaccharide (XOS) formation through hydrothermolysis of xylan derived from viscose process. *Macromolecular Symposia* 232:107-120
- Gröndahl M, Eriksson L, Gatenholm P (2004) Material properties of plasticized hardwood Xylans for potential application as oxygen barrier films. *Biomacromolecules* 5 (4):1528-1535. doi:10.1021/bm049925n

- Gruber E (2011) Papier-und Polymerchemie Vorlesungsskriptum zum Lehrgang „Papiertechnik“ an der dualen Hochschule Karlsruhe. http://www.gruberscript.net/14Retention_Fixierung.pdf, Karlsruhe
- Gruppen H, Hamer RJ, Voragen AGJ (1991) Barium hydroxide as a tool to extract pure arabinoxylans from water-insoluble cell wall material of wheat flour. *Journal of Cereal Science* 13 (3):275-290. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210\(09\)80006-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0733-5210(09)80006-4)
- Gustavsson M, Bengtsson M, Gatenholm P, Glasser W, Telemann A, Dahlman O (2001) Structural Materials Made Of Renewable Resources Isolation, Characterisation and Material Properties of 4-O-Methylglucuronoxylan from aspen, vol 4. *Biorelated Polymers Sustainable Polymer Science and Technology*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
- Haiduk F (2011) Einsatz modifizierter Xylane als Papieradditiv. Diplomarbeit. Universität Hamburg, Hamburg
- Han WJ, Zhao CS, Elder T, Chen KF, Yang RD, Kim D, Pu YQ, Hsieh J, Ragauskas AJ (2012) Study on the modification of bleached eucalyptus kraft pulp using birch xylan. *Carbohydr Polym* 88 (2):719-725. doi:[10.1016/j.carbp01.2012.01.025](http://dx.doi.org/10.1016/j.carbp01.2012.01.025)
- Hansen NL, Blomfeldt TJ, Hedenqvist M, Plackett D (2012) Properties of plasticized composite films prepared from nanofibrillated cellulose and birch wood xylan. *Cellulose* 19 (6):2015-2031. doi:[10.1007/s10570-012-9764-7](http://dx.doi.org/10.1007/s10570-012-9764-7)
- Harris PJ, Smith BG (2006) Plant cell walls and cell-wall polysaccharides: structures, properties and uses in food products. *International Journal of Food Science and Technology* 41:129-143
- Heikkinen SL, Mikkonen KS, Pirkkalainen K, Serimaa R, Joly C, Tenkanen M (2013) Specific enzymatic tailoring of wheat arabinoxylan reveals the role of substitution on xylan film properties. *Carbohydr Polym* 92 (1):733-740. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbp01.2012.09.085>
- Heikkilä H, Puuppo O, Tylli M, Nikander H, Nygren J, Lindroos M, Eröma O-P (2002) Verfahren zur Herstellung von Xylitol Patent: DE69713099T2
- Heinze T, Koschella A, Ebringerova A (2004) Chemical functionalization of xylan: A short review. *HEMICELLULOSES: SCIENCE AND TECHNOLOGY* ACS symposium series.
- Hettrich K, Fischer S, Schroder N, Engelhardt J, Drechsler U, Loth F (2006) Derivatization and characterization of xylan from oat spelts. *Macromolecular Symposia* 232:37-48
- Hojje A, Sternemalm E, Heikkinen S, Tenkanen M, Gatenholm P (2008) Material properties of films from enzymatically tailored arabinoxylans. *Biomacromolecules* 9 (7):2042-2047. doi:[10.1021/bm800290m](http://dx.doi.org/10.1021/bm800290m)
- Holik H (2006) Handbook of Paper and Board. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Hollmann J, Elbegzaya N, Pawelzik E, Lindhauer MG (2009) Isolation and characterization of glucuronoarabinoxylans from wheat bran obtained by classical and ultrasound-assisted extraction methods. *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods* 1 (4):231-239. doi:[10.1111/j.1757-837X.2009.00039.x](http://dx.doi.org/10.1111/j.1757-837X.2009.00039.x)
- Hollmann J, Lindhauer MG (2005) Pilot-scale isolation of glucuronoarabinoxylans from wheat bran. *Carbohydr Polym* 59 (2):225-230. doi:[10.1016/j.carbp01.2004.09.015](http://dx.doi.org/10.1016/j.carbp01.2004.09.015)

- Hricoviniova Z (2013) Xylans are a valuable alternative resource: Production of D-xylose, D-lyxose and furfural under microwave irradiation. *Carbohydr Polym* 98 (2):1416-1421. doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.066
- Hubbe MA (2006) Bonding between cellulose fibers in the absence and presence of dry-strength agents - a review. *BioResources* 1 (2):281-318
- Hubbe MA, Moore SM, Lee SY (2005) Effects of charge ratios and cationic polymer nature on polyelectrolyte complex deposition onto cellulose. *Ind Eng Chem Res* 44 (9):3068-3074. doi:10.1021/ie048902m
- Hubbe MA, Nanko H, McNeal MR (2009) Retention aids and polymer interaction with cellulosic surfaces and suspensions: a review. *BioResources* 4 (2):850-906
- Ishii T (1997) Structure and functions of feruloylated polysaccharides. *Plant Science* 127 (2):111-127. doi:10.1016/s0168-9452(97)00130-1
- Izydorczyk MS, Biliaderis CG (1995) Cereal arabinoxylans: Advances in structure and physicochemical properties. *Carbohydr Polym* 28 (1):33-48
- 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 PT, 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
- Jakobsons, J.; Hortling, B.; Erins, P.; Sunquist, J. (1995) Characterization of alkali-soluble fraction of steam exploded birch wood. *Holzforschung* 49, 51-59.
- Jane JL, Maningat CC, Wongsagonsup R (2010) Starch characterization, variety and application. *Industrial crops and uses*. doi:10.1079/9781845936167.0207
- 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. doi:10.1007/s10570-007-9154-8
- Jun-ichi A, Susumu H, Isao H (2006) Starch. In: *Carbohydrates in Food*, Second Edition. CRC Press, pp 305-390. doi:doi:10.1201/9781420015058.ch9
- Kabel MA, van den Borne H, Vincken JP, Voragen AGJ, Schols HA (2007) Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. *Carbohydr Polym* 69 (1):94-105. doi:10.1016/j.carbpol.2006.09.006
- Kabel MA, Carvalheiro F, Garrote G, Avgerinos E, Koukios E, Parajo JC, Girio FM, Schols HA, Voragen AGJ (2002) Hydrothermally treated xylan rich by-products yield different classes of xylo-oligosaccharides. *Carbohydr Polym* 50 (1):47-56. doi:Pii s0144-8617(02)00045-010.1016/s0144-8617(02)00045-0
- Kahlke D, Puls J, Saake B (2006) Method for preparing oat husks for xylan production. Germany Patent,
- Kataja-aho J, Haavisto S, Asikainen J, Hyvarinen S, Vuoti S (2012) The influence of cationized birch xylan on wet and dry strength of fine paper. *BioResources* 7 (2):1713-1728
- Kettenbach G, Stein A (2002) Verfahren zum Abtrennen von Hemicellulosen aus hemicellulosehaltiger Biomasse sowie die mit dem Verfahren erhältliche Biomasse und Hemicellulose. De Patent,
- Kilpelainen P, Leppanen K, Spetz P, Kitunen V, Ilvesniemi H, Pranovich A, Willfor S (2012) Pressurised hot water extraction of acetylated xylan from birch sawdust. *Nord Pulp Paper Res J* 27 (4):680-688

- Köhnke T, Brelid H, Westman G (2009) Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics. *Cellulose* 16 (6):1109-1121. doi:10.1007/s10570-009-9341-x
- Köhnke T, Pujolras C, Roubroeks JP, Gatenholm P (2008) The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. *Cellulose* 15 (4):537-546. doi:10.1007/s10570-008-9209-5
- Kormelink FJM, Hoffmann RA, Gruppen H, Voragen AGJ, Kamerling JP, Vliegenthart JFG (1993) Characterisation by ¹H NMR spectroscopy of oligosaccharides derived from alkali-extractable wheat-flour arabinoxylan by digestion with endo-(1 → 4)-β-d-xylanase III from *Aspergillus awamori*. *Carbohydr Res* 249 (2):369-382. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(93)84101-B
- Kuutti L, Haavisto S, Hyvarinen S, Mikkonen H, Koski R, Peltonen S, Suortti T, Kyllonen H (2011) Properties and flocculation efficiency of cationized biopolymers and their applicability in papermaking and in conditioning of pulp and paper sludge. *BioResources* 6 (3):2836-2850
- Laine C, Harlin A, Hartman J, Hyvarinen S, Kammiovirta K, Krogerus B, Pajari H, Rautkoski H, Setala H, Sievanen J, Uotila J, Vaha-Nissi M (2013) Hydroxyalkylated xylans - Their synthesis and application in coatings for packaging and paper. *Ind Crop Prod* 44:692-704. doi:10.1016/j.indcrop.2012.08.033
- Lam TBT, Kadoya K, Iiyama K (2001) Bonding of hydroxycinnamic acids to lignin: ferulic and p- coumaric acids are predominantly linked at the benzyl position of lignin, not the beta-position, in grass cell walls. *Phytochemistry* 57 (6):987-992
- Lapierre C, Pollet B, Ralet MC, Saulnier L (2001) The phenolic fraction of maize bran: evidence for lignin- heteroxylan association. *Phytochemistry* 57 (5):765-772
- Lawoko M, Henriksson G, Gellerstedt G (2006) Characterisation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) of spruce wood (*Picea abies* L.) isolated with two methods. *Holzforschung* 60 (2):156-161
- Liimatainen H, Haapala A, Tomperi J, Niinimäki J (2009) Fibre floc morphology and dewaterability of a pulp suspension: Role of flocculations kinetics and characteristics of flocculation agents. *BioResources* 4 (2):640-658
- Lindström T, Wagberg L., Larsson T. (2005) On the nature of joint strength in paper – a review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. Innventia STFI-Packforsk report no: 32 May 2005
- Liu H, Hu H, Jahan MS, Ni Y (2013) Furfural formation from the pre-hydrolysis liquor of a hardwood kraft-based dissolving pulp production process. *Bioresource Technology* 131 (0):315-320. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.158
- Liu ZH, Fatehi P, Sadeghi S, Ni YH (2011) Application of hemicelluloses precipitated via ethanol treatment of pre-hydrolysis liquor in high-yield pulp. *Bioresource Technology* 102 (20):9613-9618. doi:10.1016/j.biortech.2011.07.049
- Lohmann (2006) Charakterisierung von ionischen und nicht-ionischen Polymeren im Hinblick auf ihre Anwendung. University of Hamburg
- Loosveld AMA, Delcour JA (2000) The Significance of Arabinogalactan-Peptide for Wheat Flour Bread-Making. *Journal of Cereal Science* 32 (2):147-157
- Loosveld AMA, Grobet PJ, Delcour JA (1997) Contents and structural features of water-extractable arabinogalactan in wheat flour fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (6):1998-2002. doi:10.1021/jf960901k
- Mais U, Sixta H (2004) Characterization of alkali-soluble hemicelluloses of hardwood dissolving Pulps, vol 864. ACS Symp. Ser.

- Mandalari G, Faulds CB, Sancho AI, Saija A, Bisignano G, Locurto R, Waldron KW (2005) Fractionation and characterisation of arabinoxylans from brewers' spent grain and wheat bran. *Journal of Cereal Science* 42 (2):205-212
- Matissek R, Steiner G, Fischer M (2014) *Lebensmittelanalytik*. Springer Spektrum, Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-34829-7
- Martorana E. (2010) Untersuchungen zur Papierleimung mit Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA). Dissertation Technische Universität Dresden, Dresden
- Maurer HW (2009) Chapter 18 - Starch in the Paper Industry. In: James B, Roy W (eds) *Starch (Third Edition)*. Academic Press, San Diego, pp 657-713. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-746275-2.00018-5
- MetalPrices.com (2014) <http://www.metalprices.com/metal/titanium/titanium-dioxide-india>. Accessed 07.01.2014
- Mikkonen KS, Tenkanen M (2012) Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and mannans. *Trends in Food Science & Technology* 28 (2):90-102. doi:10.1016/j.tifs.2012.06.012
- Mosse J (1990) Nitrogen to protein conversion factor for 100 cereals and 6 legumes or oilseeds - A reappraisal of its definition and determination - Variation according to species and to seed protein-content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38 (1):18-24. doi:10.1021/jf00091a004
- Nilsson M, Saulnier L, Andersson R, Åman P (1996) Water unextractable polysaccharides from three milling fractions of rye grain. *Carbohydr Polym* 30 (4):229-237. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00071-9
- Norell M, Johansson K, Persson M (1999) Retention and drainage In: Neimo L (ed) *Papermaking chemistry*. TAPPI Press, Helsinki, pp 43-82
- Nystrom R, Rosenholm JB (2005) Highly cationic starch and "anionic trash" for optimal filler retention and paper strength? *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 252 (2-3):135-141. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.10.077
- Ordaz-Ortiz JJ, Saulnier L (2005) Structural variability of arabinoxylans from wheat flour. Comparison of water-extractable and xylanase-extractable arabinoxylans. *Journal of Cereal Science* 42 (1):119-125
- Parajo JC, Dominguez H, Dominguez JM (1998) Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. *Bioresource Technology* 65 (3):191-201
- Parker ML, Ng A, Waldron KW (2005) The phenolic acid and polysaccharide composition of cell walls of bran layers of mature wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Avalon) grains. *J Sci Food Agric* 85 (15):2539-2547. doi:10.1002/jsfa.2304
- Patel TR, G.A EAM, Vodenicarova M, Velebny V, Ortega A (2008) Global conformation analysis of irradiated xyloglucans. *Carbohydr Polym* 74:845-851
- Patt R, Kordsachia O, Fehr J (2006) European hardwoods versus Eucalyptus globulus as a raw material for pulping. *Wood Science and Technology* 40 (1):39-48. doi:10.1007/s00226-005-0042-9
- Pellny TK, Lovegrove A, Freeman J, Tosi P, Love CG, Knox JP, Shewry PR, Mitchell RAC (2012) Cell Walls of Developing Wheat Starchy Endosperm: Comparison of Composition and RNA-Seq Transcriptome. *Plant Physiol* 158 (2):612-627. doi:10.1104/pp.111.189191
- Pelton R (2004) On the design of polymers for increased paper dry strength - A review. *Appita J* 57 (3):181-190
- Penttilä P, Kilpeläinen P, Tolonen L, Suuronen J-P, Sixta H, Willför S, Serimaa R (2013) Effects of pressurized hot water extraction on the nanoscale structure of birch sawdust. *Cellulose* 20 (5):2335-2347. doi:10.1007/s10570-013-0001-9

- Petzold-Welcke K, Schwikal K, Daus S, Heinze T (2014) Xylan derivatives and their application potential – Mini-review of own results. *Carbohydr Polym* 100 (0):80-88. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.052
- Petzold K, Schwikal K, Heinze T (2006) Carboxymethyl xylan - synthesis and detailed structure characterization. *Carbohydr Polym* 64 (2):292-298. doi:10.1016/j.carbpol.2005.11.037
- Ping Y, Ling H-Z, Song G, Ge J-P (2013) Xylitol production from non-detoxified corncob hemicellulose acid hydrolysate by *Candida tropicalis*. *Biochemical Engineering Journal* 75 (0):86-91. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2013.03.022
- Pinto PC, Evtuguin DV, Neto CP (2005) Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydr Polym* 60 (4):489-497
- Pitkänen L, Virkki L, Tenkanen M, Tuomainen P (2009) Comprehensive Multidetector HPSEC Study on Solution Properties of Cereal Arabinoxylans in Aqueous and DMSO Solutions. *Biomacromolecules* 10 (7):1962-1969. doi:10.1021/bm9003767
- Pohjanlehto H, Setälä H, Kammiovirta K, Harlin A (2011) The use of N,N'-diallyldardiamides as cross-linkers in xylan derivatives-based hydrogels. *Carbohydr Res* 346 (17):2736-2745. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.09.028
- Pomeranz Y, Shands HL, Robbins GS, Gilbertson JT (1976) Protein-content and amino-acid composition in groats and hulls of developing oats (*avena-sativa*). *Journal of Food Science* 41 (1):54-56. doi:10.1111/j.1365-2621.1976.tb01099.x
- Potthast A, Rohrling A, Rosenau T, Borgards A, Sixta H, Kosma P (2003) A novel method for the determination of carbonyl groups in celluloses by fluorescence labeling. 3. Monitoring oxidative processes. *Biomacromolecules* 4 (3):743-749
- Puls J (1993) Substrate analysis of forest and agricultural wastes. *Biotechnol Agric Ser* 9:13-32
- Puls J, Rademacher P (1986) Chemische Untersuchungen an Fichten aus Waldschadensgebieten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 44 (8):307-312
- Puls J, Saake B (2010) Xylan, ein neuartiges Papieradditiv, vol 2010/1. Arbeitsbericht aus dem Institut für Holztechnologie und Holzbiologie. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg
- Puls J, Schroder N, Stein A, Janzon R, Saake B (2006) Xylans from oat spelts and birch kraft pulp. *Macromolecular Symposia* 232:85-92. doi:10.1002/masy.200551410
- Puls J, Schuseil J (1993) Chemistry of hemicelluloses: relationship between hemicellulose structure and enzymes required for hydrolysis, vol 1. Hemicellulose and hemicellulases. Portland Press, London & Chapel Hill
- Ramirez F, Puls J, Zuniga V, Saake B (2008) Sorption of corn cob and oat spelt arabinoxylan onto softwood kraft pulp. *Holzforschung* 62 (3):329-337. doi:10.1515/hf.2008.059
- Ravella S, Gallagher J, Fish S, Prakasham R (2012) Overview on Commercial Production of Xylitol, Economic Analysis and Market Trends. In: da Silva SS, Chandel AK (eds) *D-Xylitol*. Springer Berlin Heidelberg, pp 291-306. doi:10.1007/978-3-642-31887-0_13
- Ren J-L, Sun R-C, Peng F (2008) Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability* 93 (4):786-793. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.011

- Revanappa SB, Salimath PV (2010) Structural characterization of hemicellulose A from wheat (*Triticum aestivum*) varieties differing in their chapati-making quality. *Carbohydr Polym* 79 (3):655-659. doi:10.1016/j.carbpol.2009.09.017
- Rivas B, Moldes AB, Dominguez JM, Parajo JC (2004) Lactic acid production from corn cobs by simultaneous saccharification and fermentation: a mathematical interpretation. *Enzyme Microb Technol* 34 (7):627-634. doi:10.1016/j.enzmictec.2004.01.011
- Rivas B, Torre P, Dominguez JM, Converti A, Parajo JC (2006) Purification of xylitol obtained by fermentation of corncob hydrolysates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (12):4430-4435. doi:10.1021/jf053156x
- Roick T. (2009); Gewinnung eines wasserlöslichen Ballaststoffkonzentrates aus dem Prozesswasser einer Weizenstärkefabrik und Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens; Dissertation Prozesswissenschaften Technische Universität Berlin
- Roick T (2011) Verfahren zur Herstellung von Arabinoxylan; Anmelder Jäckering Mühlen-Nährmittelwerke GmbH 59067 Hamm; Germany Patent, EP 2270237 A2
- Römhild K, Meister F, Saake B, Deutschle A (2012) Isolierung, chemische Modifizierung und Nutzung von Arabinoxylan AiF Forschungsbericht 16520BG
- Römpp (2006) Chemie Lexikon. Verlag Thieme, Stuttgart
- Rong C, Ding X, Zhu Y, Li Y, Wang L, Qu Y, Ma X, Wang Z (2012) Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydr Res* 350 (0):77-80. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2011.11.023
- Rouilly A, Rigal L (2002) Agro-materials: A bibliographic review. *J Macromol Sci-Polym Rev C42* (4):441-479. doi:10.1081/mc-120015987
- Rußler A (2002) Isolierung und Charakterisierung von Xylanen aus Zellstoffen unterschiedlicher Herkunft. Universität Hamburg,
- Saake B, Busse T, Puls J (2005) The effect of xylan adsorption on the properties of sulfite and kraft pulps, vol 2. Appita Annual Conference.
- Saake B, Erasmy N, Kruse T, Schmekal E, Puls J (2004) Isolation and characterization of arabinoxylan from oat spelts. In: Gatenholm P, Tenhunen M (eds) *Hemicelluloses: Science and technology*, vol 864. Acs Symposium Series. Amer Chemical Soc, Washington, pp 52-65
- 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. doi:10.1016/s0960-8524(01)00089-x
- Saeed A, Jahan MS, Li H, Liu Z, Ni Y, van Heiningen A (2012) Mass balances of components dissolved in the pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process from Canadian hardwoods. *Biomass Bioenerg* 39:14-19. doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.039
- Saeed F, Pasha I, Anjum FM, Sultan MT (2011) Arabinoxylans and Arabinogalactans: A Comprehensive Treatise. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 51 (5):467-476. doi:10.1080/10408391003681418
- Saghir S, Iqbal MS, Hussain MA, Koschella A, Heinze T (2008) Structure characterization and carboxymethylation of arabinoxylan isolated from *Ispaghula* (*Plantago ovata*) seed husk. *Carbohydr Polym* 74 (2):309-317. doi:10.1016/j.carbpol.2008.02.019
- Salam A, Pawlak J, Venditti R, El-tahlawy K (2011) Incorporation of carboxyl groups into xylan for improved absorbency. *Cellulose* 18 (4):1033-1041. doi:10.1007/s10570-011-9542-y

- Salmi J, Osterberg M, Stenius P, Laine J (2007) Surface forces between cellulose surfaces in cationic polyelectrolyte solutions: The effect of polymer molecular weight and charge density. *Nord Pulp Paper Res J* 22 (2):249-257
- Sánchez C, Serrano L, Andres MA, Labidi J (2013) Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology. *Ind Crop Prod* 42 (0):513-519. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.042
- Sang YZ, McQuaid M, Englezos P (2012) Pre-flocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. *BioResources* 7 (1):354-373
- Sarbu A, Goncalves F, Pinho MND (2003) Oat spelts xylan molecular mass estimation by size exclusion chromatography. *Carbohydr Polym* 53 (3):297-304
- Saulnier L, Guillon F, Chateigner-Boutin A-L (2012) Cell wall deposition and metabolism in wheat grain. *Journal of Cereal Science* 56 (1):91-108. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2012.02.010
- Saulnier L, Marot C, Chanliaud E, Thibault JF (1995) Cell wall polysaccharide interactions in maize bran. *Carbohydr Polym* 26 (4):279-287
- Saulnier L, Sado P-E, Branlard G, Charmet G, Guillon F (2007) Wheat arabinoxylans: Exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties. *Journal of Cereal Science* 46 (3):261-281. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2007.06.014
- Schleicher H, Lang H (1994) Carbonyl and carboxyl groups in pulps and cellulose products. *Papier* 48 (12):765-768
- Schonberg C, Oksanen T, Suurnakki A, Kettunen H, Buchert J (2001) The importance of xylan for the strength properties of spruce kraft pulp fibres. *Holzforschung* 55 (6):639-644. doi:10.1515/hf.2001.104
- Schröder N, Engelhardt J, Erasmy N, Lebioda S, Saake B, Puls J (2006) Method for production of hemicellulose from lignocellulose material. Germany Patent,
- Schwikal K (2007) Neue Funktionspolymere aus Xylan. Uni Jena, Jena
- Schwikal K, Heinze T (2007) Dialkylaminoethyl xylans: polysaccharide ethers with pH-sensitive solubility. *Polymer Bulletin* 59 (2):161-167. doi:10.1007/s00289-007-0755-z
- Schwikal K, Heinze T, Ebringerova A, Petzold K (2006) Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization. *Macromolecular Symposia* 232:49-56. doi:10.1002/masy.200551406
- Schwikal K, Heinze T, Saake B, Puls J, Kaya A, Esker AR (2011) Properties of spruce sulfite pulp and birch kraft pulp after sorption of cationic birch xylan. *Cellulose* 18 (3):727-737. doi:10.1007/s10570-011-9526-y
- Sedlmeyer FB (2011) Xylan as by-product of biorefineries: Characteristics and potential use for food applications. *Food Hydrocolloids* 25 (8):1891-1898. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.04.005
- Seo D, Im WH, Youn HJ, Lee HL (2012) The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties. *Nord Pulp Paper Res J* 27 (2):382-387. doi:10.3183/NPPRJ-2012-27-02-p382-387
- Shatalov AA, Evtuguin DV, Neto CP (1999) (2-O-alpha-D-galactopyranosyl-4-O-methyl-alpha-D-glucurono) -D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr Res* 320 (1-2):93-99
- Silva TCF, Colodette JL, Lucia LA, de Oliveira RC, Oliveira FN, Silva LHM (2011) Adsorption of Chemically Modified Xylans on Eucalyptus Pulp and Its Effect on the Pulp Physical Properties. *Ind Eng Chem Res* 50 (2):1138-1145. doi:10.1021/ie101960a

- Sinner M, Puls J (1978) Non-corrosive dye reagent for detection of reducing sugars in borate complex-ion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography* 156 (1):197-204
- Sixta H (2006) *Handbook of Pulp*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Sixta HH, H. (2000) Final report of partner 3. EU project FAIR-CT 98-3855. Lenzing AG,
- Sixta H, Promberger A, Koch G, Gradinger C, Messner K (2004) Influence of beech wood quality on bisulfite dissolving pulp manufacture. Part 1: Influence of log storage on pulping and bleaching. *Holzforschung* 58 (1):14-21
- Sjöström E, R. A (1998) *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer-Verlag Berlin, Berlin
- Sternemalm E, Höije A, Gatenholm P (2008) Effect of arabinose substitution on the material properties of arabinoxylan films. *Carbohydr Res* 343 (4):753-757. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2007.11.027>
- Stevanic JS, Bergstrom EM, Gatenholm P, Berglund L, Salmen L (2012) Arabinoxylan/nanofibrillated cellulose composite films. *J Mater Sci* 47 (18):6724-6732. doi:10.1007/s10853-012-6615-8
- Sun R, Fang JM, Tomkinson J, Hill CAS (1999) Esterification of hemicelluloses from poplar chips in homogeneous solution of N,N-dimethylformamide/lithium chloride. *J Wood Chem Technol* 19 (4):287-306
- Sun RC, Lawther JM, Banks WB (1996) Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydr Polym* 29 (4):325-331. doi:10.1016/s0144-8617(96)00018-5
- Sun XF, Jing ZX, Fowler P, Wu YG, Rajaratnam M (2011) Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. *Ind Crop Prod* 33 (3):588-598. doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.005
- Teleman A, Lundqvist J, Tjerneld F, Stalbrand H, Dahlman O (2000) Characterization of acetylated 4-O-methylglucuronoxylan isolated from aspen employing H-1 and C-13 NMR spectroscopy. *Carbohydr Res* 329 (4):807-815
- Tenkanen M, Schuseil J, Puls J, Poutanen K (1991) Production, Purification and Characterization of an esterase liberating phenolic-acid from lignocellulosics. *Journal of Biotechnology* 18 (1-2):69-84. doi:10.1016/0168-1656(91)90236-o
- Teräs (2014) <http://www.foex.fi/>. FOEX Indexes Ltd. Accessed 07.01.2014
- Titze J. B. M.(2012) Theoretische und praktische Aspekte bei der Anwendung der Ladungstitrationsmethode zur schnelleren Vorhersagbarkeit der kolloidalen Stabilität untergäriger Biere. Dissertation Technische Universität München. München
- Torto N, Buttler T, Gorton L, Marko-Varga G, Stalbrand H, Tjerneld F (1995) Monitoring of enzymic hydrolysis of ivory nut mannan using online microdialysis sampling and anion-exchange chromatography with integrated pulsed electrochemical detection. *Anal Chim Acta* 313 (1-2):15-24
- Tryfona T, Liang HC, Kotake T, Kaneko S, Marsh J, Ichinose H, Lovegrove A, Tsumuraya Y, Shewry PR, Stephens E, Dupree P (2010) Carbohydrate structural analysis of wheat flour arabinogalactan protein. *Carbohydr Res* 345 (18):2648-2656. doi:10.1016/j.carres.2010.09.018
- Van de Steeg HGM, Cohen Stuart MA, De Keizer A, Bijsterbosch BH (1992) Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces. *Langmuir* 8 (10):2538-2546. doi:10.1021/la00046a030
- Van den Bulck K, Swennen K, Loosveldt AMA, Courtin CM, Brijs K, Proost P, Van Damme J, Van Campenhout S, Mort A, Delcour JA (2005) Isolation of cereal arabinogalactan-peptides and structural comparison of their carbohydrate and

- peptide moieties. *Journal of Cereal Science* 41 (1):59-67. doi:10.1016/j.jcs.2004.10.001
- Van Der Borgh A, Goesaert H, Veraverbeke WS, Delcour JA (2005) Fractionation of wheat and wheat flour into starch and gluten: overview of the main processes and the factors involved. *Journal of Cereal Science* 41 (3):221-237. doi:10.1016/j.jcs.2004.09.008
- VDP (2013) Papier 2013 Ein Leistungsbericht. Verband deutscher Papierfabriken
- Vega B, Petzold-Welcke K, Fardim P, Heinze T (2012) Studies on the fibre surfaces modified with xylan polyelectrolytes. *Carbohydr Polym* 89 (3):768-776. doi:10.1016/j.carbpol.2012.04.006
- Vinkx CJA, Delcour JA (1996) Rye (*Secale cereale* L.) arabinoxylans: A critical review. *J Cereal Sci* 24 (1):1-14
- Wagberg L, Kolar K (1996) Adsorption of cationic starch on fibers from mechanical pulps. *Ber Bunsen-Ges* 100 (6):984-993
- Wang SM, Sun X, You F, Dai HQ, Mao ST, Wang JJ (2012) Application of cationic modified carboxymethyl starch as a retention and drainage aid in wet-end system. *BioResources* 7 (3):3870-3882
- Weigl J, Hlavatsch J, Scheidt W (1989) Elektrokinetische Grenzflächenvorgänge bei der Papierherstellung und beim Streichen - Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen. *Wochenblatt für Papierproduktion* 13:587-595
- Westbye P, Svanberg C, Gatenholm P (2006) The effect of molecular composition of xylan extracted from birch on its assembly onto bleached softwood kraft pulp. *Holzforschung* 60 (2):143-148. doi:10.1515/hf.2006.023
- Willför S, Sjöholm R, Laine C, Roslund M, Hemming J, Holmbom B (2003) Characterisation of water-soluble galactoglucomannans from Norway spruce wood and thermomechanical pulp. *Carbohydr Polym* 52 (2):175-187
- Win DT (2005) Furfural – Gold from Garbage. *AU Journal of Technology* 8 (4):185-190
- Wolf MJ, Cannon JA, Mac-Masters MM (1955) Extracting Hemicelluloses. USA Patent,
- Yadav M, Mishra DK, Hwang J-S (2012) Catalytic hydrogenation of xylose to xylitol using ruthenium catalyst on NiO modified TiO₂ support. *Applied Catalysis A: General* 425–426 (0):110-116. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.007
- Yang W, Li P, Bo D, Chang H, Wang X, Zhu T (2013) Optimization of furfural production from d-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system. *Bioresource Technology* 133 (0):361-369. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.127
- Yoo SH, Jane JL (2002) Molecular weights and gyration radii of amylopectins determined by high-performance size-exclusion chromatography equipped with multi-angle laser-light scattering and refractive index detectors. *Carbohydr Polym* 49 (3):307-314. doi:10.1016/s0144-8617(01)00339-3
- Zakrajsek N, Golob J (2009) The Influence of Modified Starch on the Process Water Quality in Papermaking and the Paper Properties. *Starch-Starke* 61 (2):109-115. doi:10.1002/star.200800009
- Zhang J, Pelton R, Wagberg L, Rundlof M (2001) The effect of molecular weight on the performance of paper strength-enhancing polymers. *J Pulp Pap Sci* 27 (5):145-151
- Zhang LX, Yu HB, Wang P (2013) Solid acids as catalysts for the conversion of D-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. *Bioresource Technology* 136:515-521. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.054