Fraunhofer Institut Angewandte Polymerforschung

Abschlussbericht

gemäß Zuwendungsbescheid zum FNR-Förderprojekt

Grundlagen für einen modifizierten Viskoseprozess unter Verwendung heimischer Rohstoffe

FKZ	22016703
Zuwendungsempfänger	Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e. V.
Forschungseinrichtungen und Projektleitung	Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung Dr. H.-P. Fink, Dr. H. Ebeling TU Dresden, Institut für Pflanzen- und Holzchemie Prof. K. Fischer
Industriepartner	Lenzing AG ENKA GmbH & Co. KG Kelheim Fibres GmbH Glanzstoff Austria GmbH

Fraunhofer IAP – Forschungsbereich Native Polymere

Potsdam-Golm, 19.04.2008

1 Einleitung

Cellulose ist mit einer jährlichen Bildungsrate von ca. 75 Mrd. Tonnen der häufigste nachwachsende Rohstoff auf der Erde und stellt einen idealen Rohstoff für die nachhaltige Produktion polymerer Materialien wie Fasern, Folien sowie auch Cellulosederivate für unterschiedliche Anwendungen dar. Celluloseregeneratfasern werden heute noch vorwiegend nach dem Viskoseverfahren hergestellt. Mit einer Weltjahresproduktion von mehr als 2,2 Mio. t stellen die Regeneratfasern das mengenmäßig wichtigste Celluloseprodukt dar. Von vorrangiger Bedeutung für die Prozessführung ist der eingesetzte Rohstoff. Die verwendeten Chemiezellstoffe, die heute nach dem Sulfitverfahren und dem Vorhydrolysesulfatverfahren hergestellt werden, bestimmen die Eigenschaftsmerkmale der Cellulosefasern. Während in Deutschland die Produktion von Sulfit-Chemiezellstoffen praktisch zum Erliegen gekommen ist, sind Kapazitäten für die Herstellung von Sulfatzellstoffen für den Einsatz in der Papierindustrie rekonstruiert (Blankenstein) bzw. neu geschaffen worden (Stendal). Langjährige Erfahrungen zeigen, dass diese alternativen Zellstoffe den hohen Anforderungen der Viskoseindustrie nur bedingt gewachsen sind.

Zielstellung des Vorhabens waren Untersuchungen zur Eignung des einheimischen Sulfatzellstoffs für die Viskoseherstellung, indem der vielstufige Viskoseprozess in seinen einzelnen Prozessstufen im Hinblick auf die mögliche Anwendung dieses Zellstofftyps analysiert wurde. Als Ergebnis sollte ein Anforderungsprofil an einen modifizierten Sulfatzellstoff abgeleitet werden. Das Institut für Pflanzen- und Holzchemie der TU Dresden war in die Bearbeitung des Projekts involviert.

Im vorliegenden Bericht sind die erreichten Ergebnisse zusammenfassend dargestellt und werden unter dem Aspekt der Eignung des Papierzellstoffs für die Viskosefaserherstellung diskutiert.

Die Detailergebnisse sind im Abschlussbericht (vertraulich) dargestellt /18/.

2 Aufgabenstellung

Die Zielstellungen und Arbeitsaufgaben wurden in der Projektvorbereitungsphase wie folgt formuliert:

- Ableitung von Zellstoffanforderungen sowie Prozessmodifikationen
- Testung und Einsatzvorbereitung von einheimischen Sulfatzellstoffen unter dem Aspekt des Einflusses der verschiedenen Chemiezellstoffe auf den Viskoseprozess und auf die Fasereigenschaften
- Wissenschaftliche Durchdringung des Viskoseprozesses

Vergleichend zu den einheimischen Papierzellstoffen sollten Weich- und Hartholz-Chemiezellstoffe, basierend auf unterschiedlichen Herstellungsverfahren, in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Aufbauend auf einer umfangreichen Zellstoffcharakterisierung sollte die Eignung der einzelnen Zellstoffe im Viskoseprozess untersucht werden.

3 Wissenschaftlicher Bearbeitungsstand

Auf dem Stand von etwa 1965 sind die Grundlagen des Viskoseprozesses in der Monographie von Götze /1/ zusammengefasst. Insbesondere zu Fragen der Struktur und Reaktivität von Cellulose sowie zu Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Viskosefasern hat Krässig /2/ ausführlich Stellung genommen, eine zusammenfassende Darstellung des Entwicklungsstandes der Chemie des Viskoseverfahrens (als Heterogen-Veresterung) sowie eine Zusammenfassung der Entwicklung des Viskoseverfahrens in den vergangenen 25 Jahren sind bei Klemm et al. /3/ gegeben. In dieser Zeit haben Arbeiten zur Reduzierung des CS2-Einsatzes und damit zur Verbesserung der Ökonomie und der Umweltverträglichkeit breiten Raum eingenommen, wobei der CS2-Einsatz von früher 35% (bezogen auf den Cellulosegehalt) auf gegenwärtig weniger als 30 % reduziert wurde und als realistische

Zielstellung 25 % genannt wurde. In einer Arbeit zum Einfluß der Chemiezellstoff-Qualität (Nadelholz-Vorhydrolyse-Sulfat) haben Gensrich et al. /4/ gezeigt, dass mit zunehmender Reinheit des Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffs (infolge zusätzlicher Kaltalkalisierung) der CS2-Gehalt bei guten Faser-Endeigenschaften auf 28 % gesenkt werden kann. Entwicklungstendenzen und Wendepunkte der Viskoseindustrie sind 1997 von Reisinger /5/ aufgezeigt worden, wobei u.a. auf die Bedeutung der Zellstoffbestrahlung hingewiesen wurde (Reduktion von Chemikalieneinsatz, Potential für verbesserte Fasereigenschaften) und der stark innovationsförderne Einfluß von Umweltforderungen (Spinnbadrückgewinnung, CS2- und H2S-Rückgewinnung) hervorgehoben wurde. Aufgrund der (kostenaufwendigen) Investitionen zur Rückgewinnung schwefelhaltiger Nebenprodukte erfüllt allerdings die in Europa führende Viskoseindustrie die heute geltenden Umweltstandards. In /5/ wurde weiterhin die These vertreten, dass es bisher im Viskoseprozeß keine zuverlässige Produktverfolgung gibt, sicher auch infolge der nach wie vor unzureichenden Durchdringung des Prozesses. Von Fischer et al. wurden in einer Reihe neuerer Arbeiten /6-8/ die Substituentenverteilung im Cellulosexanthogenat, Fragen der Struktur und Reaktivität der Cellulose sowie die Möglichkeit der Modifizierung der Ausgangscellulose im Viskoseprozeß durch Elektronenbestrahlung untersucht. Der veröffentlichte Entwicklungsstand des Viskoseprozesses, möglicher Rohstoffe und Prozesshilfsmittel in diesem Zusammenhang sowie neuer Produktentwicklungen kann leicht verfolgt werden anhand der Proceedings des etwa im Dreijahresabstand von Akzo-Nobel durchgeführten „Viscose Chemistry Seminar", einer Tagung die den gegenwärtigen Entwicklungsstand zu Celluloseregeneratfasern widerspiegelt. Ausgehend vom gegenwärtigen Stand des Wissens, auch unter Berücksichtigung alternativer Technologien, wird in /3/ eingeschätzt, dass die Viskoseindustrie für die vorhersehbare Zukunft eine hohe Bedeutung behalten wird, weil die Vielseitigkeit und der hohe Entwicklungsstand von Viskose-Stapelfasern und Filamentgarnen in vielen Bereichen der Textilindustrie unverzichtbar ist. Zu berücksichtigen sind hierbei die massiven Anstrengungen der Viskoseindustrie zur Schadstoffreduktion und –rückgewinnung. Diese Einschätzung wird durch die jüngst von der Fa. Lenzing angekündigte Kapazitätsausweitung für Viskose-Stapelfasern um 30 kt p.a. am Standort Lenzing praktisch bestätigt.

Fragen der cellulosischen Rohstoffe im Viskoseprozeß sind in den vergangenen Jahren insbesondere von Sixta untersucht worden /9,10/, wobei auch alternative Zellstoffe einbezogen wurden /11/. In einem von Puls /12/ koordinierten EU-Projekt wurden alternativ hergestellte

Zellstoffe im Vergleich zu Standard-Sulfitzellstoff hinsichtlich ihrer Eignung für das Viskose- und Lyocellverfahren untersucht. Hierbei zeigte sich, dass nicht alle alternativ hergestellten Zellstoffe für das Viskoseverfahren geeignet waren.

Strukturveränderungen der Cellulose im Verarbeitungsprozeß sind Gegenstand der Arbeiten /13 –15/. Zusammenhänge zwischen übermolekularer Struktur und mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher cellulosischer Fasern wurden u.a. in /2,16, 17/ untersucht. Die Arbeiten zeigen insgesamt, dass es bei Entwicklungsprojekten unumgänglich ist, die Struktur der Cellulose mit unterschiedlichen Methoden auf den verschiedenen Strukturniveaus (Molmassenverteilung, übermolekulare Ordnung, Morphologie und Porenstruktur) vom Ausgangszellstoff über die Zwischenprodukte Alkalicellulose, Cellulosexanthogenat, Spinnlösung bis zum fertigen Faden zu charakterisieren und mit Prozessparametern und Endprodukteigenschaften zu korrelieren.

4. Zusammenfassende Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Zellstoffcharakterisierung

Sieben ausgewählte Zellstoffe wurden u.a. hinsichtlich ihrer physikalischen Struktur, der Molmassenverteilung, des Hemicelluloseanteils, der Carbonyl- und Carboxylgruppengehalte sowie des Alkalisierverhaltens sowohl durch nasschemische als auch durch spektroskopische Methoden vergleichend untersucht. Die Zellstoffe variieren unter anderem im Gehalt an Hemicellulose und kurzkettiger Cellulose. Der Papierzellstoff ist gekennzeichnet durch den höchsten Gehalt an Hemicellulose, aber auch durch einen hohen Anteil an anorganischen Bestandteilen. Die Morphologie und Struktur der Zellstoffe wurde durch REM, WAXS und ^{13}C-CP/MAS-NMR charakterisiert. Der Papierzellstoff zeigte hier keine besonderen Auffälligkeiten. Im Rahmen der getesteten Zellstoffpalette nimmt er eine mittlere Position ein.

4.2 Testung der Zellstoffe in der Viskoseherstellung

Das Verhalten der Zellstoffe in der Alkalisierung, Sulfidierung sowie der Einfluss auf die Viskosequalität wurde umfassend untersucht.

Viskosen werden durch ihre Viskosität und Filtrierbarkeit charakterisiert, die u. a. in Zusammenhang stehen mit dem Substitutionsgrad (DS, Gammawert) und der Substituentenverteilung des Cellulosexanthogenats. Zur Untersuchung von partiellen und Gesamtsubstitutionsgraden an Cellulosexanthogenaten wurde eine neue NMR-spektroskopische Methode entwickelt und eingesetzt. Basierend auf einer Methode zur Stabilisierung der Xanthogenate konnte mittels NMR die Verteilung der Xanthogenatgruppen am Anhydroglucosering nachgewiesen und Änderungen der Substituentenverteilung während des Reifeprozesses verfolgt werden.

Beim Vergleich der Zellstoffe in den unterschiedlichen Stufen der Verarbeitung war das Verhalten des Papierzellstoffs von besonderem Interesse. Auffällig ist dieser Zellstoff im Vergleich zu den Chemiezellstoffen durch den hohen DP, was zu hohen Vorreifezeiten führt, seinen hohen Gehalt an Hemicellulose sowie einen höheren Anteil an anorganischen Bestandteilen wie Erdalkali, Eisen und Siliciumdioxid. Es zeigte sich, dass die Reaktivität dieses Zellstoffs in den Stufen Alkalisierung und Sulfidierung im Bereich von klassischen Chemiezellstoffen liegt. Die Viskose auf Basis des Papierzellstoffs unterscheidet sich durch extrem hohe Filterwerte von den Viskosen der Chemiezellstoffe, was auf Anteile an unzureichend sulfidierter Cellulose hindeutet und damit die Gelteilchenbildung begünstigen kann. Auch durch Doppelalkalisierungen konnte keine deutliche Verbesserung des Filtrierverhaltens der Viskosen erreicht werden.

4.3 Testung der Zellstoffe in der Filament- und Faserspinnerei

Zielstellung war es, alle Zellstoffe unter gleichen Bedingungen in den Prozessstufen Alkalisierung, Vorreife, Sulfidierung, Lösen und Spinnen zum Filament bzw. zur Spinnfaser zu beurteilen. Die Viskoseherstellung erfolgte im kleintechnischen Maßstab (BLASCHKE-Anlage). Diese ist so dimensioniert, dass aus einem Versuch basierend auf ca. 2 kg Zellstoff ungefähr 20 kg Viskose erhalten werden.

Trotz der noch unakzeptabel hohen Filterwerte ließ sich eine aus Papierzellstoff hergestellte Viskose sowohl nach dem Filamentspinnprozess als auch nach dem Faserspinnverfahren auf der Pilotanlage des FhG-IAP zu Viskosefilamenten bzw. Viskosefasern verspinnen. Die erhaltenen Filament- bzw. Spinnfasern zeigten keine signifikanten Änderungen der mechanischen Faserkennwerte in Abhängigkeit von den Zellstoffen, d. h. die unter Einsatz von Papierzellstoff

hergestellten Fasern haben ein zu den Fasern aus Chemiezellstoffen vergleichbares Eigenschaftsprofil.

Die an ausgewählten Fasern durchgeführte Röntgenweitwinkeluntersuchung zur Ermittlung übermolekularer Parameter wie Kristallinitätsgrad, Kristallitgrößen und Unordnungsparameter (Gitterstörungen) ließ keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit vom Zellstoff erkennen, während bei den Filamenten Unterschiede in den Kristallinitätsgraden nachgewiesen wurden.

5. Einschätzung der Ergebnisse

Durch die Bearbeitung des Projekts wurde der Nachweis erbracht, dass der von der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal bereitgestellte Papierzellstoff grundsätzlich nach der Viskosetechnologie bis zur Faser verarbeitet werden kann. Deutlich kam aber auch zum Ausdruck, dass die Viskosequalität, insbesondere unter dem Aspekt der Filtrierfähigkeit, zu verbessern ist, um Einsatzmöglichkeiten für diesen Zellstoff in der Faser- und Filamentherstellung zu erschließen.

6. Literatur

/1/ K. Götze: Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren. Springer, Heidelberg 1967

/2/ H.A. Krässig: Cellulose:Structure ,Accessibility, and Reactivity. Gordon and Breach, Yverdon 1993

/3/ D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht: Comprehensive Cellulose Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim 1998

/4/ J. Gensrich, H. Schleicher, P.E. Gregory, H.L. Schoggen: Proceedings of the Akzo-Nobel Viscose Chemistry's Seminar, Chapter 16, Singapore 22-24 April 1997

/5/ Ch. Reisinger: Proceedings of the Akzo-Nobel Viscose Chemistry's Seminar, Chapter 12, Singapore 22-24 April 1997

/6/ K. Fischer, I. Schmidt, H. Hintze: Das Papier 48 (1994) 769

/7/ K. Fischer, H. Hintze, I. Schmidt: Das Papier 50 (1996) 682

/8/ K. Fischer, I. Schmidt, S. Fischer: Das Papier 51 (1997) 629

/9/ H. Sixta, A. Borgards: Das Papier 53 (1999) 20

/10/H. Sixta : Lenzinger Berichte 79 (2000) 119

/11/H. Sixta: Das Papier 55 (2001) 22

/12/J. Puls et al.: Consolidated Final Report of the EU Project FAIR CT98-3855, 2000

/13/H.-P. Fink, E. Walenta: Das Papier 48 (1994) 739

/14/J. Kunze, A. Ebert, H.-P. Fink: Cellulose Chem. & Technol. 34 (2000) 21-34

/15/H.-P. Fink, P, Weigel, H.J. Purz, and J. Ganster: Prog. Polym. Sci. 26 (2001)1473

/16/H.-P. Fink, J. Ganster, J. Fraatz, M. Nywlt: Proceedings of the Akzo-Nobel Viscose

Chemistry's Seminar, Chapter 2, Stockholm, May 30 – June 3, 1994

/17/J. Lenz, J. Schurz, E. Wrentschur: Acta Polymerica 43 (1992) 307-312

/17/B. Philipp and H.-P. Fink: Polymer News, 24 (1999)4, 122-127

/18/ Abschlussbericht (vertraulich) zum FNR-Förderprojekt „ Grundlagen für einen modifizierten Viskoseprozess unter Verwendung heimischer Rohstoffe" FKZ: 22016703