

Paul Kosma

Vom Holz zur „High-Tech“-Faser:

Anwendungsorientierte Grundlagenforschung am Christian-Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität

Einleitung

Cellulose bildet mit einer jährlich anfallenden Biomasse von rund 10^{11} - 10^{12} Tonnen den wichtigsten nachwachsenden Rohstoff. Von dieser Menge werden weltweit jedoch nur 3% als Brenn- und Baumaterial und lediglich 0,3% als Papier und Chemierohstoff genutzt. Daneben wird Cellulose in großen Mengen als natürliches Fasermaterial eingesetzt, wobei der Hauptanteil auf die Baumwolle mit einer weltweiten Jahresproduktion von 20 Millionen Tonnen entfällt. Die Anbauflächen für Baumwolle müssen jedoch in Zukunft vermehrt zur Sicherung der Ernährung der wachsenden Weltbevölkerung herangezogen werden, sodass auch andere Pflanzen als Rohstoffquellen in Betracht zu ziehen sind. Tabelle 1 zeigt den Masseanteil an Cellulose in verschiedenen Pflanzen.

Tabelle 1. Anteile Cellulose (in %)

Baumwolle	95
Hanf	77
Flachs, Kapok, Sisal	75
Ramie	73
Jute	63
Holz	40-50
Maiskolben, Stroh	35

Während die Baumwolle also sehr reine Cellulose enthält, muss sie aus den anderen Pflanzen erst durch mechanische oder chemische Prozesse freigesetzt werden.

In Österreich bildet die industrielle Nutzung von heimischem Holz (Buche, Durchforstungs- und Sägerestholz) als Rohstoffquelle für Cellulose traditionell die Grundlage für eine hohe ökonomische Wertschöpfung bei gleichzeitiger Anwendung umweltschonender Produktionsverfahren.

Dies gilt in erster Linie für die Gewinnung von Chemiezellstoffen und Textilfasern, wobei aber inzwischen auch eine zusätzliche stoffliche Nutzung der weiteren Holzinhaltstoffe realisiert werden kann. Dennoch wird die Bezeichnung „Viskose“ sicher nur von einem kleinen Teil der Bevölkerung mit dem Begriff „Naturfaser“ in Beziehung gebracht, obwohl sie ebenso wie Baumwolle aus Kohlenhydratbausteinen - der Glucose – zusammengesetzt ist und letztlich aus Holz gewonnen wird.

Wirtschaftliche Kenndaten der Cellulosefaserproduktion

Die Weltbevölkerung ist seit 1900 von 1,6 auf mehr als 6 Milliarden angewachsen. Damit einher geht ein massiv steigender Bedarf an Textilfasern, deren Gewinnung aus natürlichen Ressourcen in direkter Konkurrenz (hinsichtlich Anbauflächen und Wasserverbrauch) zur primären Nahrungsmittelproduktion steht. Ein Marktanteil von 5% entfällt auf cellulosische Fasern, die aus Holz gewonnen werden und chemisch mit Baumwolle ident sind (Tabelle 2). Diese Fasern (Man-made cellulotics) sind einem starken Konkurrenzdruck im Wettbewerb mit vollsynthetischen Chemiefasern ausgesetzt, deren Anteil in Europa und den USA weiter kontinuierlich zunimmt.

Tab. 2. Fasermarktanteile weltweit

Synthetics	54%
Baumwolle	38%
Cellulosics	5%
Wolle	3%

Das Christian-Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität

Trotz der Vormachtstellung der vollsynthetischen Polymere hat die industrielle und universitäre Celluloseforschung in den vergangenen Jahren eine beachtliche Renaissance erfahren. Förderungsschwerpunkte auf dem Cellulosesektor gibt es inzwischen in Japan,

Skandinavien, aber auch in Deutschland, wo von 1996-2002 ein Schwerpunktsprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Cellulose- und Cellulosederivate – Molekulares und Supramolekulares Strukturdesign“ an 32 Instituten eingerichtet wurde. Die Universität für Bodenkultur Wien fördert entsprechend ihrem Leitbild nachhaltige Entwicklungsstrategien auf der Basis biogener Rohstoffe und hat die Errichtung eines Christian-Doppler-Labors für Zellstoffreaktivität, eines weiteren Christian-Doppler-Labors für Grundlagen der Holzbearbeitung, und die Beteiligung am Kompetenzzentrum „Holzchemie und Holzverbundwerkstoffe“ massiv unterstützt. Somit wurden inzwischen auch in Österreich neue Aktivitäten auf dem Gebiet der Celluloseforschung initiiert und wurden mit der Gründung eines neuen Christian-Doppler-Labors „Textile and Fibre Chemistry in Cellulosics“ in Vorarlberg noch zusätzlich ausgebaut.

Christian-Doppler-Laboratorien – benannt nach dem österreichischen Physiker Christian Doppler – werden von der Christian-Doppler-Forschungsgesellschaft getragen und widmen sich anwendungsorientierter Grundlagenforschung auf höchstem wissenschaftlichen Niveau, das durch internationale Evaluierung gewährleistet wird. Die erzielten Forschungsergebnisse sollten mittelfristig in die industrielle Praxis Eingang finden. Das Christian-Doppler-Labor „Zellstoffreaktivität“ wurde Ende 1998 am Institut für Chemie der Universität für Bodenkultur gegründet. Es wird von der Lenzing-Aktiengesellschaft, der Österreichischen Bundesforste AG und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit gefördert. Das Forschungsprogramm ist in vier große Projektmodule gegliedert und auf eine Laufzeit von sieben Jahren ausgelegt. Das Projektteam umfasst derzeit 15 Personen, wobei drei Postdoktoranden, fünf Doktoranden und eine Technische Assistentin aus den Mitteln des CD-Labors finanziert werden.

Die Zellstoffgewinnung und -charakterisierung

Die Zellstoffindustrie beruht auf einer hochentwickelten und kapitalintensiven chemischen Prozesstechnologie. Die Produktionskette erstreckt sich von der Holzaufbringung, Lagerung und Zerkleinerung zu den komplexen Koch- und Bleichprozessen, an die sich die Löse- und Spinnverfahren und textilen Veredelungsschritte anschließen. Modul 1 befasst sich mit der Ausarbeitung eines umfassenden Herstellungs- und Spezifikationsprofils für Zellstoffe aus Buchen- und Fichtenholz. In computergesteuerten Technikumsanlagen werden hierzu am Standort Lenzing Zellstoffe aus Buche sowie Fichte nach dem Magnesiumhydrogensulfidverfahren und dem Vorhydrolyse-Kraftverfahren im Halbkilogramm-Maßstab erzeugt und mittels vollständig chlorfreier Bleiche weiter verarbeitet. An der somit verfügbaren Probenmatrix an Zellstoffen, die unter ausgewählten Koch- und Bleichbedingungen hergestellt wurden, werden die konventionellen Methoden der

Zellstoffcharakterisierung eingesetzt und um neue analytische Techniken des CD-Labors erweitert. Damit steht insgesamt eine sehr gute Grundlage zur Charakterisierung von Chemiezellstoffen zur Verfügung, die zu einer besseren Beurteilung von Prozessabläufen bis hin zu Fasereigenschaften führt, oder - anders formuliert - die Kausalkette vom Holz zur Faser schließt.

In diesem Zusammenhang konnte das Christian-Doppler-Labor in Wien eine neue Bestimmungsmethode für chemische Gruppen in den Celluloseketten mittels Fluoreszenzmarkierung etablieren. Diese nur in geringen Anteilen im Zuge der chemischen Prozesse eingeführten Veränderungen sind notorische Schwachstellen in den polymeren Ketten und verringern die mechanische und chemische Beständigkeit der Fasern. Während man bisher diese Gruppen nur unzureichend erfassen konnte, erlaubt die neue Methode erstmals die Quantifizierung oxidierter Gruppen in Relation zur Molekulargewichtsverteilung. Im Gegensatz zu den bisherigen Summenparametern erhält man nunmehr eine differenzierte Aussage über Schädigung an Zellstoffen und Fasern, die durch Bleichchemikalien, Lichteinwirkung (Vergilbung), Trocknungsmethoden und Wärmestress an den Celluloseketten auftreten. Kerngerät dieser Zellstoffcharakterisierung ist eine Chromatographie-Einrichtung mit Vielwinkel-Laserlichtstreuung (MALLS), die eine Absolutbestimmung der Molekulargewichte ermöglicht.

Die Auswertung der neuen Methode zeigt anschaulich, dass die oxidierten Gruppen je nach Zellstofftypus und Koch- bzw. Bleichprozessen überwiegend in höhermolekularen Bereichen (Abbildung 1: Beispiel Eukalyptus) oder auch in den kurzkettigen Fraktionen stattfindet (Beispiel Buche). Darüber hinaus kann die Fluoreszenzmarkierung auch zur Oberflächendarstellung von Fasermaterial eingesetzt werden.

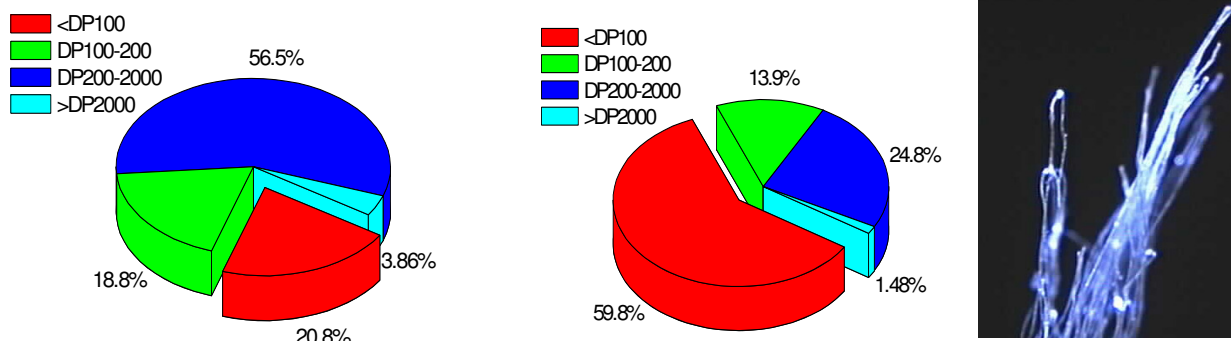


Abbildung 1 – Verteilung von Carbonylgruppen in unterschiedlichen Molekulargewichtsbereichen für einen Eukalyptus Kraftzellstoff (links) und einen

Buchensulfitzellstoff (Mitte). UV-Mikroskopische Aufnahme einer Fluoreszenz-markierten Faser (rechts).

Als völlig neue Anwendung ist inzwischen auch die Möglichkeit zur Untersuchung wertvoller historischer Papierdokumente und Bücher und der gezielten Verbesserung restauratorischer Maßnahmen an diesen Dokumenten zu nennen.

Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt befasst sich mit den Vorgängen, die zur Lösung der schwer löslichen Cellulose führen, und der physikalisch-chemischen Charakterisierung der Cellulose-Lösemittel. Mit den modernen Methoden der Lichtstreuung, die in Kooperation mit dem Institut für Chemie der Universität Graz eingesetzt werden, erhält man Aussagen zur Lösungsstruktur derartiger Cellulose-Lösungen und zur Bildung von größeren Molekülaggregaten (Potthast 2002, Röder 2001).

Nebenproduktnutzung

Nachdem der Celluloseanteil im Holz nur knapp 50% beträgt, gewinnt die Erhöhung der stofflichen Wertschöpfung aus den anderen Holzbestandteilen zunehmend an Bedeutung und trägt zur längerfristigen ökonomischen Sicherung der Zellstoffherzeugung wesentlich bei. Die Nutzung eines Teils der bei der Zellstoffkochung anfallenden Nebenprodukte ist bereits heute kommerziell realisiert, wobei derzeit aus den „Holzzuckern“ (Hemicellulosen) die Xylose industriell verwertet und zu Zuckerersatzstoffen umgewandelt wird. Aus der Kochlauge wird aber auch hochreine Essigsäure und Furfural gewonnen, was zur Substitution konventioneller petrochemischer Rohstoffe durch Biomasse und somit auch letztlich zur Reduktion der Treibhausgase beiträgt. Die Erhöhung der Wertschöpfungstiefe und der Holzerausbeute und die Isolierung weiterer Holzinhaltstoffe sind daher ebenso zentrale Anliegen des CD-Labors.

Die Faserherzeugung

Zur Gewinnung der cellulosischen Fasern ist zunächst ein Lösevorgang erforderlich, der im traditionellen Viskoseverfahren auf einer chemischen Umsetzungsreaktion beruht, die mehrere komplexe Stufen durchläuft. Obwohl der Viskoseprozess bereits seit mehr als 100 Jahren industriell eingesetzt wird, sind noch viele Teilschritte im Verfahren unerforscht, was auf die Instabilität des Zwischenprodukts – der honiggelb gefärbten und zähflüssigen Viskose – zurückzuführen ist.

Der aus der Kochung erhaltene Zellstoff wird zunächst einem gezielten Abbau und einer Aktivierung durch Natronlauge unterworfen und dabei in die Alkalicellulose umgewandelt (Vorreife). Die Alkalicellulose wird sodann mit Schwefelkohlenstoff zur hochviskosen, gelb-orange gefärbten Spinnlösung (Xanthogenat) umgesetzt und einem Reifevorgang unterzogen (Nachreife). Die Regenerierung der Cellulosefasern erfolgt durch Ausfällung in einem schwefelsauren Spinnbad (Abbildung 2)

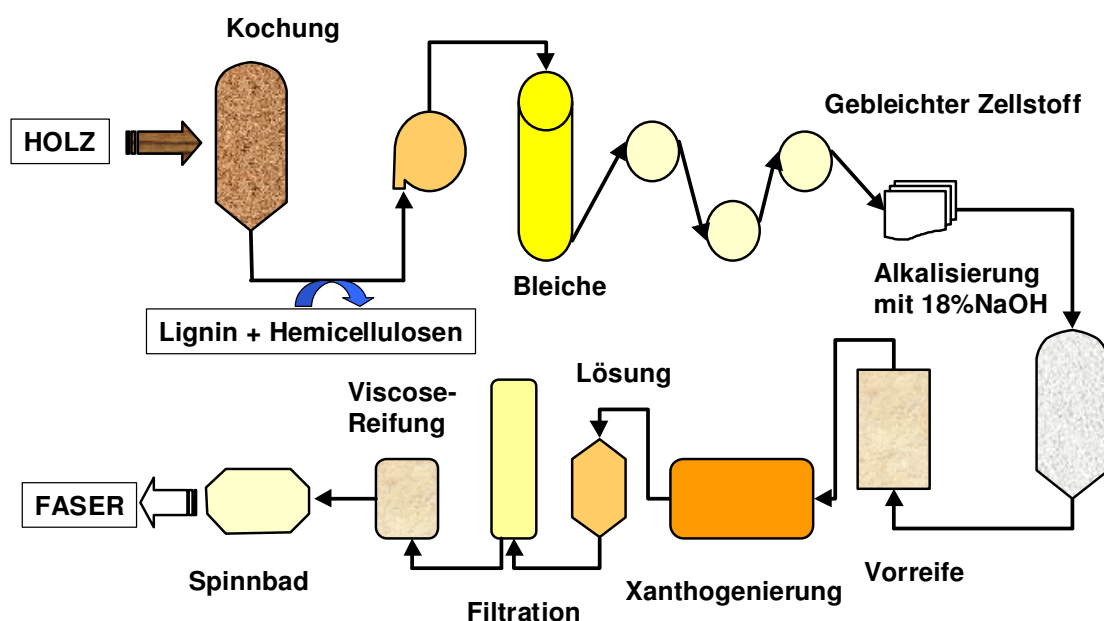


Abbildung 2 – Fließschema des Viskoseprozesses

Aufbauend auf den Daten der Zellstoffspezifikation werden in den weiteren Modulen Projekte zu betrieblich relevanten aber auch grundlagenorientierte Fragestellungen des Viskoseverfahrens und des in Heiligenkreuz beheimateten Lyocellverfahrens bearbeitet. Ein Schwergewicht dieser Arbeiten liegt wieder in der Aufklärung der Lösestrukturen und Lösevorgänge, der verbesserten analytischen Charakterisierung der labilen Viskose, der

Untersuchung der Reaktionsabläufe und Nebenreaktionen mit dem Ziel der Verringerung des Chemikalieneinsatzes und der Verbesserung der Produkteigenschaften (Weißgrad, Fasereigenschaften).

Zur Entwicklung von Spezialfasern wurden Methoden ausgearbeitet, welche Cyclodextrine an die Viskose-Faser binden können. Cyclodextrine sind ringförmige Käfigverbindungen, die aus Stärke gewonnen werden und sowohl als „molekulare Mülleimer“ zur Aufnahme unerwünschter Geruchsstoffe (Schweiß, Tabakrauch) fungieren aber auch gezielt mit Wirkstoffen beladen werden können, die dann langsam freigesetzt werden (Duftstoffe, Medikamente, Antiallergika).

Während das etablierte Viskoseverfahren mit einem erheblichen Chemikalieneinsatz und –verbrauch betrieben wird, haben grundlegende Forschungen über Lösemittel für Cellulose seit den 80er Jahren auch zu einer neuen industriellen Fasertechnologie- dem Lyocellprozess – geführt.

Das moderne Lyocellverfahren beruht im wesentlichen auf einem direkten physikalischen Löseprozess in einem organischen Medium (*N*-Methyl-morpholin-*N*-oxid, NMMO), das nahezu abfallfrei und quantitativ in einem Kreislaufprozess gehalten wird (Abbildung 3). Die Lyocellfaser selbst wird aus einer Schmelze direkt über einen Luftspalt in einem Wasserbad ausgespinnen.

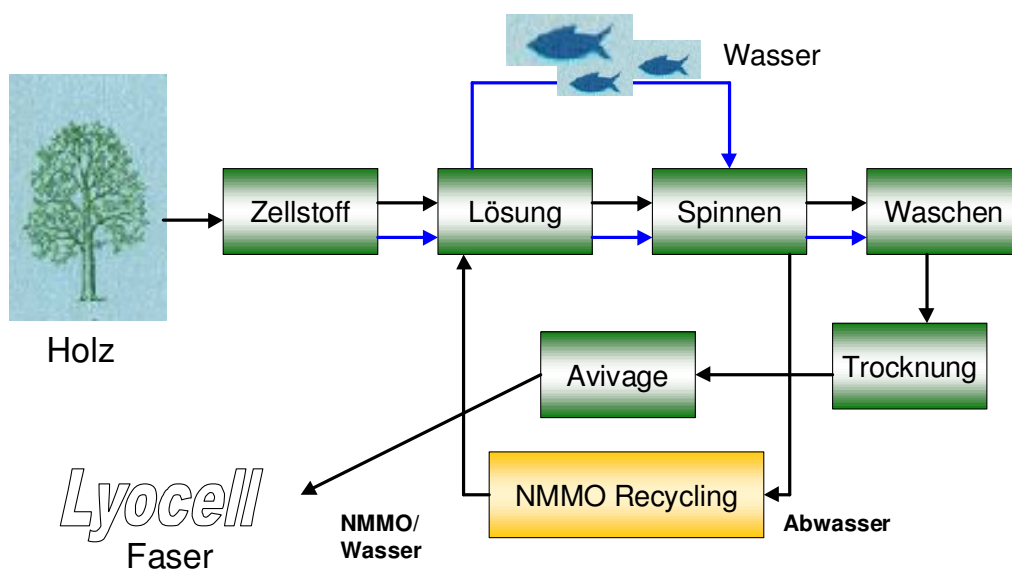


Abbildung 3 – Fließschema des Lyocellprozesses

Der Chemikalieneinsatz ist somit auf ein absolutes Minimum reduziert. Auch die guten Produkteigenschaften der Lyocellfasern und -folien eröffnen der Lyocelltechnologie vermehrte Wachstumschancen in den nächsten Jahren. Die ökologischen Vorteile des

Verfahrens wurden 2000 mit der Verleihung des European Award for the Environment an die Lenzing AG international anerkannt.

Die komplexen chemischen Abläufe im Lyocellprozess wurden im Christian-Doppler-Labor umfassend untersucht und aufgeklärt (Rosenau, 2001). Dabei konnten Abbaureaktionen im Lyocell-System genau definiert und die Wirkungsweise von Stabilisatoren oder Schwermetallen im Prozess verständlich gemacht werden.

Modernstes analytisches Methodengefüge

Die Untersuchung der chemischen Strukturdetails innerhalb der Celluloseketten, sowie der molekularen und übermolekularen Strukturen der Cellulose, der Derivate wie Alkalicellulose oder Viskose und der Lösungseigenschaften im Viskose- und Lyocellprozess erfordern den gezielten Einsatz der modernen instrumentellen Methoden der Polymerchemie und Physikalischen Chemie. Auch der Beitrag der Organischen Chemie bei der Synthese von Modellverbindungen oder der Untersuchung von Reaktionsmechanismen ist unerlässlich. So werden in Form externer nationaler und internationaler Kooperationen die Methoden der Röntgenklein- (SAXS) und -weitwinkelstreuung (WAXS), der Röntgenkristallstrukturbestimmung, die Statische und Dynamische Lichtstreuung, Rheologie, Elektronenmikroskopie sowie Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Resonanz-Ramanspektroskopie eingesetzt. Das analytische Methodengefüge umfasst weiters Kernresonanzspektroskopie (NMR) an festen oder gelartigen Proben (CPMAS) ebenso wie in flüssiger Phase, Elektronenspinresonanz (EPR), Infrarotspektroskopie (FTIR) und Ramanspektroskopie sowie massenspektrometrische Techniken (MALDI TOF). Chromatographische Techniken wie GPC, HPLC, GC und die Kapillarzonenelektrophorese werden routinemäßig eingesetzt.

Für die ausreichende Charakterisierung dieses strukturell so vielfältigen Naturstoffs ist die Anwendung dieses Methodenspektrums unabdingbar um auch in Zukunft die Entwicklungsmöglichkeiten, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Grundlagen cellulosischer Fasern zu sichern und weiter auszubauen.

Literatur

- Potthast A, Rosenau T, Buchner R, Röder T, Ebner G, Bruglachner H, Sixta H, Kosma P (2002). The cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide / lithium chloride revisited: the effect of water on physicochemical properties and chemical stability. *Cellulose*, **9**, 41-53.
- Röder T, Morgenstern B, Schelosky N, Glatter O (2001). Solutions of cellulose in N,N-dimethylacetamide / lithium chloride studied by light scattering methods. *Polymer*, **4**, 6765-6773.

- Rosenau T, Potthast A, Sixta H, Kosma P (2001). The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Progr. Polym. Sci.*, **26**, 1763-1837.

Autor:

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Paul Kosma, Institutsvorstand

[Universität für Bodenkultur Wien](#), [Institut für Chemie](#)

Arbeitsgruppe Organische Chemie und Christian Doppler-Labor Zellstoffreaktivität

Muthgasse 18, A-1190 Wien, Österreich

E-mail: pkosma@edv2.boku.ac.at