

ARBEITSBERICHT

aus dem Institut für Holztechnologie und Holzbiologie

Nr. 2010/1



Universität Hamburg

Xylan, ein neuartiges Papieradditiv

Jürgen Puls, Bodo Saake

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Final Report
3a. Report Title Xylan, a new paper additiv	
3b. Title of Publication	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Saake, B.; Puls, J.; Schröder, N.; Arnold, H.	5. End of Project 31.10.2009
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date 15.06.2010
8. Performing Organization(s) (Name, Address) vTI-Institut für Holztechnologie und Holzbiologie, Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg Dow Wolff Cellulosics GmbH, Postfach 1662; 29656 Walsrode Ahlstrom Osnabrück GmbH, Römereschstr. 33, 49024 Osnabrück Deutsche Gesellschaft für Holzforschung, Bayerstr. 57-59, 80335 München Köllnflockenwerke Peter Kölln KGaA, Westerstr. 22-24, 25336 Elmshorn	7. Form of Publication
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	9. Originator's Report No.
16. Supplementary Notes	10. Reference No. 01RI05217-9
17. Presented at (Title, Place, Date) DLR Projektträger des BMBF, Heinrich-Konen-Str. 1, 53227 Bonn, 02.05.2010	11a. No. of Pages Report 70
18. Abstract <p>The production of high quality arabinoxylan (AX) from oat spelts applying simple technologies is possible. The impact of non-modified AX on paper strength is highly dependent on the beating degree and the origin of the pulp. The positive impact on paper strength properties is being reduced with increasing beating degree. In general the positive effect of AX addition is more pronounced in connection with sulphite pulps compared to kraft pulps and more pronounced with softwood pulps compared to hardwood pulps. Interacting with epichlorhydrine AX addition may increase the tensile index by 50-55% and the tear index by 20-25%. Accordingly the application of non-modified AX may be interesting for tissue products.</p> <p>The impact of cationized AX (kAX) on paper strength is not any more strongly dependent from the beating degree. The synthetic paper additive Giluton could be substituted by kAX in the laboratory scale.</p> <p>Aiming at a fixation of TiO₂ the application of non-functionalized AX was not promising. Actually the non-modified AX had a negative impact on the TiO₂-fixation. The efficiency of AX could be significantly improved by a cationisation process of AX. In this context the combination of several commercial paper additives applying different dosage sequences have been tested. The application of a dual polymer system including anionic starch was most promising. A further development along this route would end up into a retention system consisting totally on renewable resources.</p> <p>In the economical context of xylan application in the pulp and paper industry a complete utilization of the fibrous residue after xylan extraction must be aimed at. For methylated / hydroxyethylated fibrous residues possible applications have been identified, e.g. in the building material area. The production of nanofibrils is another promising utilization for the fibrous extraction residues from oat spelts. Rather positive effects have been observed when nanofibrillated oat spelt fibres were added for TiO₂ retention in decor paper production.</p>	11b. No. of Pages Publication
19. Keywords Xylan, paper additive, titanium dioxide, beating	12. No. of References 20
20. Publisher	14. No. of Tables 27
21. Price	15. No. of Figures 23

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Abschlußbericht	
3a. Titel des Berichts Xylan, ein neuartiges Papieradditiv		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Saake, B.; Puls, J.; Schröder, N.; Arnold, H.		5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2009
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))		6. Veröffentlichungsdatum 15.06.2010
		7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei - Institut für Holztechnologie und Holzbiologie, Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg Dow Wolff Cellulosics GmbH & Co. OHG, Postfach 1662; 29656 Walsrode Ahlstrom Osnabrück GmbH, Römereschstr. 33, 49024 Osnabrück Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V. (DGfH), Bayerstr. 57-59, 80335 München Köllnflockenwerke Peter Kölln KGaA, Westerstr. 22-24, 25336 Elmshorn		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen *) 01RI05217-9
		11a. Seitenzahl Bericht 70
		11b. Seitenzahl Publikation
		12. Literaturangaben 20
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		14. Tabellen 27
		15. Abbildungen 23
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) DLR Projektträger des BMBF, Heinrich-Konen-Str. 1, 53227 Bonn, 02.05.2010		
18. Kurzfassung Die Gewinnung von Arabinoxylan (AX) aus Haferspелzen in hoher Qualität ist unter Einsatz einfacher Technologie möglich. Die Wirkung von nichtmodifiziertem AX auf die Festigkeiten von Papier ist stark vom Mahlgrad und vom Zellstofftyp abhängig. Die positive Wirkung des AX auf die Festigkeiten nimmt mit der Mahlgrad deutlich ab. Generell ist die Wirkung bei Sulfitzellstoffen höher als bei Sulfatzellstoffen und bei Nadelholzcellstoffen höher als bei Laubholzcellstoffen. In Wechselwirkung mit Epichlorhydrinharz und AX kann der Tensile-Index um ca. 50-55 % und der Tear-Index um ca. 20-25 % verbessert werden. Der Einsatz unmodifizierter Xylane könnte demnach für Tissue-Produkte interessant sein. Die Wirkung von kationsiertem Xylan (kAX) auf die Festigkeiten von Papier zeigt nicht mehr die starke Mahlgradabhängigkeit. Hier konnte das kAX im Laborversuch das synthetischen Additiv Giluton ersetzen. Der Einsatz von AX für die Fixierung von TiO ₂ ist ohne weitere Funktionalisierung nicht aussichtsreich. Das unmodifizierte AX hatte sogar einen negativen Einfluss auf die TiO ₂ -Fixierung. Durch die Kationisierung wird die Wirksamkeit aber erheblich verbessert. Hier wurden die Kombinationen mit verschiedenen kommerziellen Additiven und unterschiedliche Dosierreihenfolgen erprobt. Als besonders aussichtsreich erscheint die Anwendung in einem Dual-Polymer-System mit anionischer Stärke. Wenn diese Anwendung weiter entwickelt werden kann, würde sich hier ein Retentionssystem ergeben, dass vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basiert. Ein wichtiger Aspekt zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist eine konsequente wertstoffliche Verwertung des nach der Xylanextraktion verbleibenden lignocelluloseischen Spelzenrückstands. Für methylierten/hydroxyethylierten Spelzenrückstand wurden mögliche Anwendungsfelder, z.B. im low-quality-Baustoffadditiv-Bereich, identifiziert. Die Erzeugung von Nanofibrillen ist eine weitere aussichtsreiche Verwendung für den Rückstand. Ihr Einsatz zur Retention von TiO ₂ in Papieren zeigte deutlich positive Effekte.		
19. Schlagwörter Xylan, Papieradditiv, Titandioxid		
20. Verlag		21. Preis

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Inhaltsverzeichnis	Seite
I Kurze Darstellung	
1. Aufgabenstellung	1
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	3
4. Wissenschaftlicher Stand, an den angeknüpft wurde	4
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
II Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse	
1.1 Erzeugung und Modifizierung der Xylane	8
1.2 Charakterisierung der Xylane und Zellstoffe	18
1.3 Einsatz von Xylanen zur Steigerung der Festigkeiten von Papier	22
1.4 Einsatz von Xylan zur Verbesserung der TiO ₂ -Retention in Papier	35
1.5 Verwertung der Extraktionsrückstände	54
1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen	61
1.7 Untersuchungen mit der Versuchspapiermaschine bei der Firma Ahlstrom Osnabrück GmbH	62
2. Voraussichtlicher Nutzen	65
3. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	66
4. Darstellung der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen	67
5. Glossar	69
6. Abkürzungsverzeichnis	70

*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

I Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Es war die Aufgabe dieses Vorhabens

- durch Sorption von Haferspelzen-Arabinoxylan auf der Oberfläche von Zellstofffasern deren Zwischenbindungskräfte zu verstärken und entsprechend die Festigkeitseigenschaften der aus den Fasern erhaltenen Papiere entscheidend zu verbessern
- durch Sorption von Xylan auf Zellstofffasern auch die Festigkeitseigenschaften in Z-Richtung (Scott Bond) entscheidend zu verbessern
- bei der Herstellung von Dekorpapieren hoher Opazität durch Verwendung von Xylanen als Dispergiermittel den Einsatz von TiO_2 signifikant zu senken

Nach Cellulose ist Xylan das am zweithäufigsten nachwachsende Pflanzenpolysaccharid. Holz hat einen Xylananteil von bis zu 35%. In landwirtschaftlichen Reststoffen wie z.B. Haferspelzen kann der Xylananteil mehr als 40 % betragen und den Anteil von Cellulose übertreffen. Trotz der riesigen nachwachsenden Menge hat Xylan nicht die Bedeutung erlangt, die heute Cellulose, Stärke oder Pektin innehat. Dies hat sicherlich damit zu tun, dass Xylan zwar die Eigenschaften vieler Produkte vor allem Lebensmittel- und Papierbereich positiv beeinflusst, Xylan in isolierter Form jedoch nur selten eingesetzt wird, weil es bisher in größeren Mengen nicht verfügbar war. Bei der Zellstoffgewinnung z.B. wird das während des Aufschlusses aus dem Zellwandverband gelöste Xylan abgebaut und mit der Ablauge verbrannt. Entsprechend ist Xylan bisher nur in verdeckter Form in unterschiedlichen Industriezweigen zum Einsatz gelangt, ohne dass der Endverbraucher davon Notiz nahm, wie z.B. in der Zellstoff- und Papier, in der Nahrungsmittel- und in der Futtermittelindustrie.

Für die Nahrungsmittelindustrie wird es durch die EU-Verordnung 178/2002 „Food Safety“ immer schwieriger, Mühlennachprodukte wie Haferspelzen an die Futtermittelindustrie abzugeben. Alternative thermische oder stoffliche Verwertungen lassen sich nur schwer realisieren. Als Futtermittel sind Haferspelzen sehr stark abhängig von den Marktpreisen für hochwertige Futtermittel (z.B. Weizen). Sinken die Getreidepreise, so werden Haferspelzen aus diesem Segment verdrängt.

Diese Situation war der Auslöser für ein FNR-unterstütztes Forschungsprojekt, in dem die Firmen Dow Wolff Cellulosics GmbH & Co. OHG (DWC), Köllnflockenwerke Peter Kölln KGaA mit wissenschaftlicher Unterstützung der damaligen Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft und des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Polymerforschung ein Verfahrenskonzept entwickelt haben, nach dem Xylan erstmals in vergleichsweise hoher Reinheit und relevanten Mengen zu einem realistischen Preis gewonnen werden soll.

Nun sind aus der Forschung gerade in jüngster Zeit vielseitige Vorschläge einer Xylanverwertung publiziert worden, z. B. als Folien, Hydrogele, als Verdickungsmittel nach Derivatisierung. Abgebaut zu Oligosacchariden und sulfatiert werden Xylane bereits im Pharmabereich eingesetzt (Bene Arzneimittel GmbH). Nachgewiesen wurde auch die Wirkung von Xylo-Oligosacchariden als Pflanzenwuchsstoffe. Viele dieser genannten Vorschläge sind in ihrer Anwendung über den kleinen Labormaßstab nicht hinausgekommen, weil Xylane nicht in genügenden Mengen zur Verfügung standen. Die meisten Anwendungen

versprechen allerdings auch keine Nachfrage nach relevanten Tonnagen, die den Bau einer großtechnischen Anlage zur Xylangewinnung rechtfertigen würde.

Eine solche große Nachfrage könnte jedoch aus der Papierindustrie generiert werden: Unsere Vorarbeiten haben gezeigt, dass sich Xylane zur Verbesserung von Papiereigenschaften eignen, für die bisher im großen Umfang synthetische Additive verwendet wurden. Interessanterweise können Xylane neben den Festigkeitseigenschaften auch den „bulk“, das heißt das Papiervolumen erhöhen. Der „bulk“ ist besonders für die optischen Eigenschaften von Papier bedeutungsvoll. So können Papiere mit verbessertem „bulk“ z.B. auch bei geringeren Blattgewichten zweiseitig bedruckt werden, ohne dass das Druckwerk durchscheint. Spezialpapiere wie z.B. Dekorpapiere enthalten einen sehr hohen Anteil an Füll- und anderen Zuschlagsstoffen, die den Anteil der festigkeitsgebenden Fasern bei weitem übersteigen. Entsprechend werden an die Fasermatrix hohe mechanische Anforderungen gestellt. Beim heutigen Trend zu immer dünneren Papieren aus Gründen der Rohstoff- und Transportkosteneinsparung geraten besonders die in Deutschland hergestellten Sulfitzellstoffe wegen ihrer vergleichsweise geringen technologischen Eigenschaften in Bedrängnis. Hier könnte ein Zusatz von 2-6% Xylan bez. auf Zellstoff die statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften sowie die optischen Eigenschaften entscheidend verbessern (Busse 2004). Selbstverständlich tritt diese Wirkung auch bei der Behandlung mit Sulfatzellstoffen ein. Bei einer deutschen Zellstoffproduktion von 850.000 t /Jahr könnten so zwischen 17.000 t und 51.000 t Xylan als nachwachsender Rohstoff eine sinnvolle Verwendung finden. Dabei könnte das Xylan teilweise Produkte der Petrochemie ablösen. In zahlreichen Verwendungen werden sich aber additive, ja sogar synergistische Effekte zwischen dem Xylan und anderen Papierhilfsmitteln ergeben. Der positive Effekt des Xylans auf den Zellstoff wird beim gemeinsamen Einsatz mit einem Nassfestmittel noch einmal deutlich verstärkt. Es liegt nahe, dass auch die technologischen Eigenschaften von Altpapier (Verbrauch 12,4 Mio t) durch eine Verwendung von Xylan verbessert werden können, so dass eine Einführung dieses bisher unterbewerteten Polymers ein weiterer Schritt zu einer ökologischeren Gestaltung der Papierwirtschaft bedeuten würde. Negative Auswirkungen in Bezug auf Recyklierbarkeit des Papiers sind nicht zu erwarten.

Im Sulfatverfahren erfolgt während des Holzaufschlusses eine Anreicherung der Xylane an der Faseroberfläche. Die positive Bedeutung dieser Xylane für die Papiereigenschaften ist lange bekannt (von Koeppen 1964). Da Xylane aber bislang nicht technisch gewonnen werden konnten, war ein weiterer Zusatz von Xylanen zum Zellstoff technisch nicht möglich. Häufig wurde daher über die Verwendung anderer Polysaccharide wie Chitosan (Lertsutthiwong et al. 2002), Glucomannan, Galactoglucomannan (Hannuksela et al. 2002, 2004) und Xyloglucan (Christiernin et al. 2003) als Papieradditive berichtet. Diese Polymere haben zwar positive Einflüsse auf die Festigkeiten. Ihr Einsatz in der Papierindustrie ist aber nicht realistisch, da sie aus Schalentieren bzw. aus den Samen und Früchten zumeist tropischer Pflanzen erzeugt werden. Viele dieser Polysaccharide können nicht in großen Mengen bereitgestellt werden. Für alle diese Produkte sind zudem die Preise so hoch, dass lediglich ein Einsatz in der Pharma- und der Lebensmittelindustrie denkbar erscheint. Im Rahmen der eigenen Vorarbeiten unter Verwendung von Arabinoxylanen hingegen wurden sehr starke Verbesserungen sowohl der Reißlänge als auch der Durchreißfestigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung des spezifischen Volumens (bulk) mit einem Produkt technischer Reinheit erzielt, das nach einer Vorstudie der Firma Dow Wolff Cellulosics GmbH & Co. OHG (DWC) zu einem marktgängigen Preis produziert werden kann, wenn es gelingt, einen hohen Absatz zu sichern.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Voraussetzung zur erfolgreichen Umsetzung des Vorhabens war die Weiterentwicklung und Übertragbarkeit der im Labor erzielten Vorergebnisse auf die beim Partner der Zusammenarbeit eingesetzten Zellstofftypen sowie die Umsetzung der mit dem diskontinuierlich arbeitenden Laborblattbildner am vTI erzielten Laborergebnisse auf die Papiermaschine bei Ahlstrom in Osnabrück.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Für die Bearbeitung des Vorhabens war eine reibungsfreie Zusammenarbeit zwischen den Projektbeteiligten Voraussetzung.

Die Erzeugung und Bereitstellung der Xylane und Xylanderivate wurde von der Firma DWC durchgeführt. Dieses Teilvorhaben gliederte sich in folgende Arbeitspakete:

- Verbesserung des Verfahrenskonzepts der Arabinoxylangewinnung
- Bereitstellung von Xylan für Anwendungstests im Ahlstrom-Technikum
- Bereitstellung von Spelzenrückstand für die weitere Verarbeitung
- Derivatisierung von Xylan

Das Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei - Institut für Holztechnologie und Holzbiologie (vTI-HTB) war für die Prozessentwicklung zur Sorption von Xylanen auf Zellstofffasern im Labormaßstab zuständig mit folgenden Arbeitspaketen:

- Charakterisierung der Xylane und Zellstoffe
- Lösungs- und Sorptionsverhalten von Xylanen
- Xylane zur Steigerung der Festigkeit von Papier
- Xylan zur Verbesserung der TiO₂-Retention in Papier
- Verwertung der Extraktionsrückstände

Die Firma Ahlstrom Osnabrück GmbH im Unterauftrag des vTI stellte ihre Versuchspapiermaschine für anwendungsbezogene Untersuchungen zur Verfügung. Ahlstrom ist führender Hersteller von faserbasierten Spezialmaterialien und arbeitet stetig an der ökonomischen, ökologischen wie technischen Weiterentwicklung seiner Produkte. Von daher war das vorliegende Forschungsthema für Ahlstrom wichtig und interessant, zum einen in Bezug auf vorteilhafte verarbeitungstechnische Eigenschaften (Verbesserung der Festigkeit, Verbesserung der Laufeigenschaften beim Papierherstellungsprozess), zum anderen in ökonomischer, betriebswirtschaftlicher Hinsicht, d.h. Verbesserung der TiO₂-Retention, Verringerung der Titan-Verluste, Einsparung von trockenverfestigenden Hilfsmitteln. Die von Ahlstrom Osnabrück hergestellten Spezialpapiere sind im Wesentlichen auf Basis Primärfaser aufgebaut (d.h. Frischfasern aus Laub- und Nadelholzzellstoffen), kombiniert mit verschiedenen Hilfsmitteln (natürliche, organische od. anorganische Stoffe) und finden in diversen vornehmlich technischen Applikationen Anwendung. (z.B. als Vorimprägnatpapier, Tapetenrohpapier, Kabelisolerrohpapier, Beschichtungsrohpapier, Schleifrohpapier etc.).

Die Firma Köllnflockenwerke Peter Kölln KGaA im Unterauftrag des vTI war für die Bereitstellung und Vorbehandlung der Haferspelzen für die Xylanextraktion zuständig. Die Motivation der Beteiligung dieses Partners am Vorhaben war folgende: Für die

Nahrungsmittelindustrie wird es durch die EU-Verordnung 178/2002 „Food Safety“ immer schwieriger, Mühlennachprodukte wie Haferspelzen an die Futtermittelindustrie abzugeben. Alternative thermische oder stoffliche Verwertungen lassen sich nur schwer realisieren. Als Futtermittel sind Haferspelzen sehr stark abhängig von den Marktpreisen für hochwertige Futtermittel (z.B. Weizen). Sinken die Getreidepreise, so werden Haferspelzen aus diesem Segment verdrängt.

Die Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V. (DGfH) fungierte als Koordinator des Vorhabens. Sie war gleichzeitig für die Öffentlichkeitsarbeit zuständig und organisierte ein Abschlusskolloquium zur Vorstellung der Ergebnisse dieses Projektes im Besonderen und zu weiteren Nutzungsmöglichkeiten von Xylan im Allgemeinen.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Xylangewinnung:

Viele bei der industriellen Verarbeitung von Pflanzen anfallenden Nebenprodukte, wie zum Beispiel Getreiderückstände, Holzabfälle und Rückstände bei der Verarbeitung von Einjahrespflanzen zur Ölgewinnung, zeichnen sich durch einen hohen Anteil an Kohlenhydraten aus, welche mit wässrigen alkalischen Medien extrahiert werden können (Lit: A. Ebringerova, Das Papier, 12, 1992, 726-733). Diese als Hemicellulosen bezeichneten Stoffe besitzen je nach Ursprungspflanze und Gewinnungsverfahren spezifische Eigenschaften und stellen für die chemische Industrie, aber auch für die Nahrungsmittelindustrie potenziell wertvolle Substanzen dar, die, ggf. nach chemischer Modifizierung, als Additiv in einer Vielzahl von Anwendungen einsetzbar wären, beispielsweise als Verdickungsmittel, Bindemittel, Fließverbesserer, Wasserrückhaltemittel oder Mehlersatzstoff in Teigmischungen. Obwohl eine Reihe von Verfahren zur Gewinnung von Hemicellulosen aus lignocellulosischem Material bekannt sind, findet eine kommerzielle Nutzung bislang kaum statt, da einerseits die zu erzielenden Ausbeuten ökonomischen Erfordernissen nicht entsprechen und andererseits ein hoher Aufwand betrieben werden muss, um eine für hochwertige Anwendungen erforderliche Reinheit zu erzielen.

Die Patentanmeldung US 1,819,233 beschreibt die Gewinnung von Pentosanen durch alternierende Behandlung mit Hypochlorit-Lösung und Natriumhydroxid-Lösung. Die zur Erzielung einer ausreichenden Produktqualität erforderliche hohe Anzahl an erforderlichen Extraktionsschritten verhindert jedoch eine wirtschaftliche Nutzung dieses aufgrund des Einsatzes von chlorhaltigen Chemikalien wenig umweltfreundlichen Verfahrens.

In der Patentanmeldung US 2,709,699 wird ein Verfahren zur Gewinnung von Hemicellulosen durch alkalische Extraktion und anschließende Fällung mit Säure und Ethanolzusatz beschrieben. Für eine Ausbeute von 34,2 % eines relativ stark aschehaltigen Produkts werden jedoch insgesamt fünf Extraktionsstufen benötigt, was die technische Umsetzung aufwendig macht. Der vor der Fällung durchgeführte Säurezusatz stellt einen weiteren Nachteil dar, da dadurch eine Rückgewinnung des eingesetzten Alkalis unmöglich wird.

Die Patentanmeldungen US 2,868,778 sowie US 2,801,955 offenbaren die Gewinnung von Hemicellulosen durch Extraktion mit Calciumhydroxid-Lösung bzw. calciumhydroxidhaltigen Lösungen. Nachteilig ist jedoch auch hier, dass der Extrakt vor der Fällung angesäuert werden muss, um möglichst gering gefärbte Produkte zu erhalten.

Die Patentanmeldung US 4,038,481 macht ein Verfahren zur Gewinnung von nichtkohlenhydrat-armer Hemicellulose durch Extraktion mit alkalischer Lösung und anschließender Fällung des Extrakts in einer wassermischbaren organischen Flüssigkeit bekannt. Zur Steigerung der Ausbeute und Verbesserung der Produktqualität wird jedoch auch hier der Extrakt vor der Fällung angesäuert, was eine Wiedergewinnung des eingesetzten Alkalis unmöglich macht.

In der Patentanmeldung US 5,112,964 wird ein Verfahren zur Gewinnung von wasserlöslicher Hemicellulose aus Getreideteilen beschrieben. Dadurch lässt sich Hemicellulose in Form eines grauen Pulvers in sehr niedrigen Ausbeuten von maximal 8 % gewinnen, was eine wirtschaftliche Nutzung schwierig macht.

In der Patentanmeldung DE 44 31 544 wird ein Verfahren zur Isolierung vornehmlich wasserlöslicher Inhaltsstoffe wie Proteine und Pentosane aus Roggen beschrieben. Die dabei zu erzielenden Ausbeuten betragen jedoch ebenfalls nur 13 % und sind daher wirtschaftlich unattraktiv.

Die Patentanmeldung EP 1 155 104 beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von Arabinoxylan aus Maisfasern durch alkalische Extraktion. Die durch Fällung mit Alkohol in guten Ausbeuten gewonnenen Hemicellulosen sind jedoch dunkel gefärbt und besitzen eine für viele Anwendungen unvorteilhafte sehr breite Molmassenverteilung.

Die Extraktion von Xylanen aus verschiedenen Einjahrespflanzen, z.B. Weizenstroh, Reisstroh, Gerstenstroh, Maisstengeln, Ölpalmfasern, beschreibt die Arbeitgruppe von R.C. Sun in mehreren Veröffentlichungen (z.B. R.C. Sun, X.-F. Sun, S.-H. Zhang, J. Agr. Food Chem., 49, 2001, 5122-5129; J.M. Fang, P. Fowler, J. Tomkinson, C.A.S. Hill, Carbohydrate Polymers, 47, 2002, 285-293; R.C. Sun, J.M. Fang, J. Tomkinson, J. Agr. Food Chem., 48, 2000, 1247-1252). Bei diesen im Labormaßstab und mit Labormethoden durchgeführten Untersuchungen wurde der alkalische Extrakt jeweils vor der Fällung mit Säure neutralisiert. Bleichen wurden jeweils ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln im wässrigen System durchgeführt. Die Umsetzung der beschriebenen Verfahren in den technischen Maßstab ist weder vorteilhaft noch ohne größeren Anpassungsaufwand möglich.

Diese aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren waren zum Zeitpunkt des Projektstarts bislang in keinem Fall technisch umgesetzt worden. Somit existierte kein Verfahren, welches die großtechnische Gewinnung von hochqualitativer Hemicellulose aus lignocellulosischen Materialien, insbesondere der Gewinnung von Arabinoxylan aus Haferspelzen, ermöglicht.

Gemeinsam mit dem vTI und den Köllnflockenwerken wurde im Rahmen des von 2000 bis 2004 durchgeführten Verbundvorhabens „Isolierung und Derivatisierung von Hemicellulosen aus Haferspelzen und anderen Einjahrespflanzen“ ein zum Patent angemeldetes und unter der Nummer WO2006/066724 veröffentlichtes Basiskonzept zur Gewinnung von polymerem Xylan aus Haferspelzen erarbeitet, das eine alkalische Extraktion speziell aufbereiteter Haferspelzen sowie eine Reinigung durch Fällung und Peroxidbleiche beinhaltet. Dieses bereits in ersten Technikumsversuchen erprobte Konzept (vgl. dazu auch den Abschlussbericht zu o.g. Verbundprojekt) diente als Basis für die Entwicklung eines Verfahrens zur großtechnischen Gewinnung von Arabinoxylan aus Haferspelzen.

Verbesserung der Papiereigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Papier werden durch eine Reihe unterschiedlicher Parameter chemischer und physikalischer Natur beeinflusst. Mehrere Theorien zur Erklärung der Reißfestigkeits-Eigenschaften von Papier wurden vorgeschlagen, die meisten davon

betonen die besondere Relevanz der Faser-Faser-Bindung. Unter den am häufigsten zitierten ist die von Page (1969) vorgeschlagene Theorie, welche die Faktoren der Zwischenfaserbindungskraft der gebundenen Fläche und der Faserlänge beinhaltet. Allgemeine Übereinstimmung herrscht darüber, dass die nativ im Zellstoff vorhandenen Hemicellulosen die Reißfestigkeit verbessern und zur Bildung stärkerer Faserbindungen beitragen. Diese Hemicellulosen werden aber je nach Rohstoff und Holzaufschlussverfahren während der Zellstoffherzeugung stark verändert und zu einem erheblichen Prozentsatz zerstört (Rydholm 1967). Um den Einfluss von Hemicellulosen zu untersuchen, extrahierten Mobarak et al. (1973, 1977) Hemicellulosen aus verschiedenen Zellstoffen und setzten diese erneut dem Zellstoff zu. In einigen Fällen konnte die Festigkeit dadurch deutlich erhöht werden. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass die auf den Faseroberflächen vorhandenen Hemicellulosen einen großen Einfluss auf die Zwischenfaserbindung ausüben. Die Arbeiten zeigten aber große Schwankungen, so dass in vielen Fällen die extrahierten und mit Hemicellulosen behandelten Proben geringere Festigkeiten als der Ausgangstoff aufwiesen. Zusätzlich beobachteten die Autoren eine leichte Abnahme der Opazität und des Weißgrades sowie eine Verschlechterung der Durchreißfestigkeit bei Zugabe von Hemicellulosen, so dass diese Arbeiten zwar von analytischem Interesse, aber nicht von praktischer Bedeutung waren.

Naterova et al. (Papir a celuloza, 41, (7-8), V23-V30, 1986) beschrieben den Zusatz von Maisxylanen zu Packpapier. Dabei konnte durch Zusatz von 2% Xylan die Biegefestigkeit um 172% gesteigert werden. Der Einsatz von Xylanen für Tissueprodukten wird in mehreren Patenten von Rehders und Reinheimer, Rehders und Reed sowie Rehders und Seehan beschrieben (DE 44 44 09 372 A1, US 5 810 972, US 2004/0129395 A1, WO 2004/031477 A1). Die Autoren beschreiben den Zusatz von hochgemahlenem Birkenzellstoff und „Lenzing“ Xylan zu Tissue Produkten. Dabei wird eine positive Wirkung der Xylan bzw. des xylanreichen hochgemahlenen Birkenzellstoffs auf die Weichheit des Tissue Produktes und das Verhalten der Papierbahn am Trockenzyylinder beschrieben. Die Bruchfestigkeit konnte in Maschinenrichtung um 15-73% und quer zur Laufrichtung um 17-90% gesteigert werden. Nach Angaben der Erfinder wurde auch das Verhalten in der Trockenpartie positiv beeinflusst. Dies konnte aber nicht numerisch erfasst werden, sondern wird nach der Erfahrung des Papiermachers beurteilt. In diesen Patenten wird der Einsatz sehr geringer Xylanmengen im Bereich von 0,005 – 0,14 % (US 2004/0129395 A1, WO 2004/031477 A1) und 0,15 – 1,5 % (US 5 810 972, DE 44 44 09 372 A1) geschützt. Dabei wird nur der Einsatz von Xylanen aus dem Rohstoff Holz und seinem Folgeprodukt Zellstoff besprochen. Es wird der Einsatz von Acetyl-4-O-methylglucuronoxylan aus Laubholz und von Arabino-4-O-methylglucuronoxylan aus Nadelholz genannt. Die Beispiele zum Einsatz von Xylanen benennen das Lenzing-Xylan. Dieses Produkt wird durch alkalische Extraktion von Buchenholzzellstoff im Viskoseprozess gewonnen und weist nur geringe Polymerisationsgrade von DP 40 auf (Lenz et al. Das Papier 38, (2) 45-54, 1984).

Die Wirkung der Mannane auf der Oberfläche von Fasern aus Sulfat-Nadelholzzellstoff wurde von Suurnäkki et al. (2003) untersucht. Die Sorption des modifizierten Galactomannans erhöht das Wasserrückhaltevermögen und die Reißfestigkeit der Zellstoffe. Ähnliche Untersuchungen wurden von Hannuksela et al. (2002) mit aus thermomechanical pulp isolierten O-Acetylgalactoglucomannanen sowie enzymatisch modifiziertem Galactomannan (Guar gum aus *Cyamopsis tetragonoloba*) durchgeführt.

Lima et al. (2003) untersuchten die Zugabe von Xyloglucanen und Galactomannanen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigten, dass der Tensile-Index und der Tear-Index ihr Maximum bei 5 % Xyloglucanzugabe (bez. auf Zellstoff) erreichen. Der Burst-Index benötigt sogar nur 1 % Xyloglucanzugabe, um die maximale Verbesserung zu erfahren. Die verwendeten Polysaccharide werden alle aus den Samen diverser, zumeist tropischer Früchte erzeugt. Sie sind weder von ihren Preisen noch von den verfügbaren Mengen für einen großtechnischen Einsatz in der Papierindustrie geeignet.

Auch Chitosan wurde von Lertsutthiwong et al. (2002) als Papieradditiv getestet. Es konnten Steigerungen der Durchreißfestigkeit und der Reißlänge erreicht werden. Die Autoren erklären die Verbesserung der Papierfestigkeiten mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Chitosans und den schwach polaren Regionen der Faseroberflächen. Chitosan ist aber ebenfalls ein Polysaccharid, dass aufgrund seines Preises nicht als Bulkchemikalie in der Papierindustrie eingesetzt werden kann.

Es sind demnach verschiedene Polysaccharide auf ihre Eigenschaften für die Fasereigenschaften oder als Papieradditiv untersucht worden. Die Arbeiten zeigen aber, dass eine Verbesserung der Reisslänge mit einer Abnahme anderer Festigkeitseigenschaften oder einer nicht akzeptablen Verschlechterung der optischen Eigenschaften einhergeht. Die positive bewerteten Polysaccharide Xyloglucan, Galactomannane und Chitosan sind nicht in ausreichenden Mengen oder zu konkurrenzfähigen Preisen verfügbar.

- 1 HANNUKSELA, T., M. TENKANEN UND B. HOLMBOM: Sorption of dissolved galactoglucomannans to bleached kraft pulp. CELLULOSE 9, 251-261 (2002)
- 2 LERTSUTTHIWONG, P., S. CHANDRKRACHANG, M. M. NAZHAD UND W. F. STEVENS: Chitosan as a dry strength agent for paper. Appita J. 55, 208-212 (2002)
- 3 LIMA, D. U., R. C. OLIVIERA UND M. S. BUCKERIDGE: Seed storage as wet-end additives in papermaking. Carbohydr. Polym. 52, 367-373 (2003)
- 4 MOBARAK, F., A. E. EL-ASHMAWY UND H. AUGUSTIN: Hemicelluloses as additives in papermaking. Part IV Identification of the active binding constituent in hemicelluloses isolated from some pulps. Cellul. Chem. Technol. 11, 109-113 (1977)
- 5 MOBARAK, F., A. E. EL-ASHMAWY UND Y. FAHMY: Hemicelluloses as additive in papermaking. Part II. The role of added hemicellulose, and hemicellulose *in situ* on paper properties. Cellulose Chem. Techn. 7 325-335 (1973)
- 6 PAGE, D. H.: A theory for the tensile strength of paper. Tappi J. 52 (4), 674-681 (1969)
- 7 RYDHOLM, S. A.: Pulping processes., Second edition, J. Wiley & Sons, New York (1967)
- 8 SUURNÄKKI A., T. OKSANEN, H. KETTUNEN UND J. BUCHERT: The effect of mannan on physical properties of EFC bleached softwood kraft fibre handsheets. Nordic Pulp & Paper Res. J. 18, 429-435 (2003)
- 9 Aatalo, M. und K. Heikkilä: Titanium dioxide. In: Pigment coating and surface sizing of paper. Herausgeber: J. Gullichsen und H. Paulapuro. Fapet Oy, Helsinki, Finnland, 120-138 (2000).

Die Bibliothek des vTI und des Zentrums Holzwirtschaft der Universität Hamburg bezieht eine Vielzahl einschlägiger Periodika zum Thema Holznutzung, Papier und Pappen, in denen recherchiert wurde. Darüber hinaus wurden regelmäßig Literaturrecherchen in den Datenbanken ISI Web of Knowledge und SCOPUS durchgeführt.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Initiiert durch den Wechsel von Herrn Dr. Miletzki von der Forschungsleiterposition der Firma Ahlstrom Osnabrück zur papiertechnischen Stiftung entstand ein intensiver Kontakt zu den Münchner Papiertechnologen, die diesem Projekt beratend zur Seite standen. Weiterhin bestand ein Austausch mit dem Department of Chemical and Biological Engineering der Chalmers University of Technology in Göteborg/Schweden. Dort wird an Prozessen zur Isolierung von Xylanen aus Gerstenhülsen und zur Filmherstellung aus Xylanen gearbeitet.

II. Eingehende Darstellung der erzielten Ergebnisse

1.1 Erzeugung und Modifizierung der Xylane

(Dow Wolff Cellulosics GmbH & Co. OHG - DWC)

1.1.1 Arbeitsprogramm zur Erzeugung der Xylane

Dieses Teilvorhaben wurde von DWC durchgeführt. Das Arbeitsprogramm umfasste folgende Pakete:

- Verbesserung des Verfahrenskonzepts der Arabinoxylangewinnung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets sollte o.g. Verfahrenskonzept mit dem Ziel weiterentwickelt werden, die großtechnische Herstellung von Arabinoxylan technisch zu ermöglichen. Bearbeitungsschwerpunkte waren:

- Optimierung der Extraktionsbedingungen (Temperatur, Laugekonzentration, Stoffdichte)
- Optimierung der Xylanfällung (Fällungsmittelzusammensetzung, Mengenverhältnisse)
- Optimierung der Bleiche (Bleichmittel, Stoffdichte, Temperatur, Slurry-Medium)
- Auffindung geeigneter großtechnischer Aggregate zur Durchführung von Extraktion, Fällung und Bleiche
- Basisarbeiten zur Fest-Flüssig-Trennung (Abtrennung des Spelzenrückstands vom Extraktionsmittel, Abtrennung des Rohxylans vom Fällungsmittel, Abtrennung des gebleichten Xylans von der Bleichslurry, ggf. Integration von Waschschritten)
- Optimierung der Aufarbeitung des Spelzenrückstands mit dem Ziel, diesen einer möglichst hochwertigen Nutzung zuführen zu können
- Konzeptionierung eines Verfahrens zur Rückgewinnung des in der Extraktion eingesetzten Alkalis
- Konzeptionierung eines Verfahrens zur destillativen Rückgewinnung des Fällungsmittels

Die dazu notwendigen Arbeiten wurden sowohl im Labormaßstab als auch im Technikumsmaßstab durchgeführt, wobei das vTI die Charakterisierung der gewonnenen Produkte (insbesondere Xylan und Spelzenrückstand) übernahm und das aus den Versuchen resultierende Xylan für weiterführende Versuche im Labormaßstab einsetzte.

- Bereitstellung von Xylan für Anwendungstests im Ahlstrom-Technikum

Zur Austestung als Papieradditiv im Technikumsmaßstab bei Ahlstrom wurde hochwertiges Xylan durch DWC im kg-Maßstab bereitgestellt. Ein zunächst geplanter weiterführender Großversuch auf einer Papiermaschine im Ahlstrom-Produktionsmaßstab wurde aufgrund der

Projektergebnisse während der Projektlaufzeit nicht durchgeführt. Somit wurde die Bereitstellung von hochwertigem Xylan im 100-kg-Maßstab nicht notwendig.

- Bereitstellung von Spelzenrückstand für die weitere Verarbeitung

Der bei der Xylangewinnung aus Haferspelzen als Reststoff anfallende cellulosische Spelzenrückstand wurde den Projektpartnern für weiterführende Versuche im Hinblick auf eine wertschöpfende Nutzung zur Verfügung gestellt.

- Derivatisierung von Xylan

Auf Wunsch der Projektpartner wurden Laborarbeiten zur kationischen Modifizierung des Xylans durchgeführt und die resultierenden Produkte den Partnern zur Verfügung gestellt.

1.1.2. Wichtige wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse zur Xylanerzeugung

1.1.2.1 Gewinnung von Xylan im Polysaccharidtechnikum

Zur Prüfung einiger Verfahrensschritte und neuer Aggregate wurde im zweiten Halbjahr 2006 unter der Bezeichnung PST-6 ein orientierender Extraktionsversuch im Polysaccharidtechnikum (PST) von DWC mit einer verhältnismäßig geringen Menge Haferspelzen der Fa. Kölln durchgeführt (Extraktionsmedium: 5 %-ige Natronlauge, Stoffdichte: 10 %, Extraktionstemperatur: ca. 80 °C, Extraktionsdauer: ca. 90 min). Der mittels einer im PST erst seit kurzer Zeit installierten Dekanterzentrifuge vom Spelzenrückstand getrennte Extrakt wurde in der doppelten Menge Ethanol gefällt (Eindüsung des Extrakts über eine ebenfalls erst kürzlich im PST installierte spezielle 2-mm-Düse in einen mit Ethanol befüllten Rührbehälter) und das erhaltene Rohxylan mit der Dekanterzentrifuge abgetrennt. Diese Fest-Flüssig-Trennung verlief schnell und unkompliziert, so dass mit der Dekanterzentrifuge ein geeignetes Aggregat zur Abtrennung von Xylan zur Verfügung steht. Nachteilig sind allenfalls die aufgrund eines recht großen Apparate-Holdups unvermeidlichen Produktverluste und ein recht hoher Reinigungsaufwand. Das so gewonnene Rohxylan enthielt trotz Wäsche in 70%-igem Ethanol noch ca. 9 % NaOH und ließ sich in einer anschließenden Bleiche nur mäßig aufhellen. Die bei diesem Versuch erhaltene Menge von ca. 4 kg atro mäßig gebleichtem Xylan wurde den Projektpartnern für weitere Versuche zur Verfügung gestellt.

Zur weiteren Optimierung der Xylangewinnung wurden im ersten Halbjahr 2007 die Technikumsversuche PST-7 und PST-8 durchgeführt (Versuchsbedingungen und Ausbeuten siehe Tabelle 1). Während es im Versuch PST 7 im Wesentlichen um den Test neuer Aggregate ging, hatte Versuch PST-8 darüber hinaus zum Ziel, ungebleichtes sowie gebleichtes Xylan für die Projektpartner bereitzustellen.

Der Versuch PST-7 zeigte nochmals, dass eine kontinuierlich arbeitende Dekanterzentrifuge grundsätzlich geeignet ist, sowohl die Abtrennung des Spelzenrückstands vom Extrakt als auch die Abtrennung des gefällten Rohxylans vom Fällbad zu bewerkstelligen. Nachteilig wirkten sich allerdings abermals der vergleichsweise hohe Holdup im Dekanter und die schlechten Reinigungsmöglichkeiten des Gerätes aus. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei unzureichender Reinigung des Dekanters nach Abtrennung des Spelzenrückstands ein Teil des Rückstands im Gerät verbleibt und anschließend bei der Abtrennung des Rohxylans das Produkt verunreinigt.

Von Vorteil war das neuartige Vorgehen, den alkalischen Extrakt in das Fällbad einzudüsen, anstelle ihn in breiterem Strahl einfließen zu lassen. Die Eindüsung führte zu einer feinen

Primärstruktur des gefällten Xylans und bietet daher hinsichtlich der Weiterverarbeitung Vorteile.

Der Versuch PST-8 hatte primär zum Ziel, den Projektpartnern sowohl ungebleichtes Rohxylan als auch gebleichtes Xylan zur Verfügung zu stellen. Aufgrund der Reinigungsproblematik des Dekanters sollte der Extrakt mittels Drucknutsche vom Spelzenrückstand getrennt werden, eine Verstopfung der Drucknutsche machte es jedoch erforderlich, doch wieder auf die Dekanterzentrifuge zurückzugreifen.

Die Hälfte des nach Fällung und zwei Waschschrritten erhaltenen Rohxylans wurde zusätzlich gebleicht (Bleiche mit 8 % bzgl. Xylan Wasserstoffperoxid 120 min bei 90°C im Methanol-slurry). Sowohl das ungebleichte Rohxylan als auch das gebleichte Xylan wurden an die Projektpartner Ahlstrom und vTI bemustert.

Im zweiten Halbjahr 2007 wurde ein weiterer Technikumsversuch unter der Bezeichnung PST-9 mit dem Ziel durchgeführt, ungebleichtes sowie gebleichtes Xylan für die Projektpartner bereitzustellen (Versuchsbedingungen und Ausbeuten siehe Tabelle 1).

Im Versuch PST-9 wurde die in den vorherigen Versuchen eingesetzte Dekanterzentrifuge nicht eingesetzt. Stattdessen wurde der Spelzenrückstand zunächst mittels Drucknutsche in der ersten Stufe und Zentrifuge in der zweiten Stufe vom Extrakt abgetrennt. Die Abtrennung des Rohxylans nach Fällung erfolgte ebenfalls in einer Zentrifuge.

Das im Versuch PST-8 als vorteilig erkannte Vorgehen, den alkalischen Extrakt in das Fällbad einzudüsen, anstelle ihn in breiterem Strahl einfließen zu lassen, wurde beibehalten.

Die Hälfte des nach Fällung und Wäsche erhaltenen Rohxylans wurde zusätzlich gebleicht (Bleiche mit 8 % bzgl. Xylan Wasserstoffperoxid 120 min bei 90 °C im Methanol-slurry). Sowohl das ungebleichte Rohxylan als auch das gebleichte Xylan wurden an die Projektpartner bemustert.

Da dieser Versuch den Bedarf der Projektpartner bis zum Projektende deckte und auch hinsichtlich der verfahrenstechnischen Entwicklung alle Basisprozessschritte erprobt waren, wurden im Projekt keine weiteren Technikumsversuche mehr durchgeführt.

Tab. 1. Versuche PST-7, PST-8 und PST-9 zur Gewinnung von Xylan im Technikum

	PST-7	PST-8	PST-9
Haferspelzen (kg)	60	100	50
Extraktionsmedium	5%-ige NaOH-Lösung	5%-ige NaOH-Lösung	5%-ige NaOH-Lösung
Extraktionstemperatur (°C)	90	90	90
Extraktionssdauer (min)	120	120	120
Stoffdichte in Extraktion (%)	10	10	10
Fällbad	Methanol	Methanol	Methanol
Abtrennung Spelzenrückstand	Dekanter	Dekanter	Drucknutsche / Zentrifuge
Verhältnis Fällbad : Extrakt	2 : 1	2 : 1	2 : 1
Extrakteindüsung	Düse 4 mm	Düse 4 mm	Düse 2 mm
Abtrennung Rohxylan	Dekanter	Dekanter	Zentrifuge
Ausbeute Spelzenrückstand (%)	nb	31,8	42,8
Ausbeute Rohxylan (kg)	17,4	nb	14,6
Ausbeute Rohxylan (%)	29,0	nb	29,2
NaOH-Gehalt Rohxylan (%)	11	nb	ca. 4
Wäsche Rohxylan	2 x 250 l 95%-iges MeOH	2 x 300 l 95%-iges MeOH	Methanol
Ausbeute nach Wäsche (kg)	10,1	26,5	9,6
Ausbeute nach Wäsche (%)	16,8	26,5	19,2
NaOH-Gehalt Xylan nach Wäsche (%)	5	3,6	nb
Bleiche	nein	Teilmenge	4,1 kg mit 8 Gew.% H ₂ O ₂ auf Weißgrad 61 % ISO

1.1.2.2 Rückgewinnung von Natronlauge

Die Rückgewinnung von Natronlauge ist eine entscheidende Voraussetzung für den wirtschaftlichen Betrieb einer Anlage zur Xylangewinnung. Ein an einen Spezialisten für Ultra- und Nanofiltrationsverfahren bemusterter Teil des alkalischen Extrakts aus Versuch PST-6 wurde mittels verschiedener Membranen druckfiltriert. Tabelle 2 gibt einen Überblick über diese Filtrationsversuche.

Tab. 2. Filtrationsversuche mit Extrakt PST-6

Musterbezeichnung	Herstellung
Original	Alkalischer Extrakt PST-6, nicht UF-filtriert
Test-1 Konzentrat Test-1 Permeat	Filtration von Extrakt PST-6 mit organischer UF-Membran bei 60 °C
Test-2 Konzentrat Test-2 Permeat	Vorfiltration von Extrakt PST-6 mit keramischer UF-Membran bei 60 °C
Test 3 Konzentrat Test-3 Permeat	Filtration von Test-1 Permeat mit organischer UF-Membran bei 60 °C (d.h. Sekundärfiltration des membrangängigen Teils aus Versuch Test-1)

Zunächst wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Proben hinsichtlich ihres NaOH-Gehalts, ihres Kohlenhydrat- und Ligninanteils (letzterer teilweise) sowie ihrer Viskosität charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tab. 3. Analyseergebnisse der Filtrationsproben

Musterbezeichnung	NaOH (%)	KH (mg/l)	Lignin (mg/ml)	Viskosität (mPas)
Original	3,8	-	-	13
Test-1 Konzentrat	4,2	-	-	112
Test-1 Permeat	3,9	85	0,2	nb
Test-2 Konzentrat	3,2	-	-	26
Test-2 Permeat	3,2	515	2,7	nb
Test 3 Konzentrat	3,2	1259	9,7	nb
Test-3 Permeat	2,9	91	< 0,05	nb

NaOH - Bestimmt durch Titration mit 0,01N HCl
 KH - Kohlenhydrate
 Unter der näherungsweise Annahme, dass die Dichte der Proben bei 1 g/cm³ liegt, entspricht die Einheit mg/l etwa ppm, die Einheit mg/ml etwa Promille.
 Lignin - Wurde bestimmt als Hydrolyserückstand (also dem Anteil, der nicht aus Kohlenhydraten besteht)
 nb - nicht bestimmbar

Die Natronlaugekonzentrationen von Konzentrat und zugehörigem Permeat unterschieden sich kaum. Weder Test-1 Konzentrat noch Test-2 Konzentrat wiesen jedoch stärkere Trübungen auf. Somit scheint die Laugekonzentration für ein In-Lösung-Halten des Xylans auch nach Aufkonzentration auszureichen.

Insbesondere der Kohlenhydratanteil von Test-1 Permeat lag mit 85 ppm recht niedrig. Hier war die Trennwirkung der organischen UF-Membran offenbar so gut, dass kaum Kohlenhydrate durchtreten konnten. Die Trennwirkung der in Test-2 verwendeten keramischen Membran hingegen war um den Faktor 6 schlechter als die der organischen Membran. Ein Vergleich von Test-1 Permeat und Test-3 Konzentrat zeigt, dass durch eine einstufige Ultrafiltration mit einer organischen Membran eine Aufkonzentration um mindestens den Faktor 15 möglich war.

Die durchgeschleppten Ligninanteile waren mit beispielsweise 0,02 % im Test-1 Permeat recht niedrig, dennoch reichten diese Mengen aus, um eine leichte Gelbfärbung zu verursachen.

Zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit wurden jeweils 50 g der Konzentrate aus Versuch Test-1 und Test-2, als Referenz auch der Originalextrakt, in Methanol sowie Ethanol (Verhältnis Extrakt zu Fällungsmittel jeweils 1:4) gefällt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tab. 4. Fällung unterschiedlicher Extrakte in Methanol bzw. Ethanol

Musterbezeichnung	Original	Test-1 Konzentrat	Test-2 Konzentrat
Fällung in Methanol			
gefälltes Xylan (g atro)	2,1	3,9	2,7
NaOH-Gehalt Xylan (%)	1,3	1,7	1,0
Xylan absolut (g atro)	2,1	3,8	2,7
Xylan im Extrakt (%)	4,2	7,6	5,4
Fällung in Ethanol			
gefälltes Xylan (g atro)	3,3	5,8	3,7
NaOH-Gehalt Xylan (%)	11,1	8,3	6,7
Xylan absolut (g atro)	2,9	5,3	3,5
Xylan im Extrakt (%)	5,8	10,6	7,0

Sowohl aus den Daten für die Methanol- als auch aus denen der Ethanolfällung errechnete sich für Test-1 Konzentrat ein Aufkonzentrationsfaktor gegenüber dem Originalextrakt von rund 1,8, während Test-2 Konzentrat lediglich auf einen Faktor von 1,2 bis 1,3 kam.

Die Xylanausbeuten waren bei Ethanolfällung selbst dann noch deutlich höher als bei Methanolfällung, wenn der NaOH-Anteil herausgerechnet wurde, welcher bei Ethanolfällung deutlich größer war als bei Methanolfällung. Wurde also eine hohe Fällungsausbeute angestrebt (Ethanol als Fällungsmittel), musste eine Verunreinigung des Xylans mit bis zu 11 % NaOH in Kauf genommen werden. Wurde ein möglichst wenig verunreinigtes Xylan angestrebt (Methanol als Fällungsmittel), mussten Ausbeuteverluste zwischen 20 und 30 % in Kauf genommen werden.

Testweise wurde der Originalextrakt zusätzlich unter sonst gleichen Bedingungen in Isopropanol gefällt. Dabei entstand eine braune, schlammige Masse, die sich nur schwer abtrennen ließ. Isopropanol erschien als Fällungsmittel demnach ungeeignet.

Um die Eignung des Permeats für die Extraktion zu beurteilen, wurde ein Versuch durchgeführt, bei welchem jeweils 30 g Haferspелzen mit den Permeaten „Test 1“, Test 2“ und „Test 3“ sowie als Referenz mit 4%-iger Natronlauge extrahiert wurden (90°C, 60 min, Stoffdichte 10 %). Die Fällung erfolgte im Verhältnis 2:1 mit Methanol. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tab. 5. Extraktion von jeweils 30 g Haferspelzen mit UF-Permeaten

Versuch	AUL060752	AUL060753I	AUL060754I	AUL060755I
	I			
Extraktionsmedium	Natronlauge	Test-1 Permeat	Test-2 Permeat	Test-3 Permeat
Einsatzmenge (g)	270	270	270	270
NaOH-Gehalt (%)	4,0	3,8	3,2	2,9
gefälltes Rohxylan (g)	8,2	8,4	7,1	6,9
NaOH-Anteil Xylan (%)	3,1	3,5	4,7	3,8
gefälltes Xylan (g)	7,9	8,1	6,8	6,6
Xylanausbeute (%)	26	27	23	22
NaOH-Verlust Extr. (%)	19	17	22	24
NaOH-Verlust gesamt (%)	22	20	26	27

Das im Vergleich zur Referenz mit 3,8 % ähnlich viel NaOH enthaltende Test-1 Permeat lieferte im Vergleich zur Referenz mit 27 % auch eine ähnliche Xylanausbeute und mit 20 % einen ähnlichen Gesamtverlust an Natronlauge. Nach diesen Ergebnissen wäre ein Permeat ähnlicher Zusammensetzung wie Permeat Test-1 ohne Weiteres für den Einsatz zur Extraktion geeignet. Ein niedrigerer NaOH-Gehalt im Permeat (3,2 % in Test-2 Permeat bzw. 2,9 % in Test-3 Permeat) führte hingegen zu niedrigeren Xylanausbeuten und etwas höheren relativen NaOH-Verlusten.

Bei einem Gespräch mit einem Anbieter von Membrantechnologie wurde über die Möglichkeiten diskutiert, Natronlauge in einem wirtschaftlichen Prozess aus dem alkalischen Extrakt zurückzugewinnen, bevor dieser in das Fällbad eingetragen wird. Hier äußerte sich der Hersteller skeptisch; ein diesbezüglicher Vorversuch beim Membranhersteller konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr durchgeführt werden.

1.1.2.3 Extraktion von Haferspelzen mit unterschiedlichen Medien

Auf der Suche nach Alternativen zur Extraktion mit NaOH wurden mehrere Extraktionsversuche mit unterschiedlichen Medien durchgeführt:

- Extraktion von Haferspelzen mit 33%-igem Ammoniakwasser

Die erzielte Xylanausbeute war hier mit nur knapp über 13 % (bezogen auf die Haferspelzeneinwaage) signifikant schlechter als bei Verwendung von 5%-iger NaOH als Extraktionsmedium, bei der durchschnittlich 30 bis 35 % Ausbeute erzielt wurden. Kostengünstiges Ammoniakwasser ist demnach als Extraktionsmedium nicht geeignet.

- Extraktion von Haferspelzen mit einer Aufschlämmung von Calciumhydroxid in Wasser (Kalkmilch)

Hier wurden 100 g Haferspelzen mit einer Aufschlämmung von 20 g Calciumhydroxid in 897 g Wasser 60 min bei 90 °C extrahiert. Nach Abtrennung von Spelzenrückstand und nicht gelöstem Calciumhydroxid wurde der verbliebene hellbraune Extrakt in der doppelten Menge Methanol gefällt, wobei nach Abtrennung des Niederschlags und dessen Trocknung 6,8 g (6,8 % Ausbeute bezüglich der eingesetzten Haferspelzen) dunkles, krümelig-hartes

Rohxylan resultierten. Aufgrund schlechter Ausbeute und Qualität des Xylans ist Kalkmilch, die kostenseitig durchaus attraktiv wäre, zur Extraktion von Haferspelzen ebenfalls nicht geeignet.

1.1.2.4 Extraktion von unterschiedlich fein vermahlenden Haferspelzen

Weitere Extraktionsversuche mit unterschiedlich fein vermahlenden Haferspelzen zeigten, dass sich selbst durch aufwendige Feinstvermahlung der Spelzen die Xylanausbeute lediglich um 2 Prozentpunkte gegenüber unvermahlenden Spelzen steigern lässt und sich somit der zusätzliche Aufwand einer Vermahlung nicht rechtfertigt.

1.1.2.5 Fällung von Xylan in Fällbädern unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Fällung mit unterschiedlichen Fällbadmengen

Der nachfolgend beschriebene Versuch diente einerseits dazu, die Fällung von Xylan mit Methanol-Ethanol-Gemischen zu bewerten. Dazu wurde jeweils 500 g Xylanextrakt aus Versuch PST-6 in 1000 g Fällbad unterschiedlicher Zusammensetzung gefällt. Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tab. 6. Fällung von Xylan in Fällbädern unterschiedlicher Zusammensetzung – Versuchsparameter und -ergebnisse

Versuch	1	2	3	4	5
Fällbadzusammensetzung (w Methanol : w Ethanol)	4 : 0	3 : 1	2 : 2	1 : 3	0 : 4
Ausbeute (% bzgl. Extrakt)	4,9	4,8	5,0	5,5	5,9
NaOH-Gehalt Xylan (%)	2,3	5,2	7,7	6,9	9,2

Die Daten zeigten, dass Fällbadmischungen aus Methanol und Ethanol keine synergistischen Vorteile bringen. Vielmehr stieg der NaOH-Anteil im Xylan mit zunehmendem Ethanolanteil im Fällbad überproportional stark an, während die Xylanausbeute bei Ethanolanteilen bis zu 50 % zunächst konstant blieb und erst bei noch höheren Ethanolanteilen überproportional anstieg. Eine optimale Fällbadzusammensetzung im Sinne einer maximalen Xylanausbeute bei minimalem NaOH-Anteil gab es demnach nicht. Ein reines Methanolfällbad führte zwar zu vergleichsweise wenig verunreinigtem Xylan, dafür mussten jedoch Ausbeutenachteile in Kauf genommen werden. Genau umgekehrt waren die Verhältnisse bei Verwendung von reinem Ethanol als Fällungsmittel.

Andererseits diente der Fällversuch zur Ermittlung der notwendigen Mindestmenge an Fällbad. Dazu wurde jeweils 500 g Xylanextrakt aus Versuch PST-6 in unterschiedlichen Mengen Methanol bzw. Ethanol gefällt. Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 7 und 8 dargestellt.

Tab. 7. Fällung von Xylan in unterschiedlichen Mengen Methanol Versuchsparameter und -ergebnisse

Versuch	5	6	1	7
Methanol (Teile pro Teil Extrakt)	1	1,5	2	4
Ausbeute (% bzgl. Extrakt)	4,4	4,6	4,9	4,8
NaOH-Gehalt Xylan (%)	2,3	3,0	2,3	3,0

Tab. 8. Fällung von Xylan in unterschiedlichen Mengen Ethanol
Versuchsparameter und -ergebnisse

Versuch	8	9	4	10
Ethanol (Teile pro Teil Extrakt)	1	1,5	2	4
Ausbeute (% bzgl. Extrakt)	4,6	5,3	5,9	6,0
NaOH-Gehalt Xylan (%)	10,7	10,7	9,2	11,3

Bei der Fällung in Methanol erhöhte sich die Xylanausbeute mit steigender Menge Methanol kaum. Hier ließen sich in einem Produktionsprozess erhebliche Mengen Fällungsmittel einsparen, wenn das Flottenverhältnis Fällbad zu Extrakt von heute 2 : 1 auf 1 : 1 reduziert werden könnte. Bei der Fällung mit Ethanol hingegen war der Einfluss der Fällbadmenge auf die Ausbeute größer. Die Reduzierung des Flottenverhältnisses von 2 : 1 auf 1 : 1 hatte einen Ausbeuteverlust von rund 25 % zur Folge.

1.1.2.6 Laborversuche zur Erfassung des NaOH-Verlustes über die Prozessstufen

Es wurden einige Laborversuche mit dem Ziel durchgeführt, den Natronlaugeverlust über die verschiedenen Prozessstufen zu erfassen. Dabei wurden jeweils 100 g Haferspelzen aus zwei unterschiedlichen Lieferungen mit 5%-iger NaOH in 10 % Stoffdichte extrahiert (T = 90 °C, t = 120 min) und der Extrakt nach Abtrennung des Spelzenrückstands in der doppelten Menge Methanol bzw. Ethanol gefällt. Dabei wurde, um den Extrakt möglichst vollständig zu erfassen, der Spelzenrückstand mit heißem Wasser gewaschen und das Waschwasser dem Extrakt zugegeben. Bestimmungen des NaOH-Gehaltes wurden am Extrakt vor Fällung, am Rohxylan und am Fällbadrückstand nach Abtrennung des Alkohols durchgeführt. Die in den Versuchen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tab. 9 Versuche zur Erfassung des NaOH-Verlustes über die Prozessstufen der Xylangewinnung

	AUL060979K	AUL060980K	SYL060972I	SYL060973I
Eingesetzte Haferspelzen	Köln 11/06	Köln 11/06	Köln 1/04	Köln 1/04
Fällungsmittel	Methanol	Ethanol	Methanol	Ethanol
Ausbeute Spelzenrückstand (%)	44	44	43	45
Ausbeute Rohxylan (%)	29	41	34	45
Substanzverlust rechnerisch (%)	27	15	23	10
NaOH-Gehalt Fällbadrückstand (%)	52	36	61	47
NaOH-Verlust in Extraktion (%)	25	26	21	22
NaOH-Gehalt Rohxylan (%)	3	16	3	14
Sonstiger NaOH-Verlust rechn. (%)	20	22	15	17

Bereits während der Extraktion ging zwischen 21 und 25 % der ursprünglich eingesetzten NaOH verloren. Vermutlich ist dieser NaOH-Verbrauch auf chemische Reaktionen wie beispielsweise Verseifungen oder Neutralisationsreaktionen zurückzuführen. Die Einbringung des alkalischen Extrakts in ein Fällungsmittel bewirkte einen Ausfall des Xylans in Lösung, aber auch eine Mitfällung von NaOH. Dieser kaum zurückzugewinnende Anteil an NaOH war bei Verwendung von Ethanol deutlich höher als bei Verwendung von Methanol. Zurückgewinnbar war letztendlich nur der NaOH-Anteil, der sich im Fällbadrückstand nach Abdestillation des Fällungsmediums fand. Er betrug bei Verwendung von Methanol als

Fällungsmedium zwischen 52 und knapp über 60 %, bei Verwendung von Ethanol nur 36 bis 47 %.

1.1.2.7 Bleiche von ethanolgefälltem Xylan

Zur Beurteilung der Bleichbarkeit von ethanolgefälltem Xylan wurden einige Versuche zur Bleiche von ethanol- und (als Referenz) methanolgefälltem Xylan durchgeführt. Dazu wurden jeweils 400 bis 600 g Xylanextrakt aus Versuch PST-6 in jeweils der doppelten Menge Ethanol gefällt, das resultierende Rohxylan mit ca. 500 bis 700 ml Fällungsmittel gewaschen und anschließend in unterschiedlicher Art und Weise geblichen. Versuchsparameter und -ergebnisse sind in Tabelle 10 verzeichnet.

Tab. 10 Bleiche von ethanol- bzw- methanolgefälltem Xylan
Versuchsparameter und -ergebnisse

Versuch	1	2	3	4	5	6 (Referenz)
Fällungsmittel	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Ethanol	Methanol
NaOH-Gehalt Rohxylan (%)	10,6	11,8	10,2	9,9	10,3	2,7
Neutralisation v.B. NaOH-Gehalt (%)	vollständig	partiell	partiell	partiell	partiell	nein
Stoffdichte (%)	4	4	4	4	4	4
Bleichslurry	10	10	10	10	10	10
Temperatur (°C)	Ethanol	Ethanol	Ethanol-Wasser 60w:40w	Ethanol	Ethanol	Methanol
H ₂ O ₂ (% bzgl. Xylan)	80	80	80	80	100 (Autoklav)	70
Bleichdauer (min)	8, über ca. 30 min dosiert	8, aufgeteilt in 3 Portionen, die im Abstand von 30 min binnen 5 min dosiert wurden	8, aufgeteilt in 3 Portionen, die im Abstand von 30 min binnen 5 min dosiert wurden	8, binnen 1 min dosiert	8, in den kalten Slurry dosiert	8, über ca. 30 min dosiert
Ausbeute Xylan (% bzgl. Rohxylan)	120	120	120	120	120 ab 100 °C	120
Weißgrad (% ISO)	nb	98,1	84,2	98,3	90,6	85,8
	40,5	49,4	43,5	39,5	41,6	50,5

Neutralisation v.B. - Neutralisation des NaOH-Anteils im Rohxylan vor der Bleiche
NaOH-Gehalt - NaOH-Gehalt des Bleichslurries, entweder eingestellt durch Teilneutralisation des NaOH-Anteils im Rohxylan oder eingestellt durch Zugabe von NaOH

Die Daten zeigen, dass die Bleiche in Ethanol weniger effizient verlief als in Methanol. Während das ethanolgefällte Xylan aus Versuch 1 einen Weißgrad von knapp über 40 % ISO erreichte, konnte das methanolgefällte Xylan aus dem korrespondierenden Referenzversuch 6 auf einen Weißgrad von knapp über 50 % ISO geblichen werden. Derartige Weißgrade ließen sich bei ethanolgefälltem Xylan nur dann erreichen, wenn die Wasserstoffperoxidzugabe portionsweise über einen längeren Zeitraum verteilt erfolgte. Die Bleiche in Ethanol-Wasser-Gemisch 60w/40w brachte keine Vorteile hinsichtlich des Weißgrades, wohl

aber reduzierte sich die Ausbeute an Xylan deutlich. Auch die Bleiche im Ethanol-slurry bei 100 °C brachte keine Vorteile hinsichtlich des Weißgrades.

1.1.2.8 Herstellung von kationisiertem Xylan

Zur Modifizierung der Oberflächenladung wurde Xylan kationisiert. Dazu wurden unter der Versuchsbezeichnung WWNSC 4.60.3 100 g getrocknetes, ungebleichtes Xylan aus Versuch PST-9 mit 100 g 3%-iger Natronlauge 30 min bei 40 °C alkalisiert und anschließend im Autoklaven 120 min bei 60 °C mit 0,076 mol Glycidyltrimethyl-ammoniumchlorid-Lösung behandelt. Das mehrfach mit Aceton gereinigte Produkt wurde den Projektpartnern zur Verfügung gestellt.

1.1.2.9 Veretherung des Spelzenrückstands

Durch eine wertschöpfende Nutzung des beim Extraktionsprozess als Nebenprodukt anfallenden cellulosischen Spelzenrückstands könnte die Gesamtwirtschaftlichkeit des Verfahrens deutlich verbessert werden. Im Technikum von DWC wurde daher ein Versuch zur Veretherung des Spelzenrückstands mit dem Ziel durchgeführt, diesen in ein methylhydroxyethylcellulose-ähnliches, kommerziell nutzbares, vermarktungsfähiges Produkt zu überführen. Zum Einsatz kam eine bei DWC übliche Standardrezeptur zur Herstellung einer handelsüblichen Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) für Anwendungen als Baustoffadditiv. In Tabelle 11 sind einige Ergebnisse dieses Versuchs dargestellt.

Die Daten zeigen, dass tatsächlich die für eine handelsübliche MHEC typischen Substitutionsgrade erreicht wurden, die Reaktivität des Spelzenrückstands also mit der eines üblichen Chemiezellstoffs vergleichbar ist. Selbst die Viskosität in 2%-iger Lösung fiel höher aus als erwartet und liegt durchaus im vermarktungsfähigen Bereich. Allerdings erfüllt das Aussehen der Lösung keinesfalls die Qualitätskriterien eines auf Cellulose basierenden MHEC. Aufgrund von Ligninresten und Hemicellulosebestandteilen von bis zu 20 % ist die Lösung nicht transparent und farblos, sondern bräunlich gefärbt und trübe. Dennoch wären Anwendungen (z.B. im low-quality-Bereich für Baustoffadditive) denkbar.

Tab. 11. Technikumsversuch zur Überführung von Spelzenrückstand in ein MHEC-ähnliches Produkt

PST070154E	
Ausgangsmaterial	Haferspelzen-Extraktionsrückstand aus Extraktionsversuch PST-8, gewaschen und getrocknet
Rezeptur	basierend auf handelsüblicher Methylhydroxyethylcellulose (Walocel MW 40000)
Produktvermahlung	Schlagmühle
Substitutionsgrad (Methyl)	1,37
molarer Substitutionsgrad (Hydroxyethyl)	0,25
Viskosität in 2%-iger Lösung (mPas)	7930
Aussehen der Lösung	hellbraun mit leichten Trübungen

1.1.3 Zusammenfassung der Untersuchungen zur Erzeugung von Xylanen durch Partner DWC

Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten haben gezeigt, dass die Gewinnung von Xylan aus Haferspелzen in hoher Qualität unter Einsatz einfacher Technologie möglich ist. Die Qualität des resultierenden Xylans ist durch Einstellung entsprechender Prozessparameter in Extraktion, Fällung und Bleiche steuerbar. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt jedoch entscheidend von der zu erzielenden Wertschöpfung und somit vom Anwendungsgebiet ab, zumal ein wirtschaftlich zu betreibendes Natronlauge-Rückgewinnungsverfahren zur Zeit nicht zur Verfügung steht und die durch eine Vermarktung des Xylans resultierende Wertschöpfung demnach auch den Natronlaugeverlust abdecken müsste.

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist eine konsequente wertstoffliche Verwertung des nach der Extraktion verbleibenden lignocellulosischen Spelzenrückstands. Für methylierten/hydroxyethylierten Spelzenrückstand wurden mögliche Anwendungsfelder, z.B. im low-quality-Baustoffadditiv-Bereich, identifiziert. Auch hier sind jedoch noch weitere Arbeiten zur Auffindung geeigneter Einsatzgebiete notwendig.

1.2 Charakterisierung der Xylane und Zellstoffe (vTI-Institut für Holztechnologie und Holzbiologie)

Für die Laboruntersuchungen am vTI wurden von der Firma Ahlstrom Osnabrück drei Nadelholz- und ein Laubholz Zellstoff bereitgestellt. Die Ergebnisse einer eingehenden Charakterisierung sind in Tab. 12 zusammengefasst. Erwartungsgemäß weist der Laubholz Zellstoff (Aracruz) einen höheren Xylosegehalt auf, während die Nadelholz Zellstoffe zwischen 6,9-7,5 % Mannose enthalten. Der Prince George Zellstoff hat auch einen signifikanten Ligningehalt, da dieser Stoff nicht voll gebleicht ist. Dieser Zellstoff weist, ebenfalls aufgrund der fehlenden Bleiche, die höchste Viskosität und die höchsten Carboxylgehalte auf zusammengestellt.

Tab. 12. Kohlenhydratanalyse, Ligningehalt, Viskosität und Carboxylgehalt der Ausgangszellstoffe

	„Lignin“ % abs.	Gluc. % rel.	Xyl. % rel.	Mann. % rel.	Andere % rel	GVZ ml/g	COOH mmol/kg
Prince George northern softwood	4,2	84,7	7,4	7,0	0,9	1016	89
Arauco <i>Pinus radiata</i>	0,0	87,1	6,9	5,4	0,7	752	27
Aracruz <i>Eucalyptus</i>	0,0	84,5	14,8	0,3	0,5	828	73
Södra green 70 z northern softwood	0,1	86,0	7,5	5,6	0,8	806	56

Die meisten Versuche wurden mit einer Mischung aus 2/3 Eucalyptus Zellstoff (Aracruz) und 1/3 Kiefern Zellstoff (Arauco) durchgeführt, da dies den Erfordernissen der Praxis bei der Firma Ahlstrom Osnabrück entspricht. Zusätzlich wurden als Referenz auch einige Versuche

mit deutschen Sulfitzellstoffen durchgeführt (Fichte-Sulfit, SCA Mannheim & Buche-Sulfit, M-Real Stockstadt; Analysen hier nicht eingehender dargestellt).

Die eingesetzten Arabinoxylane wurden aus Haferspelzen gewonnen. Die Spelzen wurden von der Firma P. Kölln durch die vom Konsortium patentierte Vorbehandlung aufgearbeitet und dann im Technikum von DWC nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren mit Natronlauge extrahiert und isoliert. Die Arabinoxylane (AX) wurden einmal ungebleicht und gebleicht eingesetzt. Tabelle 13 zeigt eine repräsentative Analyse der eingesetzten Xylanqualitäten (Tab. 13). Bezogen auf die Kohlenhydrate betrug die Reinheit des Arabinoxylans ca. 93 %. Das ungebleichte Xylan wies ca. 4,8 % säureunlösliches Lignin auf, das in etwa dem Klasonlignin entspricht. Durch die Bleiche wurde der Gehalt auf 2,9 % reduziert. Gleichzeitig stieg der Weißgrad des Produktes von ca. 60 % auf ca. 86 % ISO. Es wurden aber auch Chargen erhalten, die nach der Bleiche geringere Klasonligningehalten von lediglich 1,9 % aufwiesen. Das säurelösliche Lignin betrug ca. 1,4-1,6 % Hier ist anzumerken, dass dieser Bestimmungsmethode von Kohlenhydratabbauprodukten gestört wird, so dass diese Werte, vor allem bei der Analyse von Xylanen, systematisch zu hoch ausfallen.

Die Molmasse, bestimmt durch SEC in DMSO/Wasser/LiBr, betrug für das ungebleichte Xylan 27.000 g/mol. Einige Chargen wiesen auch Molmassen von bis zu 31.400 g/mol auf. Unter Berücksichtigung der Bausteinanalyse entspricht dies ca. einem DP von 170-210 Xylosebausteinen in der Hauptkette zuzüglich der Arabinosesubstituenten.

Durch die Bleiche mit Wasserstoffperoxid wird die Molmasse um ca. 15 % reduziert. Die Molmasseverteilung wird dadurch aber nicht negativ beeinflusst.

Für ausgewählte Versuche wurden als Referenz ein Birkenholzxyylan und ein Maisspindelxyylan eingesetzt (Analysen hier nicht eingehender dargestellt).

Tab. 13. Kohlenhydratanalyse, Ligningehalt, und Molmasse der Arabionoxylane

Arabino- xylan	Lignin (%) 2-stufige Hydrolyse		Kohlenhydrate (% abs) 1-stufige Hydrolyse				SEC
	säure- löslich	säure- unlöslich	Σ Kohl.	Xylose	Arabinose	andere	M _w (g/mol)
ungebleicht	1,4	4,8	79,6	65,1	9,0	5,5	27.000
gebleicht	1,6	2,9	80,2	65,7	9,2	5,3	23.000

Kationisiertes Arabinoxylan mit geringem Funktionalisierungsgrad (N-Gehalt 0,89 %) wurde durch DWC durch Sprühen von Glycidyl-trimethylammoniumchlorid auf Xylanpulver mit einer nachfolgenden thermischen Behandlung erzeugt.

1.2.1 Lösungs- und Sorptionsverhalten von Xylanen

Untersuchungen zum Lösungsverhalten der Arabinoxylane zeigten, dass sich die Xylane in Wasser, in Abhängigkeit von der Bleiche und dem individuellem Batch, nur zu ca. 50 % molekulardispers lösten. Die andere Hälfte der Xylane lag jeweils als Suspension vor. Die Partikelgrößenverteilung dieser Suspension hängt stark von der Temperatur und der

mechanischen Belastung beim Dispergierprozess ab. Zu Beginn des Projektes wurden diese Zusammenhänge grundlegend mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Es zeigte sich, dass die Verwendung eines Ultra Turrax gegenüber dem Magnetrührer erhebliche Vorteile aufweist. Bei der Lösung mit dem Ultra Turrax unter Raumtemperatur lag ein Teil der Partikel im Bereich von 200-1000 μm . Zusätzlich stieg aber eine ausgeprägte Flanke bis 6000 μm an. Diese großen Partikel konnten nach Sorptionsversuchen auch im Papierblatt mikroskopisch nachgewiesen werden. Für eine gleichmäßigere und homogenere Verteilung war eine Verbesserung der Suspension erforderlich. Wenn das Xylan mit dem Turrax in 90 °C heißes Wasser eingerührt wurde, war der Zustand der Lösungen erheblich besser und die Partikel waren kleiner. Durch eine Dispergierung von bis zu 5 min konnte eine engere Verteilung der Partikelgrößen und eine kleinere mittlere Partikelgröße erreicht werden (Abb. 1). Eine Filtration der Lösungen hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Messungen, so dass das Vorhandensein von extrem großen Partikeln nicht mehr von so erheblicher Bedeutung war. Beim Abkühlen der Proben unter kontinuierlicher Erfassung der Partikelgröße zeigte sich, dass die Proben oberhalb von 40 °C gehalten werden sollten, damit keine erneute Aggregation erfolgt.

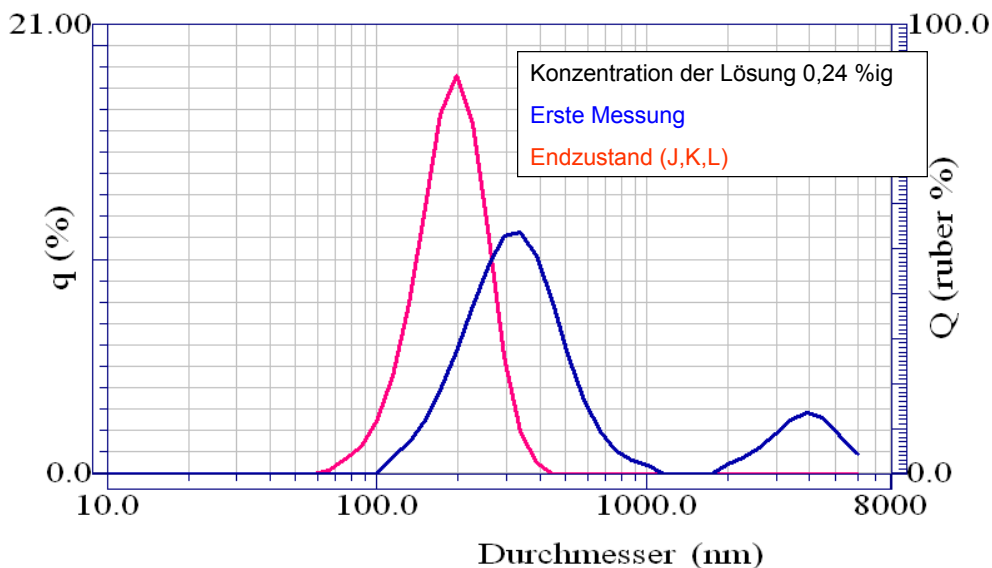


Abb. 1. Partikelmessung der Xylane während des Dispergiervorgangs. Probenvorbereitung: Einrühren des gebleichten Xylans in Wasser (~ 90 °C) mit dem Ultra Turrax

Es wurde weiterhin versucht, eine Vorsuspendierung der Xylane mit Alkohol durchzuführen. Durch die Benetzung und Suspension mit einem Nichtlöser sollte das Xylanpulver beim anschließenden Zusatz von Wasser besser zugänglich gemacht werden. Es zeigte sich aber, dass die Benetzung mit Ethanol oder Isopropanol gegenüber der Lösung mit dem Turrax bei 90 °C keine Vorteile bietet.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Wasserhärte auf den Suspendier- und Löseprozess untersucht. Abbildung 2 zeigt, dass durch verschiedene Wasserhärten von 5-25° eine leichte

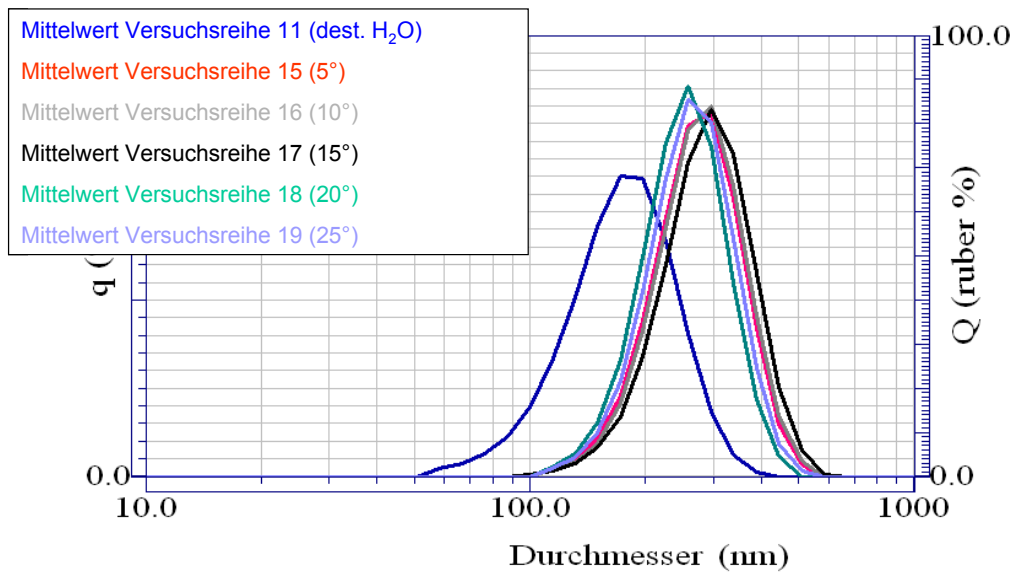


Abb. 2. Effekt unterschiedlicher Wasserhärten auf die Partikelgrößenverteilung des gebleichten Xylans. Probenvorbereitung: Einrühren des gebleichten Xylans in Wasser (~ 90 °C) mit dem Ultra Turrax für 5 min

Verschiebung zu höheren Partikelgrößen hervorgerufen wird. Der Effekt ist aber überschaubar und stellt das entwickelte Löseschema nicht grundsätzlich in Frage.

Entwickeltes Protokoll für die Sorptionsversuche von Xylan auf Zellstoff:

Basierend auf diesen Untersuchungen wurde für alle durchgeführten Arbeiten mit Xylan wie folgt vorgegangen: Wasser (entionisiert) wurde auf eine Temperatur > 90 und <100 °C erhitzt. Das Xylanpulver wurde zugeben und mit Ultra Turrax mit Drehzahl von ca. 9500 U/min eingerührt. Die Drehzahl wurde dann auf 13.500 U/min erhöht und die Probe für insgesamt 5 min suspendiert. Für die Sorptionsversuche wurden die Zellstoffe in Leitungswasser in der Bütte im Nasslabor dispergiert. Das Wasser in der Bütte wurde auf 40 °C temperiert, um eine Temperatur-induzierte Fällung des Xylans auszuschließen. Das Xylan wird in die Zellstoffsuspension eingebracht und noch für 5 min gerührt. Nach dem Portionieren der Suspension wurden die Messzylinder mit den Proben (Wasser, Zellstoff und Xylan) für Blattbildung und Mahlgradprüfung bis zur Verarbeitung in einen Trockenschrank bei 40 °C aufgehoben, um ein Abfallen der Temperatur und eine Änderung der Lösungseigenschaften bis zur Blattbildung und Mahlgradprüfung zu verhindern. Dieses Vorgehen ist aus Sicht der Praxis realistisch, da das Prozesswasser einer Papierfabrik ebenfalls höhere Temperaturen aufweist. Die Papierblattbildung erfolgte mit einem Rapid-Köthen Blattbildner, der von der Firma Ahlstrom Osnabrück mit einem Industrie-Papiermaschinensieb bespannt wurde.

1.3 Einsatz von Xylanen zur Steigerung der Festigkeiten von Papier

1.3.1 Vorversuche

Vorversuche ohne weitere Papieradditive

In ersten Versuchen wurde die Xylansorption mit allen vier Ausgangsstoffen untersucht. Später wurden die Versuche auf die Proben Arauco und Aracruz als Vertreter eines Laub- und Nadelholzzellstoffes konzentriert. In dem FNR-Vorgängerprojekt (Isolierung und Derivatisierung von Hemicellulosen aus Haferspelzen und anderen Einjahrespflanzen - Teilvorhaben 1: Isolierung und Charakterisierung von Hemicellulosen aus Einjahrespflanzen) hatte sich gezeigt, dass bei Versuchen ohne weitere Papieradditive eine kontinuierliche Festigkeitsanstieg bis zu einem Xylaneinsatz von ca. 9 % erfolgte. In diesen Versuchen waren die Zellstoffe aber nur einer sehr kurzen Mahlung von 2,5 min unterzogen worden. Im laufenden Projekt wurde von der Firma Ahlstrom ein Zielbereich für den Mahlgrad von 25-30° Schopper-Riegler für Nadelholz- und 30-35° Schopper-Riegler für Laubholzzellstoffe vorgegeben. Es wurden daher Sorptionsversuche durchgeführt, die auf diesen Mahlgradbereich ausgerichtet waren. Dabei wurden Xylanmengen von 2 % und 6 % bzw. auf Zellstoff eingesetzt, da höhere Einsatzmengen aus ökonomischer Sicht nicht vertretbar erscheinen.

Für den Zellstoff Arauco (Nadelholz) ergab sich durch die Zugabe von 2 % und 6 % Xylan ein Mahlgradanstieg, der mit zunehmender Mahldauer etwas ausgeprägter wurde. Der Tensile-Index stieg mit der Xylandosierung an, wobei der Anstieg für die höhere Xylandosierung, zumindest bei den unteren Mahlgraden, deutlicher ausfiel. Der Tear-Index fiel durch die Xylanzugabe ab, wobei dieser Effekt bei 2 % nur gering, bei 6 % aber sehr deutlich war. Die Porosität und das spezifische Volumen der Papiere wurde durch die Xylanzusätze gesteigert, wobei diese Effekte bei Zugabe von 2 % Xylan bereits sehr deutlich sind, während die weitere Erhöhung der Dosierung nur geringe zusätzliche Effekte zeigt. Für den Laubholzzellstoff Aracruz wurde ebenfalls ein Anstieg des Mahlgrades und des Tensile-Index durch die Xylanzugabe festgestellt. Bei diesem Zellstoff wurde zum Teil aber auch ein deutlicher Anstieg des Tear-Index beobachtet. Dieser trat bei 2 % Xylan über den gesamten Mahlgradbereich und bei 6 % Xylanzugabe für die niedrigen Mahlgrade auf. Das spezifische Volumen und das Porenvolumen wurden auch bei diesem Zellstoff durch die Xylanzugabe verbessert. Die Effekte waren bei geringen Mahlgraden deutlich ausgeprägter.

Vorversuche mit Epichlorhydrinharz

Die Versuche zum Einfluss von Temperatur und Siebträger wurden anschließend unter Einsatz eines kationischen Polyamidoamin-Epichlorhydrinharzes (Produkt: Giluton) untersucht. Die Einsatzmenge betrug immer 2 % Xylan, da dies im FNR-Vorgängerprojekt Voruntersuchungen als günstige Einsatzmenge festgelegt wurde. Die Untersuchungen wurden an einer praxisrelevanten Zellstoffmischung aus 2/3 Aracruz- und 1/3 Arauco-Zellstoff durchgeführt. Untersuchungen mit dem Industriesieb wurden bei Gilutonkonzentrationen bis zu einem Einsatz von 100 l/t Zellstoff durchgeführt. Diese hohen Konzentrationen hatten aber keinen zusätzlichen positiven Effekt und sind zudem aus praktischer Sicht nicht vertretbar. Für die weiteren Versuche wurde auf die hohe Konzentration verzichtet.

Die Untersuchungen wurden jeweils bei einer Mahldauer von 0 min und 40 min durchgeführt. Es zeigte sich wiederum, dass beim ungemahlten Zellstoff ein deutlicherer Einfluss des Xylans zu bemerken ist. Dementsprechend werden bei 0 min Mahldauer der Tensile- und Tear-Index beide deutlich erhöht. Nach 40 min Mahlung ist ein positiver Effekt des Xylans auf den Tensile-Index bei geringer Giluton-Einsatzmenge festzustellen. Der Tear-Index wird

durch das Xylan bei hoher Mahldauer geringfügig herabgesetzt. Der Burst-Index wird durch das Xylan leicht verbessert. Die Porosität konnte nur bei dem gemahlten Stoff gemessen werden. Hier ergibt sich ohne Giluton eine leichte Verbesserung, die aber in der Kombination beider Additive zumeist verloren geht. Die Opazität wird durch die Xylanzugabe geringfügig reduziert. Der Formationsindex wird durch das Xylan jeweils reduziert (= Verbesserung). Dieser Effekt ist bei hohen Giluton-Einsatzmengen stärker ausgeprägt.

Vergleich von Arabinoxylan aus Haferspelzen und Maisspindeln

Neben dem BMBF Projekt wurden am vTI in Kooperation mit der Universität Guadalajara grundlegende Arbeiten zur Sorption von verschiedenen Xylan auf Zellstoff durchgeführt. Dabei wurden Maisspindelxylane untersucht und Haferspelzenxylane als Referenz eingesetzt. Die Ergebnisse wurden im Journal „Holzforschung“ publiziert und vorab für die Projektpartner zugänglich gemacht und diskutiert (Ramirez, F.; Puls, J., Zuniga, V.; Saake, B. (2008): Sorption of corn cob and oat spelts arabinoxylan onto softwood kraft pulp, Holzforschung 62, 329-337).

Wesentliche Erkenntnisse aus dieser Arbeit waren, dass ein Einsatz des Xylans vor der Mahlung in dem untersuchten Bereich eher positiv für die Festigkeiten ist, während der Einsatz nach der Mahlung besser für die Formation der Papiere erschien. Der Einsatz vor der Mahlung erhöht zudem die Sorptionsraten des Xylans erheblich. Gleichzeitig zeigte sich aber, dass die Sorptionsrate nicht mit den physikalischen Änderungen korreliert.

Die Dosierung war in den o.g. Arbeiten höher als in dem BMBF-Projekt, das sich an den Erfordernissen der Praxis orientiert. Zudem wurden keine Additive zugesetzt. Die Ergebnisse wurden aber für den Aufbau der weiteren Versuche berücksichtigt.

Diese verschiedenen Vorversuche zeigten, dass die Wechselwirkung von Mahlgrad, Xylaneinsatzmenge und Additiveinsatzmenge sehr komplex ist und in konventionellen Versuchen nur schwer beurteilt werden kann. Die weiterführenden Untersuchungen wurden daher mit statistischen Versuchsplänen unter Nutzung der Software JMP von der Firma SAS durchgeführt, um zu allgemeingültigeren Aussagen zu gelangen. Dabei wurden die Einsatzmengen an Xylan und weiteren Additiven anhand der Vorversuche in einem praktisch vertretbaren Bereich eingeschränkt.

1.3.2 Wechselwirkung von Arabinoxylan und Epichlorhydrinharz sowie diverser weitere Einflussgrößen

Zu grundlegenden Untersuchung der wichtigsten Einflussgrößen wurde in Absprache und mit Unterstützung der Firma Ahlstrom ein statistischer Versuchsplan entwickelt und am vTI bearbeitet.

Als numerische Einflussgrößen wurden der Einsatz von Xylan (0-20 kg/t Zellstoff) und Giluton (0-32 l/t Zellstoff) sowie die Mahldauer in der Jokro-Mühle (0-40 min) untersucht. Zusätzlich wurden beim Xylan zwei kategorische Parameter berücksichtigt. Zum einen wurde ein ungebleichtes Rohxylan und ein gebleichtes Produkt eingesetzt. Zum anderen wurde die Dosierung vor und nach der Mahlung untersucht.

Als Effekte wurde eine umfassende Prüfung der Papiere durchgeführt. Dies beinhaltet, den Mahlgrad ($^{\circ}$ SR), die Blattdicken und spezifischen Volumina, verschiedene Festigkeitseigenschaften (Tear, Tensile, Burst), die optischen Eigenschaften (Opazität, LSK, Absorptionskoeffizient, Weißgrad), die Porosität (Gurley, Rauigkeit, Porosität). Für die im

Folgenden dargestellten Auswertungen werden nicht alle Messgrößen berücksichtigt, um eine übersichtliche Darstellung zu erreichen.

Tab. 14. Darstellung der im Modell berechneten Effekte und Wechselwirkungen, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % für die aufgeführten Prüfgrößen signifikant sind.

Modell Effekte & Wechselwirkungen	Prüfgröße					
	Tensile	Tear	Burst	Specific volume	Opacity	Formation
<u>X</u> ylan	√		√	√	√	√
<i>Bleaching</i>					√	
<i>Dosage</i>						√
<u>G</u> iluton	√	√	√	√	√	√
<u>J</u> okro	√	√	√	√	√	√
X * X	√		√		√	√
G * G					√	√
J * J	√	√	√	√	√	√
G * X	√					√
J * G	√	√	√		√	
J * X				√	√	√

In Tabelle 14 wird bereits deutlich, dass die wichtigsten Faktoren die Hauptkomponenten „Xylan, Giluton und Jokro-Mahlung“ sind. Während die Mahlung und das Giluton alle Prüfgrößen signifikant beeinflussen, ist beim Xylan kein signifikanter Einfluss auf den Tear-Index vorhanden. Die Bleiche hat lediglich einen signifikanten Einfluss auf die Opazität, aber nicht auf die Festigkeiten. Die Dosierung hat lediglich einen signifikanten Einfluss auf die Formation. Von den höheren Wechselwirkungen ist der quadratische Term der Jokro-Mahlung ebenfalls für alle Prüfgrößen statistisch signifikant.

Generell können mit Hilfe des Versuchsmodells nun verschiedene Zielbereiche angestrebt werden. In Abbildung 3 wird der „Prediction profiler“ unter Berücksichtigung der Zielgrößen Mahlgrad, Tensile, Tear, spezifisches Volumen, Opazität und Formationsindex dargestellt. Die Abbildung zeigt, wie die verschiedenen Faktoren (Xylan, Giluton, etc.) sich auf die Zielgrößen auswirken. Dabei muss beachtet werden, dass aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeit sich alle Grafiken verändern, wenn die Einstellung für einen Parameter geändert werden. In der Abbildung ist die Einstellung jedes Faktors durch den Schnittpunkt der gestrichelten roten Linien mit der X-Achse dargestellt. Hier werden die Funktionen: „Xylan, Dosierung, Bleiche, Giluton“ z.B. bei einer Mahldauer von 29,3 min dargestellt, während die Mahlgradkurve (Jokro) für die Parameter Xylan=20; Dosage=A, Bleiche=U, Giluton=32 aufgetragen ist. In der rechten Spalte wird die Zielvorgabe der einzelnen Effekte dargestellt. In diesem Fall wurde für den Mahlgrad ein SR im Bereich von 20-30 °SR, möglichst in der Nähe von 25 °SR vorgegeben. Tensile, Tear, spezifisches Volumen und Opazität sollen maximiert werden (steigende Desirability Funktion) und der Formations-Index soll minimiert werden (fallende Desirability Funktion). Für die Formation wurde in diesem Modell nur eine Wichtung von 50 % und für alle anderen Faktoren eine 100 %-ige Wichtung

angesetzt. Bei 100 %-iger Wichtung aller Faktoren konnte in diesem Fall keine Konvergenz der Modellrechnung erreicht werden.

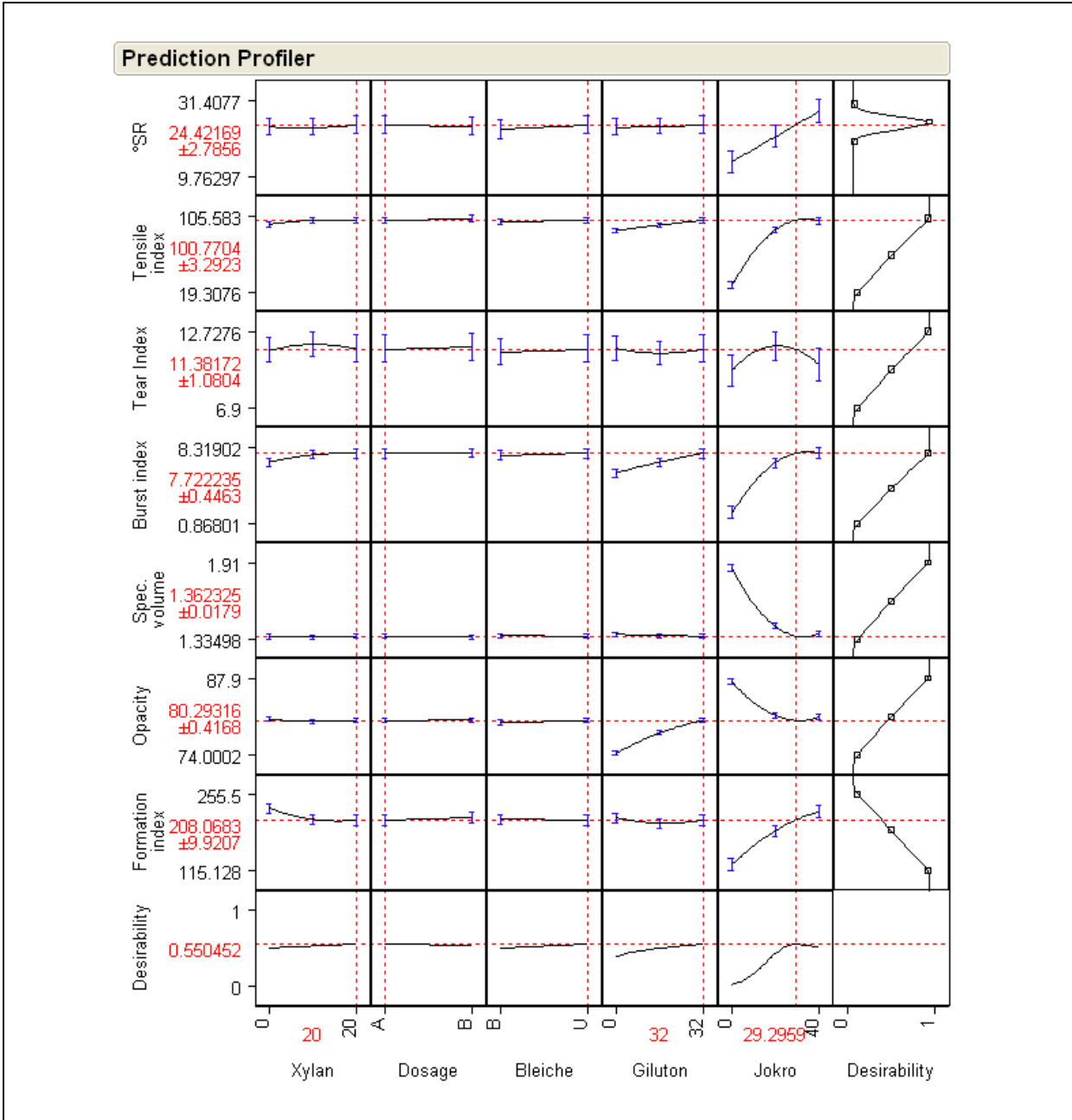


Abb. 3. Optimierung der Zielvorgaben für einen Zielmahlgrad im Mahlgradbereich 20-25-30 (Dosage: A=after, B=before; Bleiche: B=bleached, U=unbleached; Erläuterung der „Desirability Funktionen“ im Text)

Mit Hilfe des Modells wurden nun die Faktoreinstellungen berechnet, mit denen die Zielvorgaben weitestgehend erreicht werden. Die optimalen Faktoreinstellungen werden durch die Schnittpunkte der rote Linien mit der X-Achse dargestellt, während die

resultierenden Zielgrößen durch die Schnittpunkte der gestrichelten roten Linien mit den Y-Achsen abgelesen werden können.

Der Mahlgrad hat auf die Eigenschaften der Papiere immer einen besonders großen Einfluss. Die Festigkeiten steigen mit der Mahlung zuerst an und durchlaufen dann, zumindest für den Tear, ein Optimum. Die Opazität, das spezifische Volumen und die Formation werden dagegen durch die Mahlung negativ beeinflusst. Um den hier in der Modellrechnung vorgegebenen Mahlgrad zu erreichen, muss aber eine intensive Mahlung durchgeführt werden. Der Einfluss des Xylans durchläuft für den Tear ein Optimum und ist für alle anderen Prüfgrößen positiv, d.h. der Trend entspricht jeweils der Vorgabe der Desirability Funktion.

Die absoluten Änderungen sind aber verglichen mit dem Einfluss der Mahlung relativ gering. Die Frage der Dosierung (vor oder nach Mahlung) ist nur von geringer Bedeutung. Für die Festigkeiten scheint die Dosierung vor der Mahlung (B) evtl. günstiger. Dieser Unterschied ist anhand der Grafik zu vermuten, kann aber im Modell nicht statistisch abgesichert werden. Für die Formation ist eine Dosierung nach der Mahlung (A) zu bevorzugen.

Die ungebleichten Xylane scheinen geringfügig besser abzuschneiden als die gebleichten Proben. Dies weist auf eine positive Wirkung der hydrophoben Ligninreste hin. Auch hier ist aber eine statistische Absicherung lediglich für eine Prüfgröße, in diesem Fall die Opazität, möglich.

Ansonsten wird unter den gewählten Vorgaben jeweils eine hohe Giluton- und Xylandosierung als optimal errechnet. Aus Sicht der Zielgrößen wäre also eine für beide Additive eine höherer Dosierung wünschenswert. Aus ökonomischer Sicht ist dies aber nicht realisierbar.

Unter den hier vorgegebenen Bedingungen zu den Zielfaktoren hat das Xylan einen positiven Einfluss auf den Tensile- und Burst-Index und auf die Formation der Blätter.

Zum Vergleich wird in Abbildung 4 dargestellt, welche optimalen Parameter errechnet werden, wenn für den Mahlgrad kein Zielbereich mehr vorgegeben wird (desirability wurde = 0 % gesetzt, das wird in der Grafik als senkrechte Linie dargestellt). Unter diesen Umständen konnte die Modellrechnung konvergieren, wenn alle anderen Faktoren, auch die Formation, mit 100 % gewichtet wurden (Abb. 4). Als optimaler Parameter wird nun eine kurze Mahlung von 11,4 min berechnet. Giluton soll nach wie vor mit der höchsten Dosierung eingesetzt werden, während das Xylan mit ca. 15,5 kg/t dosiert wird. In diesem Fall ist die Dosierung vor der Mahlung (B) günstiger, wobei nach wie vor ein ungebleichtes Produkt geringfügig besser ist.

Unter den Bedingungen der geringeren Mahlung sind die Einflüsse des Xylans generell positiv. Auch beim Tear-Index (Achtung: Xylaneinfluss auf Tear nicht signifikant) wird noch kein Optimum durchlaufen und die Verbesserung der Formation (sinkender Formations-Index) ist in diesem Bereich deutlicher ausgeprägt. Die positiven Eigenschaften erreichen durchweg bei 15,5 kg/t Xylaneinsatz ein Plateau, so dass eine weitere Steigerung des Xylaneinsatzes keine zusätzliche Verbesserung bewirkt.

Die Vorteile des statistischen Versuchsplanes sind darin zu sehen, dass man die Daten nun gezielt für unterschiedliche Fragestellungen und Zielvorgaben heranziehen kann. Dies ermöglicht es, das Datenmaterial auch auf neue Fragestellungen hin zu verwenden.

Die hier vorgestellten zwei Auswertungsbeispiele dokumentieren aber einen wesentlichen Effekt, der sich bereits in den Vorversuchen angedeutet hatte. Die Wirkung des Xylans ist bei geringen Mahlgraden stärker ausgeprägt. Zusätzlich hat die Mahlung einen sehr starken Effekt auf die Festigkeiten. Bei Anwendungen, bei denen ein höherer Mahlgrad erforderlich oder auch akzeptabel ist, wird daher der Vorteil der Xylandosierung relativ geringer ausfallen.

Bei Anwendungen, die einen niedrigen Mahlgrad, eine hohe Steifigkeit der Einzelfasern und hohes spezifisches Volumen erfordern, ist der Xylaneinsatz dagegen viel attraktiver.

Dies weist darauf hin, dass der direkte Einfluss des Xylans auf die physikalischen Eigenschaften des Papiers insbesondere für den Tissue-Sektor zum Tragen kommen kann.

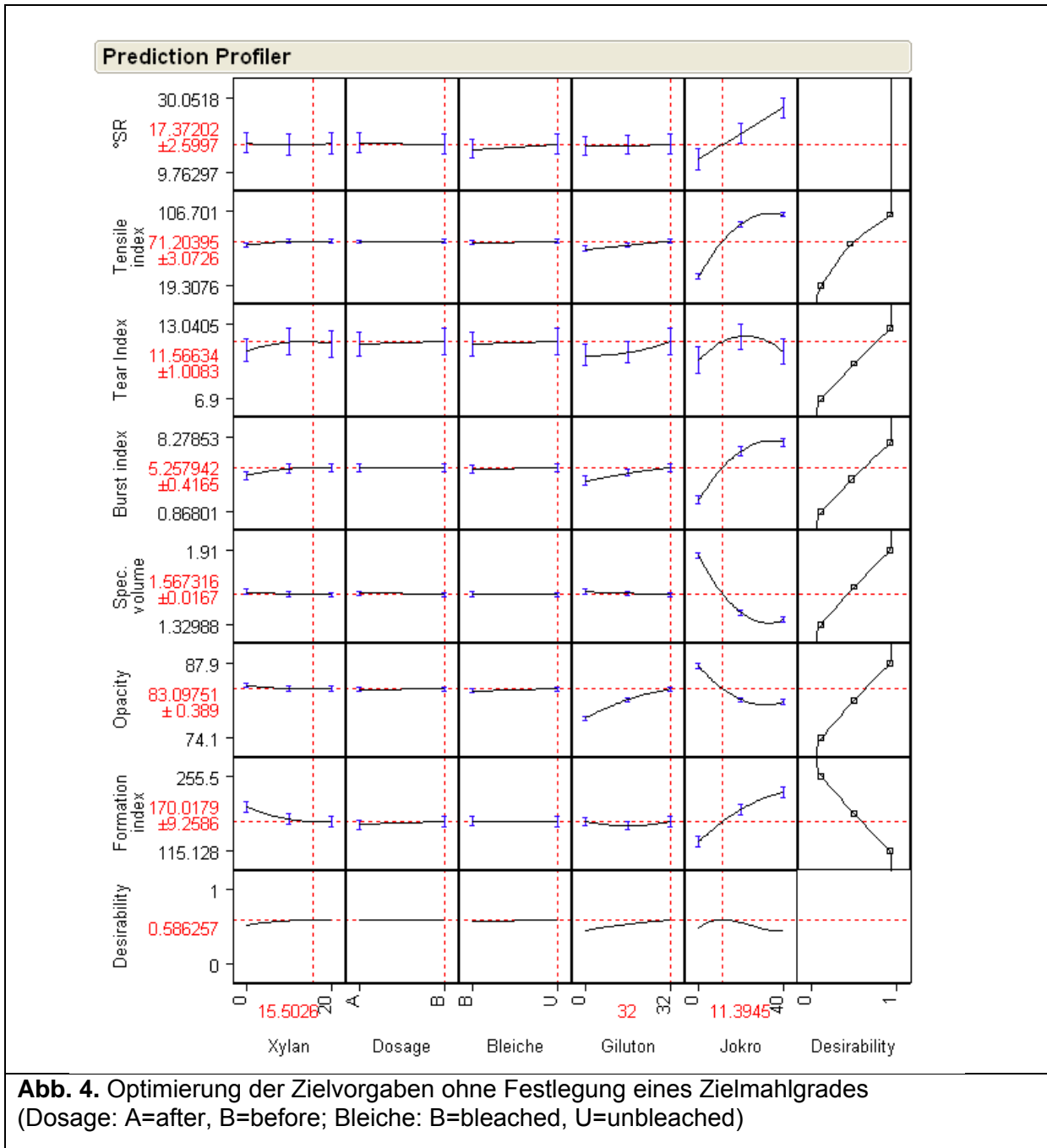


Abb. 4. Optimierung der Zielvorgaben ohne Festlegung eines Zielmahlgrades (Dosage: A=after, B=before; Bleiche: B=bleached, U=unbleached)

Zum Vergleich wird in Abbildung 4 dargestellt, welche optimalen Parameter errechnet werden, wenn für den Mahlgrad kein Zielbereich mehr vorgegeben wird (desirability wurde = 0 % gesetzt; das wird in der Grafik als senkrechte Linie dargestellt). Unter diesen Umständen konnte die Modellrechnung konvergieren, wenn alle anderen Faktoren, auch die Formation,

mit 100 % gewichtet wurden (Abb. 4). Als optimaler Parameter wird nun eine kurze Mahlung von 11,4 min berechnet. Giluton soll nach wie vor mit der höchsten Dosierung eingesetzt werden, während das Xylan mit ca. 15,5 kg/t dosiert wird. In diesem Fall ist die Dosierung vor der Mahlung (B) günstiger, wobei nach wie vor ein ungebleichtes Produkt geringfügig besser ist.

Unter den Bedingungen der geringeren Mahlung sind die Einflüsse des Xylans generell positiv. Auch beim Tear-Index (Achtung: Xylaneinfluss auf Tear nicht signifikant) wird noch kein Optimum durchlaufen und die Verbesserung der Formation (sinkender Formations-Index) ist in diesem Bereich deutlicher ausgeprägt. Die positiven Eigenschaften erreichen durchweg bei 15,5 kg/t Xylaneinsatz ein Plateau, so dass eine weitere Steigerung des Xylaneinsatzes keine zusätzliche Verbesserung bewirkt.

Die Vorteile des statistischen Versuchsplanes sind darin zu sehen, dass man die Daten nun gezielt für unterschiedliche Fragestellungen und Zielvorgaben heranziehen kann. Dies ermöglicht es das Datenmaterial auch auf neue Fragestellungen hin zu verwenden.

Die hier vorgestellten zwei Auswertungsbeispiele dokumentieren aber einen wesentlichen Effekt, der sich bereits in den Vorversuchen angedeutet hatte. Die Wirkung des Xylans ist bei geringen Mahlgraden stärker ausgeprägt. Zusätzlich hat die Mahlung einen sehr starken Effekt auf die Festigkeiten. Bei Anwendungen, bei denen ein höherer Mahlgrad erforderlich oder auch akzeptabel ist, wird daher der Vorteil der Xylandosierung relativ geringer ausfallen. Bei Anwendungen, die einen niedrigen Mahlgrad, eine hohe Steifigkeit der Einzelfasern und hohes spezifisches Volumen erfordern, ist der Xylaneinsatz dagegen viel attraktiver.

1.3.3 Einfluss verschiedener Faserstoffe auf die Wirkung des Arabinoxylan

Um zu prüfen, ob der in Kap. 1.3.2 anhand des statistischen Versuchsplanes beschriebene Zusammenhang für verschiedenen Rohstofftypen gültig ist wurden die Untersuchungen auf vier grundlegend unterschiedliche Zellstofftypen übertragen: ¹

- | | | |
|--------------------------|--|-------------------|
| • Nadelholz-Kraft (SWK) | Monterrey-Kiefer (<i>P. radiata</i>) | Arauco |
| • Laubholz-Kraft (HWK) | Eukalyptus (~ <i>E. grandis</i>) | Aracruz |
| • Nadelholz-Sulfit (SWS) | Fichte | SCA/Mannheim |
| • Laubholz-Sulfit (HWS) | Buche | M-Real/Stockstadt |

Für alle vier Zellstoffe wurden nun zwei Xylanverwendungen, unter Berücksichtigung der zuvor erhaltenen Optimierungsergebnisse, bei verschiedenen Mahlgraden geprüft.

- Einsatz von Arabinoxylan (AX) ohne weiteres Additiv im Vergleich zu Zellstoff ohne Zusätze (ungebleichtes AX, Dosierung nach der Mahlung, 60 kg/t Einsatz bzgl. auf Zellstoff)
- Einsatz von Arabinoxylan und dem Epichlorhydrinharz Giluton (ER&AX) im Vergleich zum Zellstoff mit Giluton (ER).
(16 l/t Giluton und 20 kg/t AX; erst Dosierung des ER zum Zellstoffsuspension, dann Zugabe der AX Suspension)

¹ Die Abkürzungen sind jeweils aus dem Englischen abgeleitet, da sie bereits in den Grafiken enthalten waren, die für internationale Präsentationen erstellt wurden. Dabei gibt es folgende Abweichungen zu den deutschen Namen: SW = softwood (Nadelholz); HW = hardwood (Laubholz); ER = epichlorhydrin resin (hier Giluton); Kraft-Zellstoff und Sulfat-Zellstoff sind Synonyme für den gleichen Prozess.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in Tear-Tensile-Plots dargestellt, bei denen man gleichzeitig die Veränderung statischer und dynamischer Festigkeiten erkennen kann (Abb. 5).

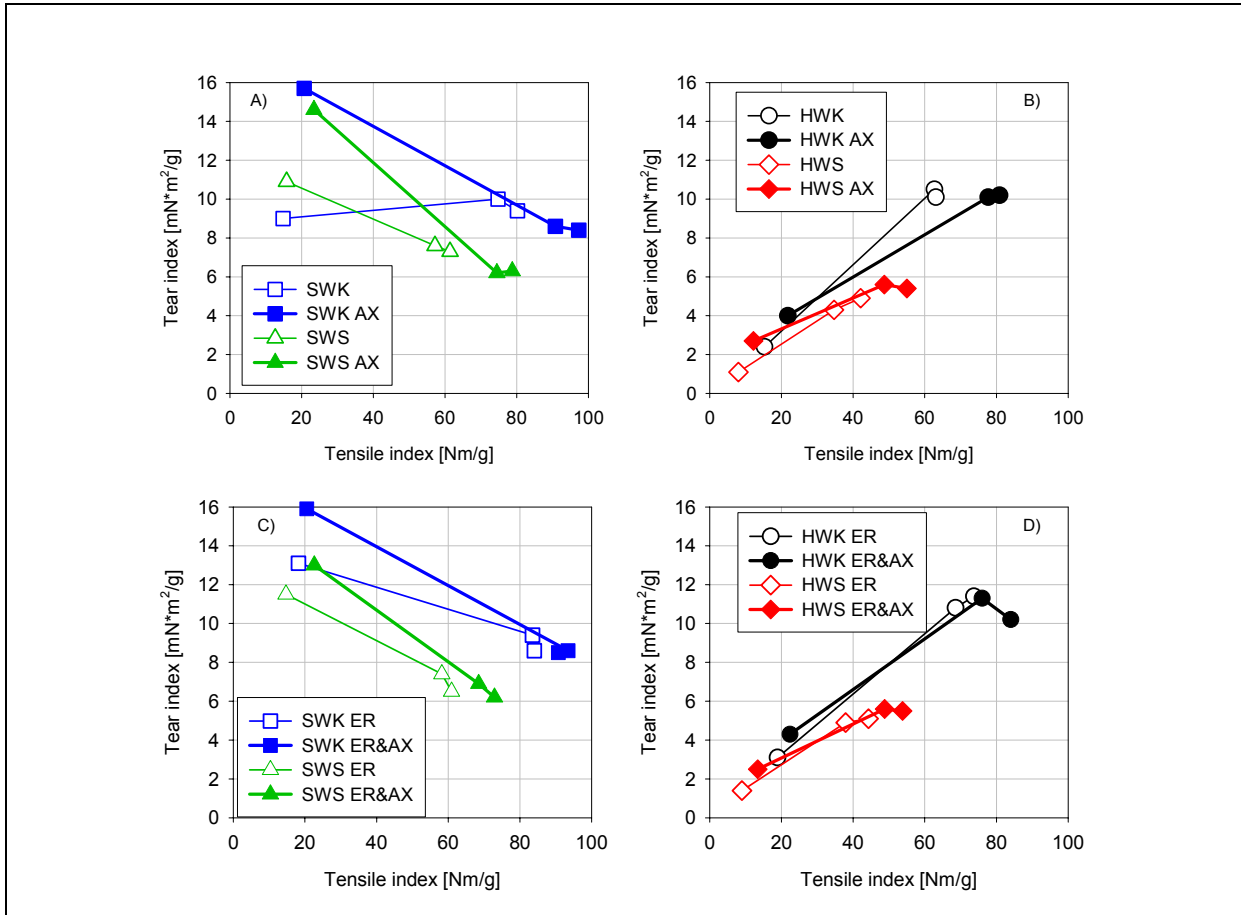


Abb. 5. Einfluss von 60 kg/t Arabinosylan (AX) sowie 16 l/t Giluton und 20 kg/t Arabinosylan (ER+AX) auf Laubholz (HW) und Nadelholz (SW) Sulfite (S) und Kraft (K) Zellstoffe
A: Nadelholzzellstoffe mit und ohne 60 kg/t AX
B: Laubholzzellstoffe mit und ohne 60 kg/t AX
C: Nadelholzzellstoffe mit 16 l/t Giluton (ER) sowie mit Giluton und 20 kg/t AX
D: Laubholzzellstoffe und Giluton (ER) mit und ohne 20 kg/t AX

Es wurde deutlich, dass die Änderungen der Tear-Tensile-Plots für Nadelholz-Zellstoffe deutlicher ausgeprägt waren als für die Laubholz-Zellstoffe. Dies gilt sowohl für den reinen Einsatz von AX (vergleiche Abb. 5a und Abb. 5b) als auch für den Einsatz von Giluton (ER) mit und ohne AX. Die ungemahlene Zellstoffe sind in diesen Abbildungen jeweils auf der linken Seite der Abbildungen aufgeführt und sind durch die ohne Mahlung noch niedrigen Tensile-Werte gekennzeichnet. Bei dem Vergleich der Zellstoffe in Abb. 5 muss aber berücksichtigt werden, dass die Laubholzzellstoffe (Abb. 5 B, D) in ungemahlene Zustand noch sehr geringe Festigkeiten aufweisen, so dass die relativen Änderungen durch die Skalierung nicht zur Geltung kommen.

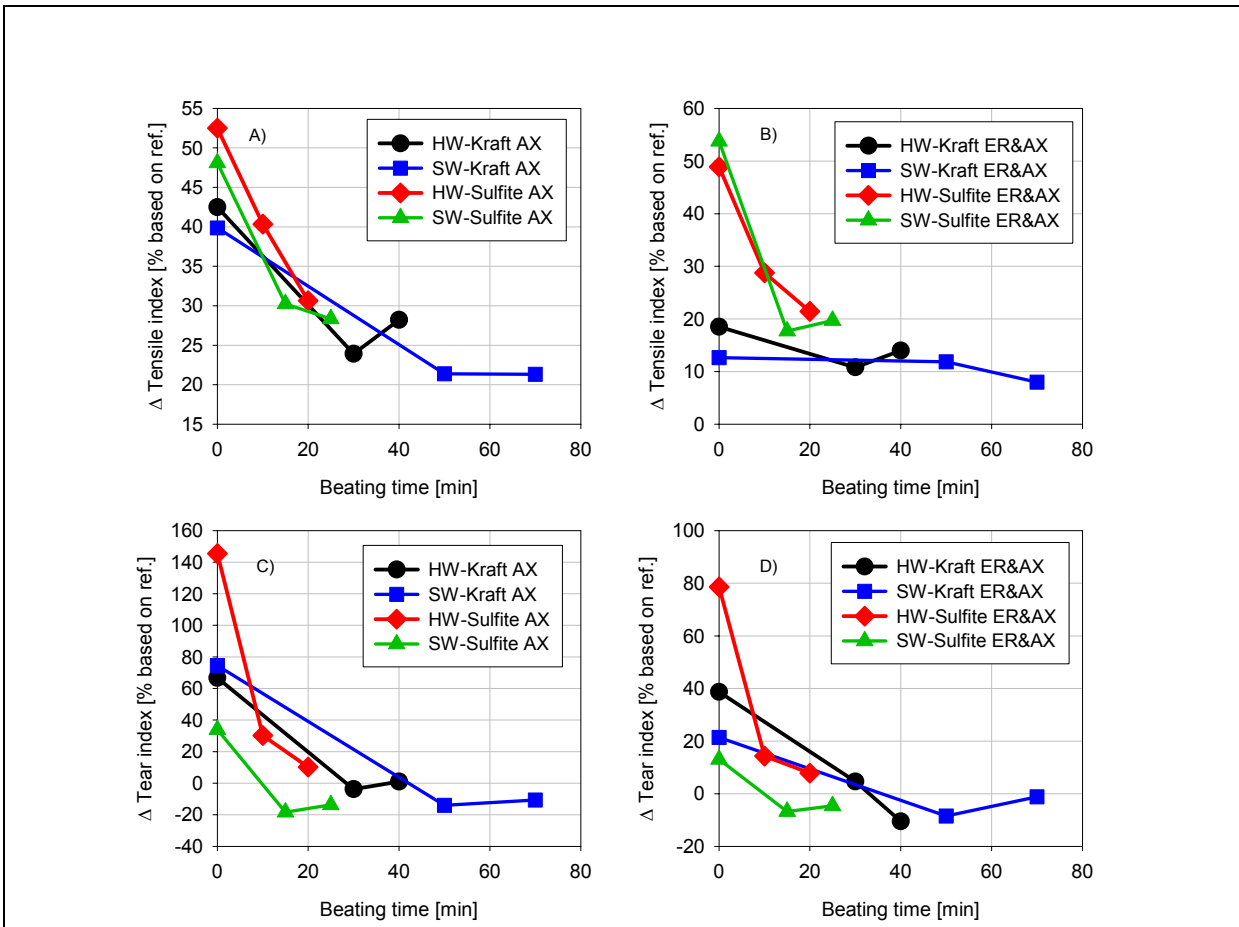


Abb. 6. Relative Änderung des Tensile-Indexes (A, B) und des Tear-Indexes (C,D) über die Mahldauer im Vergleich zum jeweiligen Blindwert für die vier Zellstoffe
 A: Tensile-Änderung nach Zugabe von 60 kg/t (AX) im Vergleich zum Zellstoffblindwert
 B: Tensile-Änderung nach Zugabe 16 l/t Giluton und 20 kg/t AX (ER & AX) im Vergleich zum Blindwert mit 16 l/t Giluton
 C: Tear-Änderung nach Zugabe von 60 kg/t (AX) im Vergleich zum Zellstoffblindwert
 D: Tear-Änderung nach Zugabe 16 l/t Giluton und 20 kg/t AX (ER & AX) im Vergleich zum Blindwert mit 16 l/t Giluton

Daher wurden die Daten zusätzlich als relative Veränderung der Tear- und Tensile-Werte im Vergleich zum jeweiligen Blindwert dargestellt (Abb. 6). Bei reinem Einsatz von AX ergibt sich bei geringen Mahlgraden eine Steigerung des Tensile von ~40-52 % (Abb. 6A). Im Verlauf der Mahlung wird dieser positive Effekt verringert, und die Steigerung beträgt nur noch 20-25 % im Vergleich zur Referenz. Gleichzeitig ergibt für den Tear-Index bei geringen Mahlgraden eine Steigerung von ~40-140 %. Dieser Effekt wird aber durch die Mahlung reduziert, und bei höheren Mahlgraden kann durch das AX sogar eine leichte Verringerung des Tear-Index um ~-20 % erfolgen. Für die Versuche mit AX und Giluton ergibt sich ein komplexeres Bild. Hier wird durch den Einsatz von ER&AX im Vergleich zum reinen Einsatz von ER ebenfalls eine Steigerung des Tensile-Index erreicht. Für die Sulfite-Zellstoffe beträgt dieser Effekt bei geringen Mahlgraden ~+50-55 %. Er wird im Verlauf der Mahlung auf ~+20-25 % reduziert. Für die Kraft-Zellstoffe ist der positive Effekt auf den Tensile geringer und beträgt, nahezu unabhängig von der Mahlung, ~+10-20 %. Die Entwicklung des Tear-Index ist beim Einsatz von ER & AX ebenfalls dadurch gekennzeichnet, dass sich deutliche Steigerungen bei

geringen Mahlgraden zeigen (~+20-80 %), die im Verlaufe der Mahlung reduziert werden und sogar eine geringe Verringerung des Tear um +/-10 % bewirken können.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- *Der Einsatz von AX mit oder ohne ER ist bei geringem Mahlgrad effektiver*
- *Der Einsatz von AX bei geringem Mahlgrad ist für Nadelholz-Zellstoffe effektiver als für Laubholz-Zellstoffe*
- *Der Einsatz von AX in Kombination mit ER ist bei Sulfit-Zellstoffen effektiver als bei Kraft-Zellstoffen*

Die absoluten Steigerungen der Festigkeiten durch den AX-Einsatz in dem statistischen Versuchsplan aus Kap. 1.3.2 sind mit diesen Versuchen im Einklang, wenn man berücksichtigt, dass dort eine Mischung von Kraft-Zellstoffen bei höheren Mahlgraden eingesetzt wurde. Es konnten leichte Steigerungen der Tensile- und Burst-Indexes sowie eine Verbesserung der Formation erreicht werden, wobei der Tear-Index praktisch unverändert blieb. Die Vorversuche, die dem Projekt zugrunde liegen (FNR-Vorgängerprojekt), konnten ebenfalls durch diese Untersuchungen bestätigt werden. Damals wurden erhebliche Steigerungen von Tensile- und Tear-Indices festgestellt, wobei Nadelholz-Sulfitzellstoff bei geringem Mahlgrad eingesetzt wurde. Das ist aus heutiger Sicht der Untersuchungen der Fall, in dem das AX die größte Wirkung zeigt.

Die praktische Schlussfolgerung aus Kap. 1.3.2 wird ebenfalls durch diese Ergebnisse untermauert: Der Einsatz von Arabinoxylan zur Festigkeitssteigerung ist demnach eher für Produkte interessant, die nur einen geringen Mahlgraden aufweisen, wie es im Tissue-Bereich der Fall ist.

1.3.4 Statistischer Versuchsplan zum Einsatz von Arabinoxylan und kationisiertem Arabinoxylan bei geringen Mahlgraden („Tissue-Bedingungen“)

Um den Einsatz von Xylanen für den Tissue-Bereich zu simulieren, wurde ein statistischer Versuchsplan mit 18 Versuchen durchgeführt (Tab. 15). Als Rohstoff wurde der Laubholz-Kraft-Zellstoff Aracruz eingesetzt. Dies stellt aufgrund der zuvor gemachten Beobachtungen den ungünstigsten Fall für den Einsatz der Xylane dar. Es sollte unter diesen Bedingungen vermieden werden, das Potential der Xylane für reale Einsatzbedingungen zu überschätzen. In diesem Versuchsplan wurde das ungebleichte AX sowie eine kationisierte Probe kAX eingesetzt. Das kationisierte Xylan wurde durch DWC durch Aufsprühen von Glycidyltrimethylammoniumchlorid und eine nachfolgende thermische Behandlung erzeugt. Durch Elementaranalyse konnte an dieser Probe ein Stickstoffgehalt von 0,89 % nachgewiesen werden. Dieser Stickstoff muss aber nicht vollständig kovalent gebunden sein. In jedem Fall ist der Funktionalisierungsgrad der Probe sehr gering, was den Verhältnissen bei kommerziellen kationischen Stärkeprodukten entspricht.

Bei den Untersuchungen wurden neben den bislang verwendeten Festigkeitsgrößen zusätzlich die Nassfestigkeit (wet tensile) bestimmt. Die Formation wurde nicht ermittelt, da diese Prüfgröße in diesem Fall wenig Relevanz besitzt. Für die Testgrößen wurden jeweils die statistisch signifikanten Wechselwirkungen ermittelt und die Daten in einem Vorhersagemodell zusammengefasst (Abb. 7). Dabei stellte sich heraus, dass zwischen den beiden Xylanen AX und kAX für diesen Einsatz keinerlei signifikante Unterschiede bestehen. Daher

ist in der Darstellung (Abb. 7) die Unterscheidung der Xylane nicht als Einflussgröße aufgeführt. Die Xylane weisen aber nur für den in diesem Abschnitt beschriebenen Einsatz keine Unterschiede auf. In den nachfolgenden Kapiteln werden noch Beispiele gezeigt, die einen deutlichen positiven Effekt der Kationisierung auf die Eigenschaften belegen.

Tab. 15. Bedingungen des Versuchsplans zum Einsatz von Arabinoxylan (AX) und kationisiertem Arabinoxylan (kAX) bei geringen Mahlgraden auf Laubholz-Kraft-Zellstoff (Aracruz)

Nr.	Xylan (%)	Giluton (l/t)	Jokro (min)	Xylan type
1	2,5	32	0	kAX
2	0	0	0	AX
3	5	32	10	AX
4	0	16	10	kAX
5	2,5	16	5	AX
6	5	16	0	AX
7	5	0	5	kAX
8	2,5	0	10	AX
9	5	24	2,5	kAX
10	0	24	2,5	kAX
11	5	16	2,5	AX
12	0	32	2,5	AX
13	2,5	32	5	AX
14	5	24	0	kAX
15	2,5	16	5	AX
16	2,5	16	5	kAX
17	2,5	16	5	AX
18	2,5	16	5	kAX

Die Optimierungsrechnung für das Modell ergibt die beste Wirkung auf die Festigkeitseigenschaften bei maximalem Xylan (5 %) und Gilutoneinsatz (32 l/t) sowie einer Mahldauer von 6,9 min (Abb. 7). Dabei ist der Einfluss des Xylans auf Tensile-, Tear- und Burst-Indices dem Giluton absolut gleichwertig. Lediglich die Nassfestigkeit wird durch das Xylan nicht positiv beeinflusst. Dies ist aber nicht verwunderlich, da das Xylan sehr hydrophil ist, während das Giluton explizit als Nassfestmittel Verwendung findet.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- *Bei niedrigen Mahlgraden kann der Einsatz von Xylan (AX oder kAX) in Wechselwirkung mit Giluton alle Festigkeiten um mindestens 30 % steigern. Dies gilt für den ungünstigsten Fall: Laubholz-Kraft-Zellstoff*
- *In Wechselwirkung mit Giluton und bei kurzer Mahldauer hat die Kationisierung keinen zusätzlichen positiven Effekt auf die Festigkeiten*

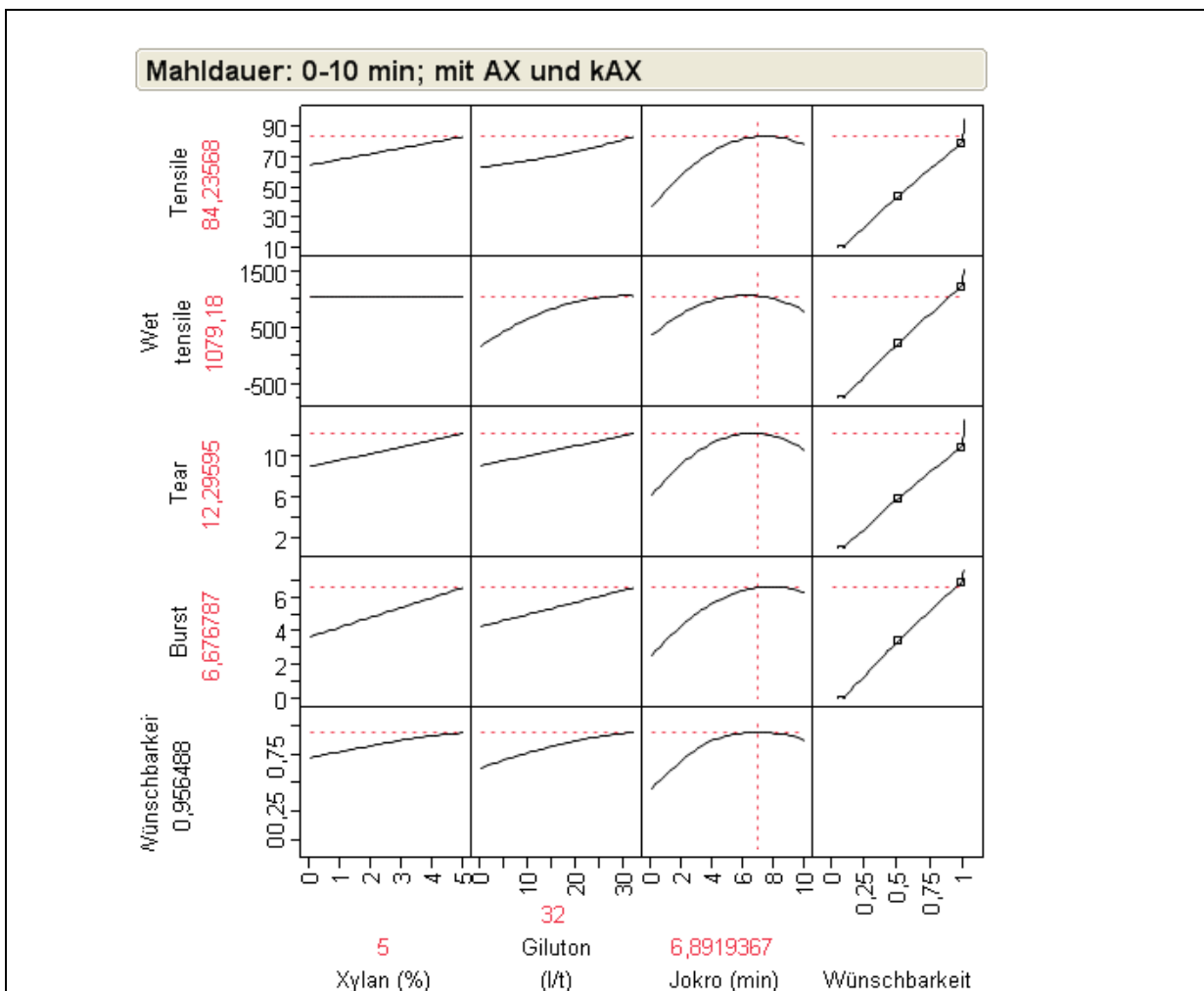


Abb. 7. Optimierung des statistischen Versuchsplanes zum Einsatz von Arabinoxylan und kationisiertem Xylan in Wechselwirkung mit Giluton bei niedrigen Mahlgraden. Berechnetes Optimum: 50 kg/t AX, 32 l/t Giluton, 6,89 min Mahldauer

1.3.5 Einfluss von kationisiertem Xylan und Epichlorhydrinharz auf die Papierfestigkeiten bei höheren Mahlgraden

Der Einfluss der kationisierten Probe kAX wurde auch bei höheren Mahlgraden an Laubholz- und Nadelholz-Kraft-Zellstoff untersucht (Abb. 8). Dabei wurde jeweils 20 kg/t kAX bzgl. auf Zellstoff eingesetzt. Als Referenz wurde zum einen der reine Zellstoff, zum anderen der Zellstoff mit Zusatz von 16 l/t Giluton und 20 kg/t unmodifiziertem Xylan AX untersucht. Im Detail lässt sich erkennen, dass bei beiden Zellstoffen ein deutlicher Anstieg des Tensile-Index erreicht wird (Abb. 8 A, B) (ebenso für den Burst-Index, Daten nicht gezeigt). Der Tear-Index wird für den Nadelholz-Zellstoff mit der Mahlung etwas gegenüber der Referenz reduziert. Für den Laubholz-Zellstoff nimmt er aber mit der Mahlung zu (Abb. 8 C, D). Die Opazität wird durch die Zusätze verbessert (Abb. 8 E, F), und auch die Formation wird durch das kAX positiv beeinflusst (Daten nicht gezeigt).

Generell zeigen die Untersuchungen, dass die Wirkung von 20 kg/t kAX praktisch identisch zu der Wirkung des Epichlorhydrinharzes Giluton (16 l/t) in Verbindung mit dem

unmodifizierten Xylan (20 kg/t) ist. Dies ist sehr positiv zu beurteilen, da sich so eine Reduzierung der erforderlichen Gesamteinsatzmenge ergibt und evtl. eine Substitution des synthetischen Additivs ermöglicht wird.

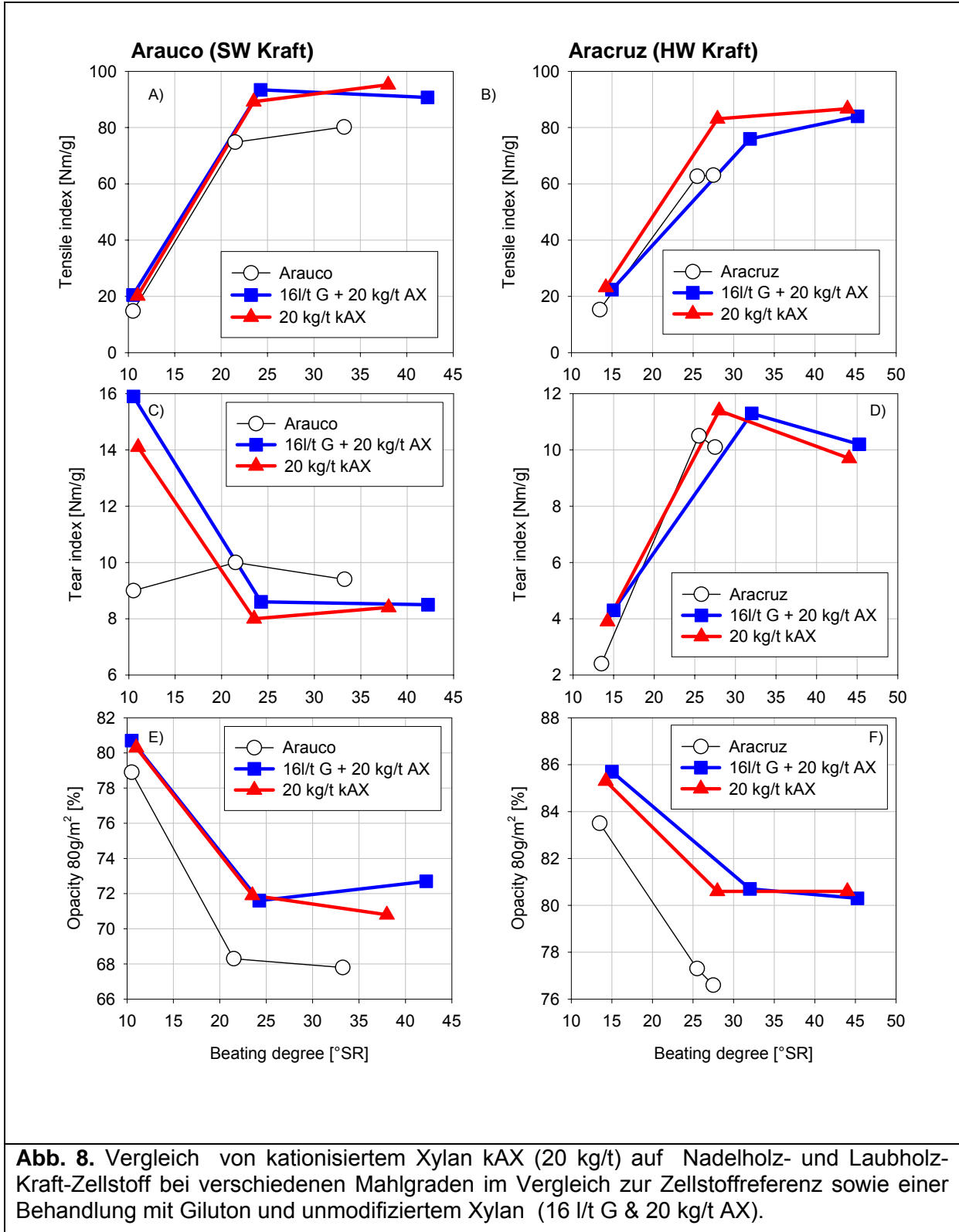


Abb. 8. Vergleich von kationisiertem Xylan kAX (20 kg/t) auf Nadelholz- und Laubholz-Kraft-Zellstoff bei verschiedenen Mahlgraden im Vergleich zur Zellstoffreferenz sowie einer Behandlung mit Giluton und unmodifiziertem Xylan (16 l/t G & 20 kg/t AX).

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- *Durch die Kationisierung ist das Xylan kAX über einen weiteren Mahlgradbereich wirksam*
- *Während bei geringen Mahlgraden kAX und AX ähnlich wirksam sind ist kAX bei den hohen Mahlgraden überlegen.*
- *Das kAX kann unter diesen Bedingungen bezüglich der Trockenfestigkeiten die Wirkung des Giluton ersetzen*

1.4 Einsatz von Xylan zur Verbesserung der TiO₂-Retention in Papier

Die Verbesserung der TiO₂-Fixierung war neben der Festigkeitssteigerung eine wesentliche Aufgabe im Projekt. Dies ist dadurch begründet, dass TiO₂ ein recht teures Additiv ist und für Spezialanwendungen, z.B. im Bereich der Dekorpapiere, bis zu 25 % TiO₂ eingesetzt werden. Im Projekt wurde der Einfluss von Arabinoxylan und kationisiertem Arabinoxylan auf die Fixierung untersucht.

1.4.1 Einsatz von Arabinoxylan zur Fixierung von TiO₂

Die Versuche zur Fixierung von TiO₂ in Prüfpapieren wurden zuerst in Kombination von AX mit drei verschiedenen kationischen Polymeren begonnen:

Catofast VFH, Catofast PR 8212, Catofast SF

Die ersten Versuche zeigten einen leichten Vorteil für das Produkt Catofast SF, aber generell noch keine zufriedenstellenden Retentionsraten. Es wurden Änderungen in der Vorgehensweise entwickelt, die dann als Grundlage für die weiteren Untersuchungen dienten. Dabei wurde nur noch das Produkt Catofast SF in Kombination mit AX und TiO₂ getestet. Bei der entwickelten Verfahrensweise wurde der Faserstoff in der Bütte dispergiert. Das Arabinoxylan wurde parallel gemeinsam mit dem TiO₂ dispergiert. In dieser Suspension wurde eine 20 %-ige TiO₂ TiO₂-Konzentration erzeugt. Zusätzlich wurde als kategorischer Faktor in der AX-TiO₂ Suspension mit und ohne pH-Wert Regulierung gearbeitet. Bei der Regulierung wurde der pH mit H₂SO₄ auf pH 6 eingestellt, um so eine Vorfällung des TiO₂ auf das Xylan zu induzieren. Die Reihenfolge der Dosierung wurde so gewählt, dass erst das kationische Produkt Catofast SF zu der Faserstoffsuspension in die Bütte gegeben wurde. Danach wurde die AX-TiO₂ Suspension zugegeben.

Es wurde in einem statistischen Versuchsplan mit 19 Versuchen wie folgt durchgeführt:

Zellstoff:	(Mischung 2/3 Aracruz – 1/3 Arauco) auf °SR 30 gemahlen
Catofast SF:	0,25 und 0,5 % bzg. auf TiO ₂
TiO₂:	Einsatz 25 % bzg. auf Faserstoff
Xylan:	0 %, 5 %, und 10 % AX bzg. auf TiO ₂ d.h. Xylaneinsatz bzg. auf Faserstoff: 0 %, 1,25 %, 2,5 %
pH:	Versuche ohne Einstellung des pH (ungeregelt) oder mit Einstellung des pH auf 6

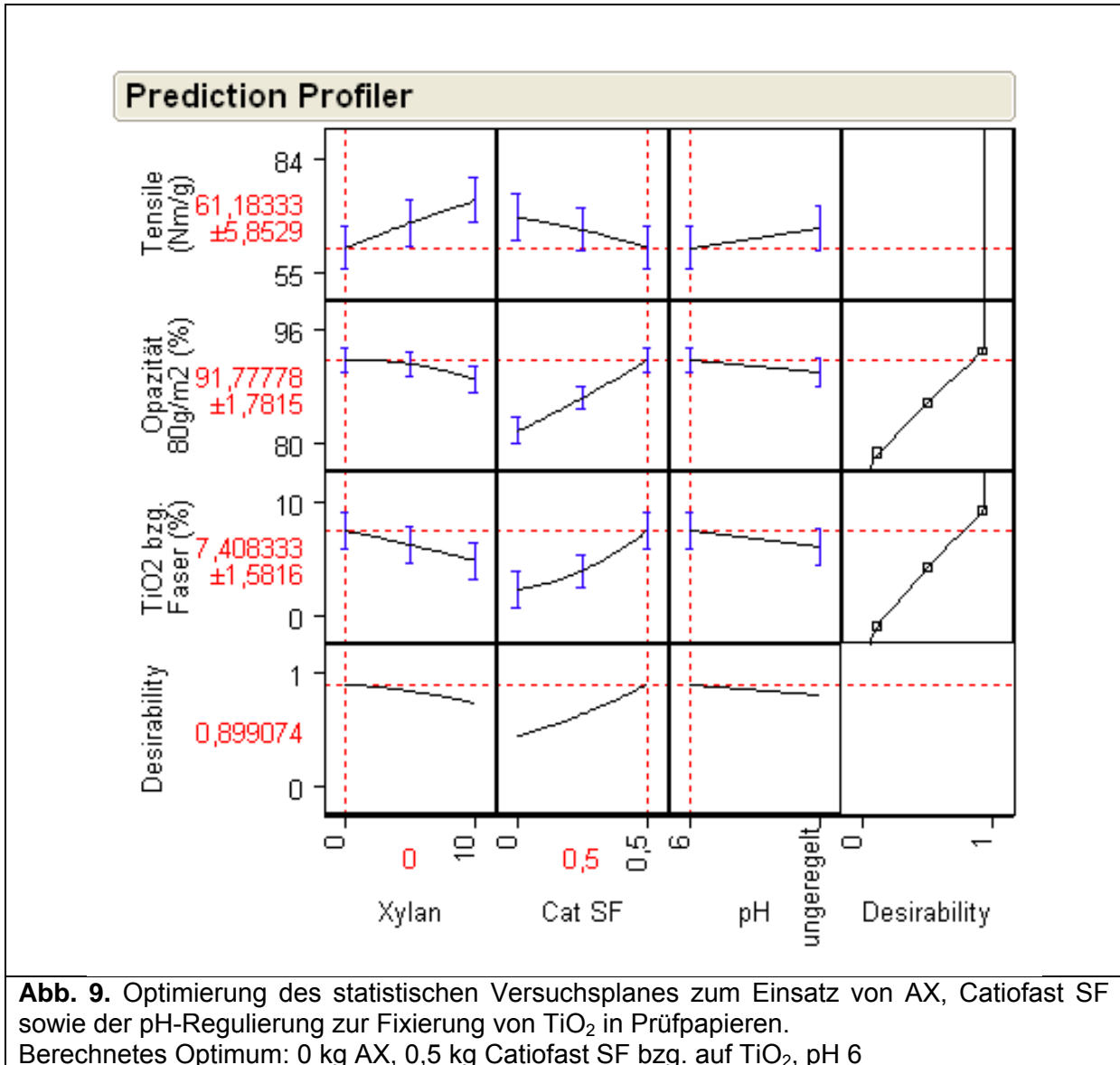


Abb. 9. Optimierung des statistischen Versuchsplanes zum Einsatz von AX, Catiofast SF sowie der pH-Regulierung zur Fixierung von TiO₂ in Prüfpapieren. Berechnetes Optimum: 0 kg AX, 0,5 kg Catiofast SF bzg. auf TiO₂, pH 6

Die Ergebnisse des Versuchsplans sind in Abb. 9 dargestellt. Dabei sind die optimalen Bedingungen der Faktoren durch die gestrichelten roten Linien gekennzeichnet. Die wichtigsten Eigenschaften der Prüfblätter sind der bestimmte TiO₂-Gehalt im Blatt sowie die Opazität. Der Tensile-Index ist zur Vervollständigung der Daten mit aufgenommen. Bei einer geringen Fixierung ergibt sich aber automatisch ein höherer Tensile-Index, da das TiO₂ das Blattgefüge stört. Daher wurde der Tensile für die Optimierungsrechnung nicht berücksichtigt. Die Zugabe des AX hat bei dieser Vorgehensweise einen negativen Effekt auf die Fixierung des TiO₂, während das kationische Additiv Catiofast SF einen positiven Effekt ausübt. Die Einstellung des pH auf 6 hat einen leicht positiven Effekt auf die Retention des TiO₂. Bei der hier durchgeführten Vorgehensweise ist die Wirkung des Xylans aber negativ. Die beste Fixierung von 7,4 % entspricht einer Retentionsrate von ~30 % des eingesetzten TiO₂. Nachfolgend wurde versucht, den Dosiermodus zu ändern. Das Catiofast wurde direkt mit dem AX-TiO₂ Suspension vermischt und die Catiofast SF Menge wurde variiert (0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5). Bei diesem Vorgehen wurden die Retentionsraten aber noch schlechter.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- *Arabinoxylan ist ohne weitere Funktionalisierung nicht zur Retention von TiO_2 in Prüfpapieren geeignet*

1.4.2 Einsatz von kationisiertem Arabinoxylan zur Fixierung von TiO_2

In weiteren Untersuchungen wurde das kationisierte Arabinoxylan (kAX) zur Fixierung von TiO_2 eingesetzt. Dabei wurden keine weiteren Additive eingesetzt. Zum Vergleich sind in Abbildung 10 auch Referenzversuche mit dem unmodifizierten AX aufgenommen.

Das kAX führt zu einer Steigerung der Opazität um über 8 Punkte, die auf eine Erhöhung der TiO_2 -Retention auf ca. 4,5 % zurückgeht. Dies belegt, dass das kAX ein Potential zur TiO_2 -Fixierung aufweist, auch wenn die absoluten Ergebnisse noch nicht zufriedenstellend sind.

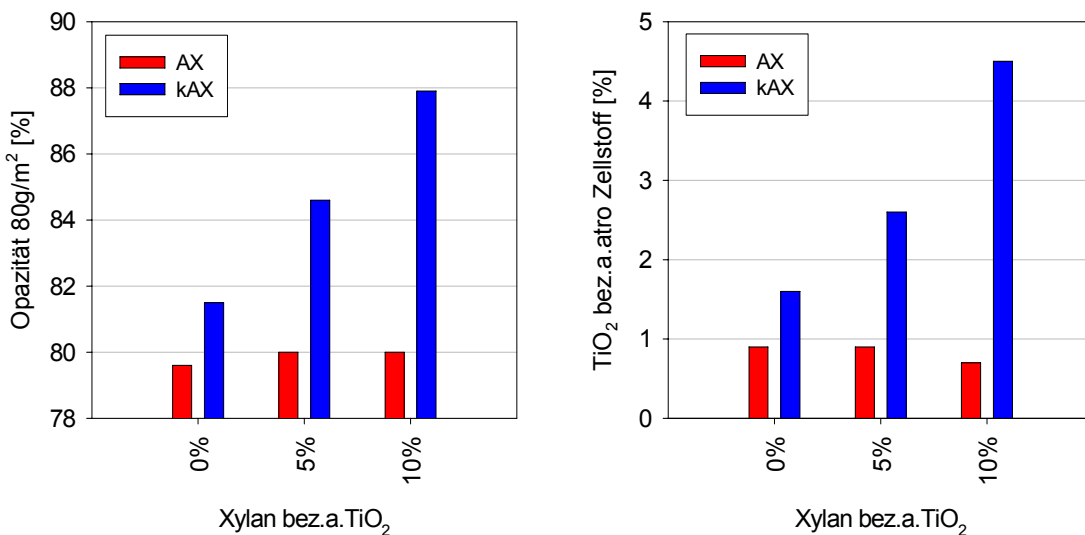


Abb. 10. Einfluss von kAX und AX auf die Opazität und die TiO_2 -Retention in Prüfpapieren

In weiteren Versuchen wurde der Dosierweise der Komponenten wie folgt verändert:

- UT: Die Xylane (AX bzw. kAX) wurden mit dem Ultra-Turrax gemeinsam mit dem TiO_2 suspendiert. Diese Suspension wurde dann zur Faserstoff-Suspension gegeben.
- V: Die Xylane (AX bzw. kAX) und das TiO_2 wurden jeweils einzeln suspendiert. Die Xylan-Suspension wird zur Faserstoff-Suspension in den Verteiler gegeben. Anschließend wurde die TiO_2 -Suspension zudosiert

Es zeigte sich, dass für diesen Anwendungsfall die getrennte Dosierung der Komponenten wesentlich effektiver war. Dabei konnte die Fixierung mit kAX auf 7 % gesteigert werden, was einer Retentionsrate von 28 % entspricht (Abb. 11). Dies entspricht in etwa der vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Retention, die durch Catiofast SF ohne Einsatz von Xylan erreicht wurde. Die veränderte Dosierweise wurde im Referenzversuch auch auf das

AX übertagen. Auch hier ist die veränderte Dosierung vorteilhaft. Die Retention für das unmodifizierte Xylan ist aber nach wie vor unzureichend.

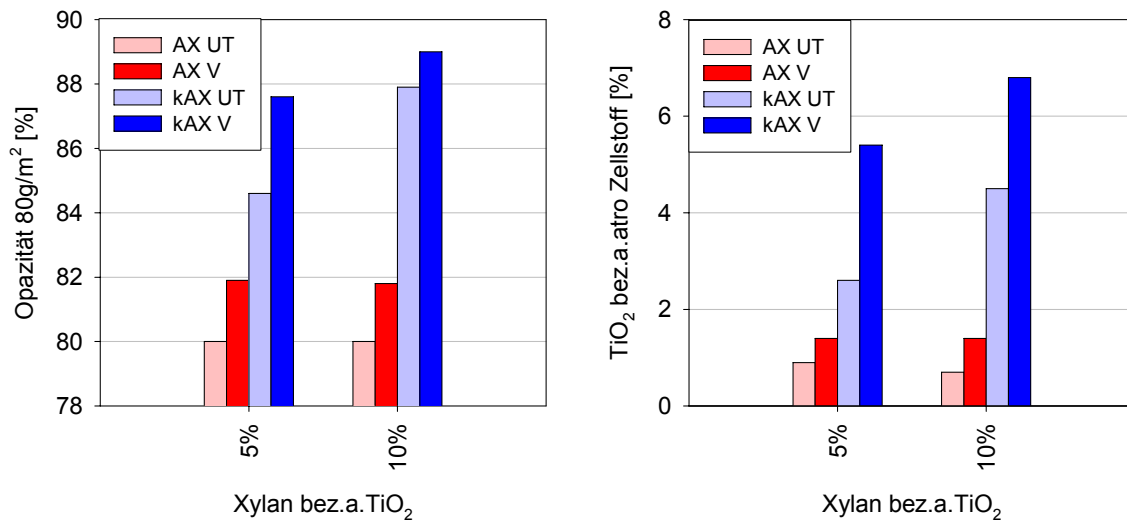


Abb. 11. Einfluss von kAX und AX Einsatzmenge und Dosiermodus auf die Opazität und die TiO₂-Retention in Prüfpapieren

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Wirkung von kAX auf die TiO₂-Retention entspricht dem synthetischen Additiv Catiofast SF. Dabei wurde für das kAX aber eine deutlich höhere Dosierung gewählt.
- kAX hat einen deutlich positiven Effekt auf die TiO₂-Fixierung. Daher wurden zu diesem Thema weitere Untersuchungen geplant, bei denen ein anionisches Stärkederivat in Kombination mit dem kAX getestet wurde.

1.4.3 Einsatz von kationisiertem Arabinoxylan und anionischer Stärke zur Fixierung von TiO₂

1.4.3.1 Erstellen des statistischen Versuchsplans

Um eine möglichst effiziente Versuchsplanung zu erstellen, wurde erneut das Programm JMP der Firma SAS verwendet. Durch Vorgabe von Zielgrößen, Faktoren und der Versuchsanzahl konnte mit diesem Programm ein Versuchsablauf erstellt werden, der es später ermöglichte, anhand der Ergebnisse eine möglichst genaue Vorhersage über zu erwartende Werte zu treffen. Anhand dieses Versuchsplanes soll auch exemplarisch das Vorgehen der statistischen Versuchsplanung innerhalb des Projektes eingehender dargestellt werden.

Alle Versuche wurden erneut mit der Laubholz-Nadelholz-Zellstoffmischung aus 2/3 Aracruz und 1/3 Arauco durchgeführt. Die TiO₂-Einsatzmenge lag bei 25 %, bezogen auf atro Zellstoff. Das Stärkederivat war ein vorverkleisterter Kartoffelstärkephosphatester mit der

Bezeichnung Retabond AP der Firma „Avebe“. Der DS wurde vom Hersteller mit 0,018–0,028 und der pH Wert mit 5,5-7 angegeben.

Ziel des Versuchsplanes war die Bestimmung folgender Zielfaktoren:

- Tensile-Index, Tear-Index, Burst-Index, Rauheit, Flächengewicht, spezifisches Volumen, TiO₂-Gehalt (und damit die TiO₂-Retention), Opazität

Die variablen Parameter waren:

- Kationisches Xylan (kAX):
Die Einsatzmengen lagen bei 0, 3,75 und 7,5 %, bezogen auf TiO₂
- Anionische Stärke (aS):
Die Einsatzmengen lagen bei 0, 1,5 und 3 %, bezogen auf TiO₂
- Mahlgrad in Grad Schoppler-Riegler (°SR):
Die Mahlgrade lagen bei 14,5, 24,3 und 34,3°SR

Die Faktoreinstellungen der Einzelversuche werden in Tabelle 16 aufgeführt. Aus der 3D Darstellung des Versuchsmodells (Abb. 12) wird deutlich, dass mit den 20 Einzelversuchen ein relativ breites Spektrum des Versuchsraums abgedeckt werden konnte.

Tab. 16. Einstellung der Faktoren für den statistischen Versuchsplan zum Einsatz von kationischem Xylan und anionischer Stärke (aS)

Versuch Nr.	kAX%	aS%	°SR
1	0	0	14,5
2	0	0	34,3
3	0	1,5	24,3
4	0	3	14,5
5	0	3	34,3
6	3,75	0	24,3
7	3,75	0	24,3
8	3,75	1,5	14,5
9	3,75	1,5	24,3
10	3,75	1,5	24,3
11	3,75	1,5	34,3
12	3,75	1,5	34,3
13	3,75	3	24,3
14	7,5	0	14,5
15	7,5	0	14,5
16	7,5	0	34,3
17	7,5	1,5	24,3
18	7,5	1,5	24,3
19	7,5	3	14,5
20	7,5	3	34,3

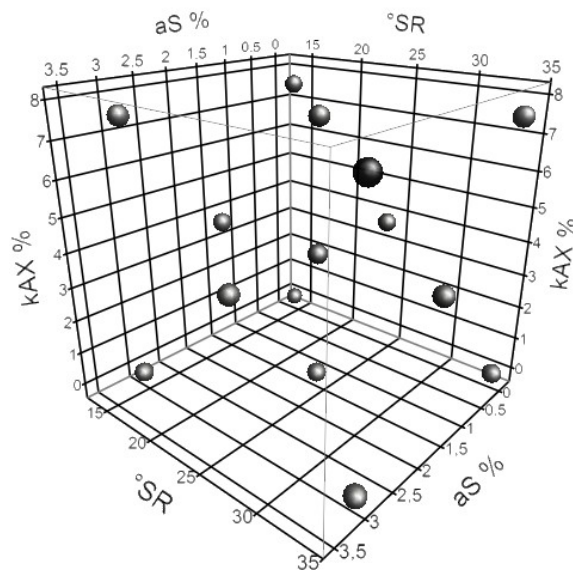


Abb. 12. 3D Darstellung des Versuchsmodells

Außerdem wurde mit dem Programm die Oberfläche der Vorhersagevarianz berechnet (Abb. 13). Diese war bei dem verwendeten Modell relativ gleichmäßig geformt und stieg nur an den Randbereichen auf bis zu 0,6 an. Die Oberfläche der Vorhersagevarianz von kAX und SR sowie von aS und SR wies ähnliche Eigenschaften wie in Abbildung 13 auf. Das gewählte Modell sollte also voraussichtlich über einen weiten Bereich eine gute Modellierung ermöglichen und nur an den Eckpunkten des Designs eine größere Ungenauigkeit aufweisen.

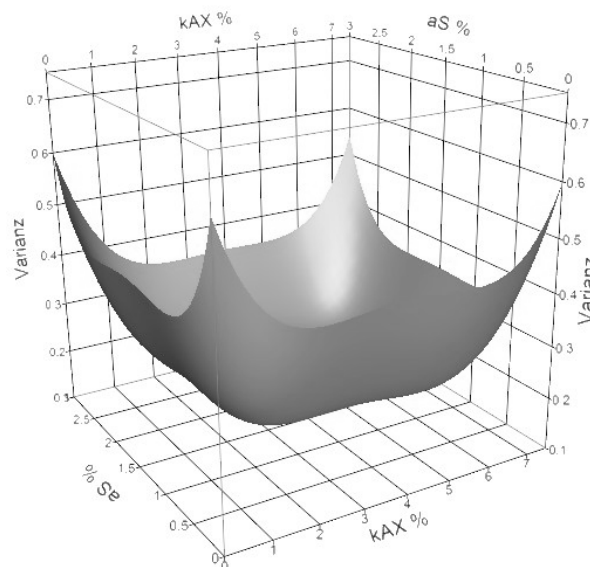


Abb. 13. Oberfläche der Vorhersage-Varianz für die Faktoren kAX und aS

1.4.3.2. Berechnung der Vorhersagefunktion

Die Erstellung der Vorhersagefunktionen für die Zielgrößen erfolgte nach einem vorgegebenen Schema. Dazu wurden zuerst die Prüfwerte der Versuchsreihe in die Ergebnismatrix eingegeben. Anschließend wurde mit dem Programm die Vorhersagefunktion für jede einzelne Zielgröße angepasst. Die Anpassung wurde durchgeführt, indem für jede Zielgröße alle Parameter einzeln, quadratisch und miteinander kombiniert in die Vorhersagegleichung eingesetzt wurden. Dann wurden die Signifikanzen der Parameter berechnet, und alle Parameter mit einem Signifikanzniveau $\leq 90\%$ (p -Wert $\geq 0,1$) wurden schrittweise aus der Gleichung eliminiert. Dies erfolgte iterativ in der Form, dass aus der vollständigen Gleichung der Schätzer mit der geringsten Signifikanz entfernt wurde. Die reduzierte Gleichung wurde erneut berechnet und dabei neue, bzw. geänderte Schätzer und Signifikanzniveaus erhalten. Diese Reduzierung der Modellgleichung wurde solange durchgeführt, bis in der Modellgleichung nur noch Schätzer mit $p \geq 0,1$ enthalten waren. Bei der Berechnung der Gleichung musste berücksichtigt werden, dass ein Faktor (z.B. kAX), der nicht signifikant war, aber eine signifikante Wechselwirkung aufwies (z.B. kAX*SR), nicht aus der Modellgleichung entfernt werden durfte. Nachdem der Modellraum dargestellt und für jede Zielgröße eine Vorhersagefunktion erstellt wurde, konnten mit ihrer Hilfe Vorhersagen über zu erwartende Ergebnisse bei vorgegebenen Parametern getroffen werden. Es wurde dann eine Optimierungsrechnung für die Zielgrößen TiO₂-Gehalt, Opazität, Tensile-Index und Tear-Index durchgeführt, da diese die wichtigsten Parameter im Rahmen dieser Arbeit darstellten. Das Ergebnis dieser Optimierungsrechnung wurde mit Kontrollversuchen überprüft. Der Vergleich der Ergebnisse der Kontrollversuche mit den für die Zielgrößen vorhergesagten Werten ermöglichte anschließend eine Aussage über die Qualität des entwickelten statistischen Modells.

1.4.3.3 Vorversuche zur Dosierung

Vor Durchführung des Versuchsplanes wurden Vorversuche zur Ermittlung der optimalen Dosierreihenfolge der Additive durchgeführt (Abb. 14). Während die alleinige Zugabe von TiO₂ nur einen Gehalt von 1,8 % im Prüfpapier bewirkte, konnte durch die Kombination von kAX und TiO₂ eine Verbesserung der TiO₂-Fixierung auf 6,9 % bewirkt werden. Dabei wurde zuerst das kAX zur Faserstoffsuspension gegeben und danach das TiO₂ zugefügt (kAX → TiO₂). In weiteren Versuchen wurde nach dieser Dosierung von kAX und TiO₂ zusätzlich die aS zugegeben (kAX → TiO₂ → aS). Diese Versuche zeigten mit 10,8 % die höchste Fixierung des TiO₂. Alternativ wurden auch erst aS, dann TiO₂ und abschließend kAX dosiert (aS → TiO₂ → kAX). Diese Versuche zeigten eine geringere Fixierung des TiO₂ von 8 %. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn das aS zuerst dosiert wurde und dann eine gemeinsame Suspension aus TiO₂ und kAX erzeugt und zur Faserstoffsuspension dosiert wurde (aS → TiO₂+kAX). Die Opazität der Prüfblätter wurde weitgehend durch die TiO₂-Fixierung bestimmt. Dementsprechend führte die Dosierreihenfolge kAX → TiO₂ → aS zu der höchsten Opazität von 89,7 %. Erstaunlicherweise ergab die reine Dosierung von kAX und TiO₂, trotz geringerer TiO₂-Fixierung, eine ähnlich hohe Opazität. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das kAX einen positiven Einfluss auf eine gleichmäßige Verteilung des TiO₂ im Blatt ausübt und dadurch das TiO₂ einen effektiveren Einfluss auf die Opazität hat. Die Festigkeitswerte wurden generell durch das TiO₂ negativ beeinflusst, während die Additive (aS und kAX) auch positive Effekte auf die Festigkeiten ausüben konnten. Hier war insbesondere festzustellen, dass die Versuche mit Stärkeinsatz einen etwas höheren Tensile-Index und einen niedrigeren Tear-Index aufwiesen. Zu erklären sind die schlechten Werte beim Tensile-Index bei der Dosierung nur mit TiO₂ dadurch, dass sich das zugegebene TiO₂ zwischen die Zellstofffasern drängt und die für eine gute Reißfestigkeit benötigte hohe Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zellstofffasern dadurch abnimmt. Für die

Dosierungen mit ein oder zwei Additiven gilt dieser Effekt zwar genauso, er wird jedoch durch die positiven Bindungseigenschaften der Additive mehr als ausgeglichen, woraus sich insgesamt bessere Werte für den Tensile-Index ergeben. Dass sich für den Tear-Index ein umgekehrtes Bild ergibt, lässt sich eventuell dadurch erklären, dass für eine gute Durchreißfestigkeit ein möglichst hoher Faserstoffanteil pro Volumen von Vorteil ist. Bei den Dosierungen mit TiO_2 und zwei Additiven ist das weniger der Fall als bei der Dosierung nur mit TiO_2 , da sich der TiO_2 -Gehalt aufgrund der durch die Additive verbesserten Retention erhöht und im Umkehrschluss einen geringeren Faserstoffanteil pro Volumen bedeutet.

Da diese Arbeit sich hauptsächlich mit der Retention von TiO_2 beschäftigen sollte, wurde entschieden, die Dosierreihenfolge $\text{kAX} \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{aS}$ mit den besten Ergebnissen für den TiO_2 -Gehalt in den weiteren Versuchsreihen anzuwenden. Der sich aus dieser Dosierreihenfolge ergebende Ablauf der Dosierung sah im Detail wie folgt aus: Zuerst erfolgte die Zugabe der Zellstoffsuspension in die Mischbütte und das Auffüllen mit Wasser auf ca. 5 Liter. Danach wurde die Xylan-Lösung hinzugegeben und das Rührwerk gestartet. Mit vier Minuten Abstand wurden das TiO_2 und direkt danach die Stärke hinzu gegeben. Alle Bechergläserinhalte wurden direkt nach den Zugaben in die Mischbütte gespült. Die Mischbütte wurde auf 6,67 Liter aufgefüllt und weiter durchgerührt. Im Anschluss wurde mit dem Abfüllen der Stoffmischung in die Messbecher für die Blattbildung begonnen.

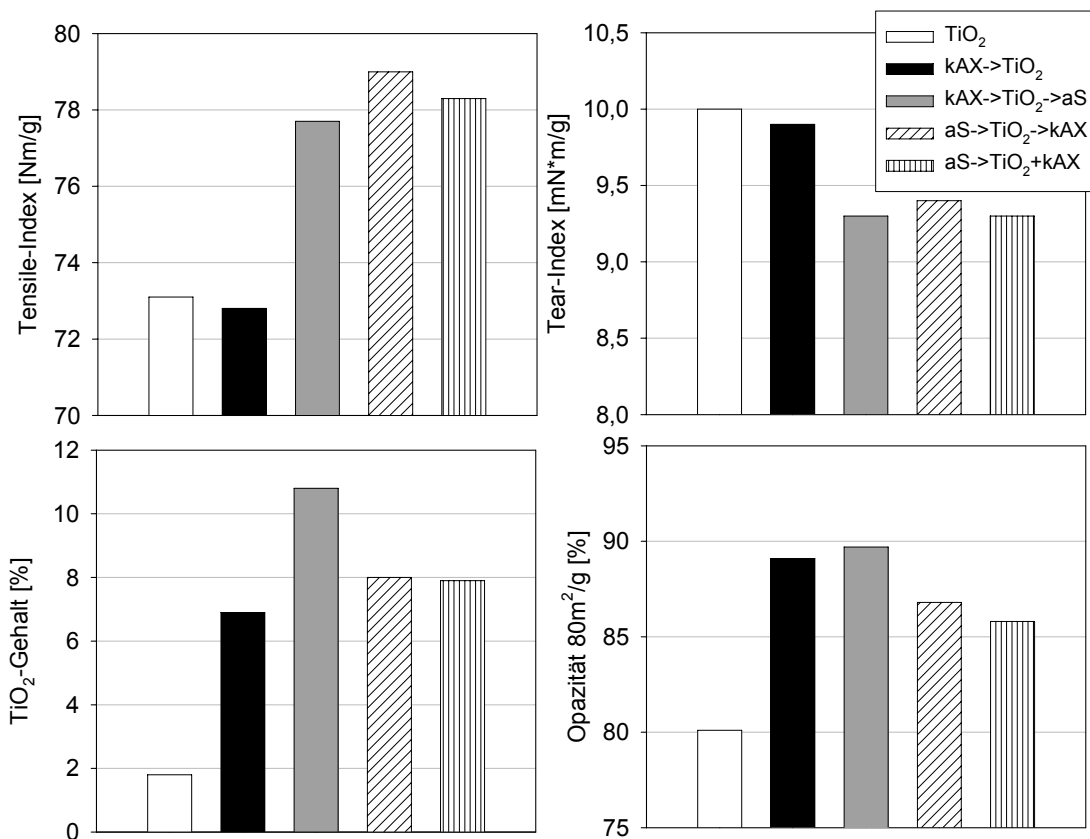


Abb. 14. Vorversuche zur Dosierreihenfolge. Die Reihenfolge der Abkürzungen entspricht der Reihenfolge der Dosierung (Details im Text)

1.4.3.5 Versuchsreihe zum statistischen Versuchsplan

Für die Erstellung der Vorhersagefunktion wurden nach dem erstellten Versuchsplan 20 Einzelversuche durchgeführt. Die Reihenfolge der Versuche in der Tabelle entspricht nicht der wirklichen Versuchsreihenfolge. Diese wurde so gewählt, dass an einem Prüftag keine Doppelversuche stattfanden, um mögliche systematische Fehler zu entdecken. Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 17 und 18 dargestellt.

Tab. 17. Prüfergebnisse der Versuchsreihe Teil 1

Nr.	kAX [%]	aS [%]	Zeit [min]	°SR	Tensile-Index [Nm/g]	Tear-Index [mN*m2/g]	TiO ₂ -Gehalt [%]	Opazität 80g/m ² [%]
1	0	0	0	14,5	16,3	4,4	2,5	87,2
2	0	0	45	34,3	73,1	10	1,8	80,1
3	0	1,5	27	24,3	66,5	9,8	7,2	84,6
4	0	3	0	14,5	16,8	5	8,2	88,6
5	0	3	45	34,3	72,1	9,9	6,9	84,7
6	3,75	0	27	24,3	67,9	10,3	5,9	86,8
7	3,75	0	27	24,3	69,7	10,4	6	89,2
8	3,75	1,5	0	14,5	18,6	6,8	10,9	90,2
9	3,75	1,5	27	24,3	70,3	10,1	10,5	92
10	3,75	1,5	27	24,3	70,8	9,8	10,8	90
11	3,75	1,5	45	34,3	73,5	9,5	10,7	92,2
12	3,75	1,5	45	34,3	73,2	9,4	10,7	89,8
13	3,75	3	27	24,3	71,9	9,2	10,5	90,9
14	7,5	0	0	14,5	17,8	5,8	5	90,5
15	7,5	0	0	14,5	18,1	5,9	5,6	90
16	7,5	0	45	34,3	69,2	9,6	9	90,7
17	7,5	1,5	27	24,3	69,7	9,5	12,6	93,8
18	7,5	1,5	27	24,3	70,5	9,2	12,3	90,5
19	7,5	3	0	14,5	20,2	7,9	12,3	90,6
20	7,5	3	45	34,3	77	9,2	11	90

Tab. 18. Prüfergebnisse der Versuchsreihe Teil 2

Nr.	kAX [%]	aS [%]	Zeit [min]	°SR	Burst- Index [kPa*m2/g]	Rauheit [ml/min]	Flächen- gewicht [g/m2]	Spez. Volumen [cm3/g]
1	0	0	0	14,5	0,6	460	82,65	1,84
2	0	0	45	34,3	4,6	301	80,68	1,36
3	0	1,5	27	24,3	3,9	365	87,78	1,38
4	0	3	0	14,5	0,7	463	88,8	1,78
5	0	3	45	34,3	4,5	328	84,54	1,36
6	3,75	0	27	24,3	4,2	405	86,12	1,4
7	3,75	0	27	24,3	4,1	287	84,86	1,37
8	3,75	1,5	0	14,5	0,9	582	91,92	1,7
9	3,75	1,5	27	24,3	4,5	336	88,96	1,37
10	3,75	1,5	27	24,3	4,4	340	89,35	1,34
11	3,75	1,5	45	34,3	4,7	271	89,16	1,32
12	3,75	1,5	45	34,3	4,7	262	88,37	1,3
13	3,75	3	27	24,3	4,4	325	87,93	1,37
14	7,5	0	0	14,5	0,8	468	85,49	1,8
15	7,5	0	0	14,5	0,8	664	87,42	1,77
16	7,5	0	45	34,3	4,5	264	87,22	1,34
17	7,5	1,5	27	24,3	4,4	395	91,84	1,38
18	7,5	1,5	27	24,3	4,7	344	90,62	1,35
19	7,5	3	0	14,5	1,1	396	92,98	1,69
20	7,5	3	45	34,3	5,4	252	87,93	1,32

1.4.3.6 Berechnung der Schätzkoeffizienten

Die Schätzkoeffizienten der Vorhersagefunktion wurden, wie zuvor beschrieben, ermittelt und anschließend in die Vorhersagefunktionen eingesetzt.

Ein möglichst hoher Schätzkoeffizient, bei gleichzeitig möglichst niedrigem p-Wert, zeugt von einem großen Einfluss des Parameters auf die Zielgröße bei einer gleichzeitig sehr hohen Signifikanz.

Wie bereits erwähnt, wurden Faktoren, die einen p-Wert von $\geq 0,1$ aufwiesen, nicht entfernt, wenn ihre Wechselwirkung signifikant war.

Außerdem wurden Werte für R^2 und R^2 korrigiert berechnet. Dabei ist R^2 das Bestimmtheitsmaß, das zwischen 0 und 1 liegen kann und anzeigt, welcher Anteil der Variation in der Zielgröße auf das Modell und nicht auf die Streuung der Residuen zurückzuführen ist. Je näher R^2 bei 1 lag, desto besser war die Anpassung der Funktion. Wurden sehr viele Variablen in eine Funktion eingeführt, erhöht sich das Bestimmtheitsmaß, obwohl diese Variablen eventuell gar keinen Beitrag zur Erklärungskraft des Modells leisten. Die Berechnung des korrigierten Bestimmtheitsmaßes erlaubt die Berücksichtigung der Zahl der eingefügten Variablen im Verhältnis zur Zahl der Untersuchungsergebnisse und der Komplexität des Modells. R^2 korrigiert ist dabei immer kleiner als R^2 und kann auch negative Werte annehmen.

Das Modell sollte so angepasst werden, dass R^2 korrigiert möglichst hoch ist und möglichst wenig von R^2 abweicht. Unter diesen Bedingungen ist davon auszugehen, dass das Modell eine hohe Aussagekraft besitzt. Die Schätzkoeffizienten und ihre p-Werte sind in den Tabellen 19 und 20 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass Tensile-Index, Burst-Index, spezifisches Volumen, aber auch der TiO_2 -Gehalt eine sehr hohe Signifikanz und Flächengewicht sowie Tear-Index eine etwas schlechtere aufweisen. Die Opazität weist eine mittelmäßige Signifikanz auf, während für die Rauheit nur eine sehr geringe Signifikanz festzustellen ist.

1.4.3.7 Optimierungsrechnung für die Zielgrößen

Mit dem erstellten Vorhersagemodell wurden Diagramme erstellt, die bei Eingabe der gewünschten Parametergrößen eine grafische Übersicht über die zu erwartenden Ergebnisse lieferten. Dabei konnten entweder Werte für die Einsatzfaktoren oder die Zielgrößen vorgegeben werden. Außerdem konnten Zielvorgaben für Optimierungsrechnungen vorgegeben werden.

Tab. 19. Schätzkoeffizienten und jeweilige p-Werte der Modellgleichung Teil 1

Skalierte Faktoren	Schätzkoeffizienten der Vorhersagefunktionen							
	Tensile-Index		Tear-Index		TiO_2 -Gehalt		Opazität	
	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]
Konstante des Achsenabschnitts	72,07	< 0,0001	9,90	< 0,0001	10,80	< 0,0001	90,31	< 0,0001
kAX (0; 7,5)	1,09	0,0089	0,11	0,5733	2,38	<0,0001	3,09	<0,0001
aS (0; 3)	1,16	0,0059	-	-	2,40	<0,0001	0,95	0,075
°SR (14,5; 34,3)	24,60	< 0,0001	1,64	< 0,0001	0,04	0,8089	-0,94	0,0802
kAX *kAX	-1,11	0,0869	-	-	-1,01	0,0037	-2,32	0,0098
kAX *aS	1,17	0,0129	-	-	-	-	-	-
°SR *°SR	-24,62	< 0,0001	-2,12	<0,0001	-	-	-	-
aS * aS	-	-	-	-	-2,65	<0,0001	-	-
kAX * °SR	-	-	-0,60	0,0174	0,60	0,0093	1,31	0,0391
aS *°SR	-	-	-	-	-0,75	0,0022	-	-
R^2	0,998439		0,907422		0,980849		0,788747	
R^2 korrigiert	0,997718		0,882735		0,969677		0,713300	

Die Analysediagramme zeigen in den Spalten die Wirkung eines Parameters (z.B. kAX in Spalte 1, Abb. 15) auf die verschiedenen Zielgrößen (Tensile-Index, Tear-Index, TiO₂-Gehalt und Opazität) sind. Dabei zeigt Abb. 18 die Kurve für den kAX-Einsatz für den Fall, dass 0 % aS bei 14,5°SR eingesetzt wurden. Diese Randbedingungen sind in der Grafik durch gestrichelte Linien angedeutet. Im Statistikprogramm konnten diese Parameter interaktiv geändert werden. So war es möglich, den SR kontinuierlich auf höhere Werte zu stellen und dabei zu verfolgen, wie sich die Kurven für den Einfluss von kAX- und aS-Einsatz kontinuierlich änderten.

Tab. 20. Schätzkoeffizienten und jeweilige p-Werte der Modellgleichung Teil 2

Skalierte Faktoren	Schätzkoeffizienten der Vorhersagefunktionen							
	Burst-Index		Rauheit		Flächengewicht		Spez. Volumen	
	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]	Schätzer	p-Wert Wahrsch. >[t]
Konstante des Achsenabschnitts	4,46	< 0,0001	367,70	< 0,0001	89,56	< 0,0001	1,34	< 0,0001
kAX (0; 7,5)	0,21	0,0001	-	-	2,05	<0,0001	-3,42	0,0051
aS (0; 3)	0,14	0,0035	-	-	1,85	<0,0001	-2,77	0,0168
°SR (14,5; 34,3)	1,78	< 0,0001	-114,12	<0,0001	-1,30	0,0003	-30,67	< 0,0001
kAX *kAX	-	-	-	-	-	-	2,39	0,0344
kAX *aS	0,14	0,0082	-	-	-	-	-	-
°SR *°SR	-1,60	< 0,0001	-	-	-	-	0,17	<0,0001
aS * aS	-	-	-	-	-3,13	<0,0001	0,02	0,0584
kAX * °SR	-	-	-	-	-	-	-	-
aS *°SR	-	-	-	-	-1,07	0,0044	0,02	0,0322
R ²	0,995426		0,678867		0,933423		0,99291	
R ² korrigiert	0,993793		0,661026		0,909645		0,988779	

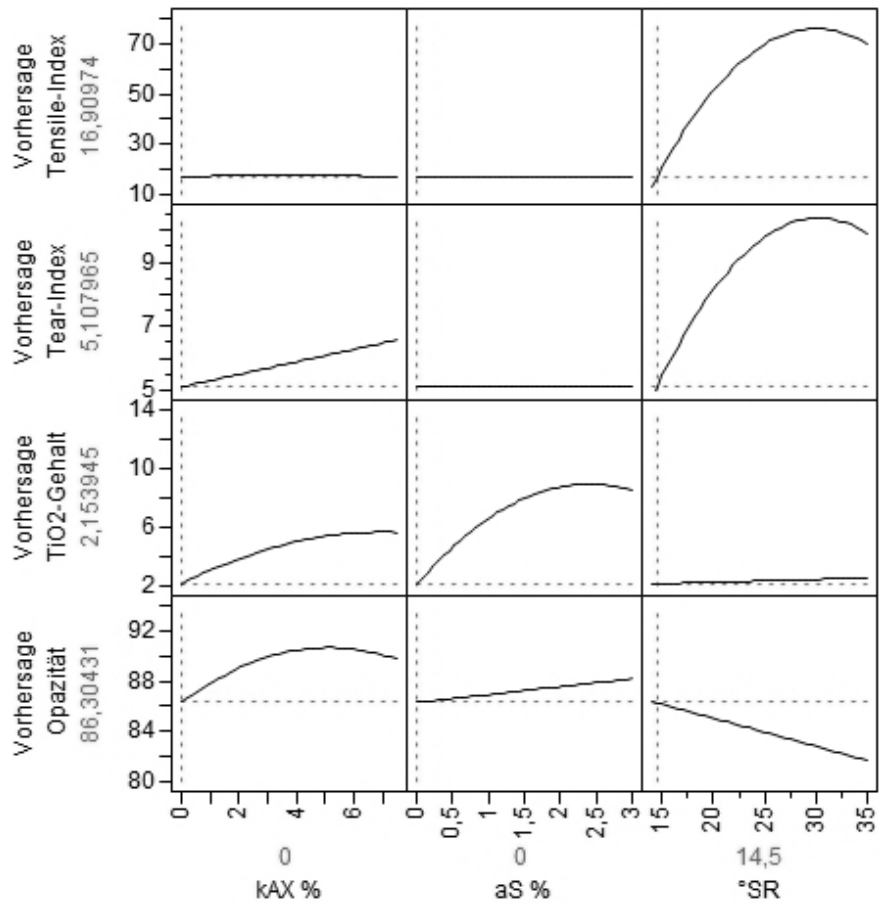


Abb. 15. Modellvorhersage bei 0 % kAX, 0 % aS und 14,5°SR

In Abbildung 15 ist deutlich zu erkennen, dass für den Mahlgrad praktisch kein Einfluss auf den TiO₂-Gehalt und nur ein sehr geringer Einfluss auf die Opazität zu erwarten war. Tensile- und Tear-Index wurden jedoch erwartungsgemäß stark vom Mahlgrad beeinflusst. Für den Xylan-Einsatz war auf den Tensile-Index so gut wie kein Einfluss zu erwarten. Bei Tear-Index, Opazität und TiO₂-Gehalt konnte man dagegen einen deutlichen Einfluss erkennen. Für anionische Stärke lag auf Tensile- und Tear-Index kein Einfluss vor. Bei Opazität und TiO₂-Gehalt war jedoch ein deutlicher Einfluss festzustellen. Um aus dem Modell die optimalen Einsatzmengen für eine Maximierung der vier Zielgrößen Tensile-Index, Tear-Index, Opazität und TiO₂-Gehalt zu berechnen, wurde dem Modell als Randbedingung vorgegeben, dass alle vier Parameter maximiert werden sollten. Die berechneten Parameter ergaben damit einen Kompromiss, bei dem sich alle Zielgrößen nahe am jeweiligen Maximalwert orientierten. In Abb. 16 ist das Vorhersagemodell mit maximierten Wünschbarkeiten für die Zielgrößen dargestellt (die Werte für die Parameter wurden gerundet).

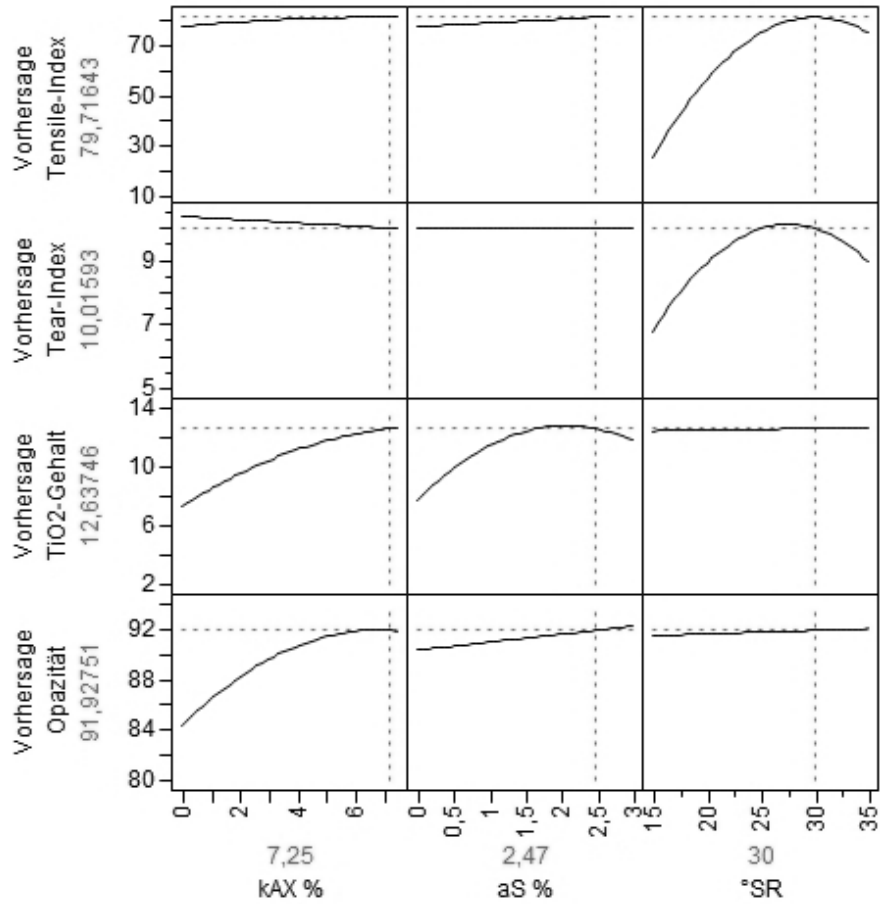


Abb. 16. Modellvorhersage mit dem Ergebnis der Optimierungsrechnung.
kAX: 7,25 %; aS 2,47 %; °SR: 30

Der Einfluss der Parameter kAX und aS auf die Zielgröße ließ sich gut erkennen, wenn man aus der Vorhersage mit maximierter Wünschbarkeit der Zielgrößen jeweils einen der beiden genannten Parameter entfernte. Für die Zielgröße TiO₂-Gehalt ist die anschließende Veränderung in einem Analysediagramm dargestellt.

Tab. 21. Prozentuale Veränderung der Zielgrößen bei Reduzierung des aS- bzw. kAX-Einsatzes auf 0 %

Zielgröße	Veränderung der Zielgröße bei Reduzierung der aS von 2,47 % auf 0 % [%]	Veränderung der Zielgröße bei Reduzierung des kAX von 7,25 % auf 0 % [%]
Tensile-Index	-4,65	-4,65
Tear-Index	0	3,6
TiO ₂ -Gehalt	-38,51	-42,06
Opazität	-1,7	-8,21

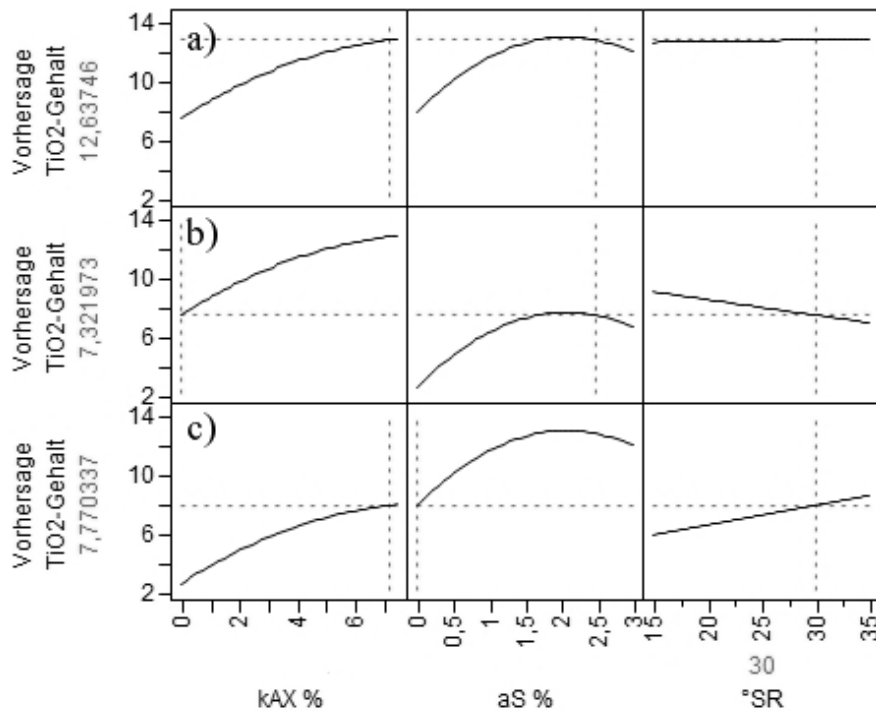


Abb. 17. Modellvorhersagen für den TiO₂-Gehalt bei Reduzierung von kAX und aS im Vergleich zur Optimierung

- a) Einsatzmengen Vorhersage a): 7,25 % kAX, 2,47 % aS und 30°SR
- b) Einsatzmengen Vorhersage b): 0 % kAX, 2,47 % aS und 30°SR
- c) Einsatzmengen Vorhersage c): 7,25 % kAX, 0 % aS und 30°SR

Die prozentuale Veränderung bei Entfernen von kAX oder aS im Vergleich zum Vorhersagemodell mit maximierter Wünschbarkeit der Zielgrößen ist in Tab. 21 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass unter den optimalen Bedingungen die TiO₂-Fixierung durch das kAX um ca. 42 % und durch die aS um ca. 38,5 % gesteigert wurde. Beide Additive hatten

dabei einen positiven Einfluss auf den Tensile-Index. Das kAX hatte eine leichte Reduzierung des Tear-Index zur Folge, wirkte sich dafür aber deutlich positiv auf die Opazität aus.

1.4.3.8 Kontrollversuche

Um die Vorhersagefunktionen zu verifizieren, wurden Kontrollversuche durchgeführt. Dafür wurden die Ergebnisse der Optimierungsrechnung aus der Modellvorhersage genutzt. Die Einsatzmenge des Xylans lag demnach bei 7,25 %, bezogen auf TiO₂. Die Einsatzmenge der Stärke lag bei 2,47 %, bezogen auf TiO₂. Der Mahlgrad betrug 30°SR. Um den Mahlgrad zu erreichen, wurden noch Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse zur Interpolation der Mahlgradkurve verwendet wurden. Nach einer Mahldauer von 47 Minuten konnte ein Schopper-Riegler von 30°SR für die Kontrollversuche erreicht werden. Die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Ergebnisse der Kontrollversuche wurden mit der optimierten Modellvorhersage verglichen, um die Qualität der gemachten Vorhersagen zu überprüfen. Die gesammelten Prüfergebnisse sowie der Vergleich mit den vorhergesagten Werten sind in den Tabellen 22 und 23 dargestellt.

Tab. 22. Ergebnisse der Kontrollversuche im Vergleich zur Modellvorhersage Teil 1

Kontrollversuch Nr.	kAX [%]	aS [%]	°SR	Tensile-Index [Nm/g]	Tear-Index [mN*m2/g]	TiO ₂ -Gehalt [%]	TiO ₂ -Retention [%]	Opazität 80g/m ² [%]
1	7,25	2,47	30	75,0	9,1	11,7	46,8	90,6
2	7,25	2,47	30	79,0	9,8	11,5	46,0	90,1
3	7,25	2,47	30	74,9	9,8	11,5	46,0	89,8
4	7,25	2,47	30	73,0	9,8	11,7	46,8	89,7
Mittelwert ₁₋₄	-	-	-	75,48	9,63	11,60	46,40	90,05
Varianz ₁₋₄	-	-	-	2,52	0,35	0,12	0,46	0,40
Optimierte Modellvorhersage	7,25	2,47	30	79,7	10,0	12,6	50,5	91,9
Vergleich Experiment/Modell	-	-	-	94,7%	96,1%	91,8%	91,8%	98,0%

Tab. 23. Ergebnisse der Kontrollversuche im Vergleich zur Modellvorhersage Teil 2

Kontroll- versuch Nr.	kAX [%]	aS [%]	°SR	Burst-Index [kPa*m2/g]	Rauheit [ml/min]	Flächen- gewicht [g/m2]	Spez. Volumen [cm3/g]
1	7,25	2,47	30	5,1	320	87,82	1,33
2	7,25	2,47	30	5,1	304	89,75	1,32
3	7,25	2,47	30	5,1	342	88,96	1,34
4	7,25	2,47	30	5,0	299	89,12	1,33
Mittelwert ₁₋₄	-	-	-	5,075	316,25	88,913	1,33
Varianz ₁₋₄	-	-	-	0,05	19,363	0,804	0,008
Optimierte Modell- vorhersage	7,25	2,47	30	5,3	310,6	90,4	1,3
Vergleich Experiment/ Modell	-	-	-	95,3%	101,8%	98,4%	103,2%

Es zeigte sich, dass die meisten Zielgrößen durch das Modell etwas überschätzt wurden. Die Festigkeiten betragen im realen Experiment ca. 94-96 % der Modellvorhersage. Der TiO₂-Gehalt und damit die Fixierung entsprachen zu ca. 92 % und die Opazität zu ca. 98 % der Vorhersage. Dies zeigte, dass das Modell zwar keine exakte Vorhersage ermöglichte, die Übereinstimmung bei der großen Variation der Versuchsparameter sowie der begrenzten Zahl der Versuche jedoch trotzdem als recht aussagekräftig betrachtet werden kann.

1.4.3.9 Einfluss der einzelnen Faktoren auf die TiO₂-Fixierung

Welchen Einfluss die Additive auf den TiO₂-Gehalt im Papier hatten, zeigte sich bereits in einer genauen Betrachtung der Schätzkoeffizienten für die Zielgröße TiO₂-Gehalt. So wiesen kAX und aS hier praktisch identische Schätzkoeffizienten auf, jedoch waren ihre quadratischen Wechselwirkungen unterschiedlich groß (Tab. 24). Für die quadratische Wechselwirkung von kAX lag ein weniger stark negativer Schätzkoeffizient vor als für die quadratische Wechselwirkung von aS. Das sprach für einen stärkeren Einfluss der aS auf den TiO₂-Gehalt.

Betrachtete man die Wechselwirkungen von kAX bzw. aS mit dem SR, so waren weitere Unterschiede festzustellen. Für die Wechselwirkung von kAX und SR ergab sich ein leicht positiver Schätzkoeffizient und damit positiver Einfluss auf den TiO₂-Gehalt des Papiers. Für die Wechselwirkung von aS und SR ergab sich dagegen ein leicht negativer Schätzkoeffizient und damit negativer Einfluss auf den TiO₂-Gehalt des Papiers. Für die genannten Schätzkoeffizienten lag immer eine hohe bis sehr hohe Signifikanz vor, da sich die p-Werte alle unter 0,01 bewegten.

Für den Mahlgrad wurde dagegen kein signifikanter Einfluss festgestellt, da sich der p-Wert des Schätzkoeffizienten bei über 0,8 bewegte.

Tab. 24. Schätzkoeffizienten und p-Werte für die Zielgröße TiO₂-Gehalt

Skalierte Faktoren	TiO ₂ -Gehalt	
	Schätzer	p-Wert Wahrsch.>[t]
Konstante des Achsenabschnitts	10,80	< 0,0001
kAX (0; 7,5)	2,38	<0,0001
aS (0; 3)	2,40	<0,0001
SR (14,5; 34,3)	0,04	0,8089
kAX*kAX	-1,01	0,0037
kAX*aS	-	-
SR*SR	-	-
aS*aS	-2,65	<0,0001
kAX*SR	0,60	0,0093
aS*SR	-0,75	0,0022
R ²	0,980849	
R ² korrigiert	0,969677	

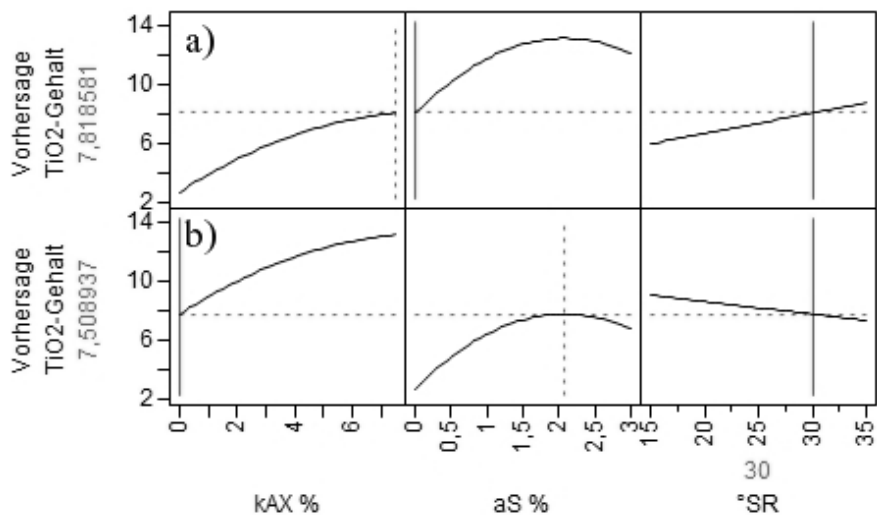


Abb. 18. Modellvorhersagen für den TiO₂-Gehalt von Papier bei verschiedenen Additiveinsätzen und einem Sollmahlgrad von 30°SR

- a) Einsatzmengen: 7,5 % kAX und 0 % aS
- b) Einsatzmengen: 0 % kAX und 2,07 % aS

Vergleich man den TiO₂-Gehalt in Prüfblättern, die keine Additive enthielten mit solchen, die kationisches Xylan enthielten, so war festzustellen, dass die TiO₂-Retention bei Einsatz des

Xylans deutlich zunahm. Allerdings war ein positiver Effekt auf den TiO_2 -Gehalt des Papiers auch bei der alleinigen Zugabe von anionischer Stärke festzustellen, welcher bei einer kleineren Einsatzmenge höher ausfiel als beim Xylan. In Abb. 18 wird der alleinige Einsatz von kAX und aS bei einem Mahlgrad von 30° SR unter der Berücksichtigung der Zielgröße TiO_2 dargestellt. Dabei zeigte sich, dass bei alleinigem Einsatz des kAX die maximale Dosierung von 7,5 % die beste Fixierung ermöglichte. Bei alleiniger Dosierung der aS wurde die maximale Fixierung dagegen bei 2,07 % erreicht. Bei höheren Einsatzmengen lag eine Überdosierung vor, die erneut zu einer abnehmenden TiO_2 -Retention führte.

Der Einfluss des Mahlgrades auf die TiO_2 -Fixierung ist innerhalb dieses Versuchsplanes nicht signifikant (Tab. 13).

Um die Größenordnung abzuschätzen, kann aber trotzdem unter den optimalen Bedingungen des kAX und aS Einsatzes der Mahlgrad im Modell variiert werden. Es zeigte sich, dass unter diesen Bedingungen der TiO_2 -Gehalt wie folgt berechnet wird:

14,5°SR: 12,45 %; 24,3°SR: 12,57 %; 34,3°SR: 12,69 %

Die maximale Differenz von ca. 0,2 % TiO_2 -Retention ist hier schon von der analytischen Bestimmungsmethode her nicht signifikant.

1.4.3.10 Schlussfolgerungen zum Einsatz von kationisiertem Arabinoxylan und anionischer Stärke zur Fixierung von TiO_2

Die Versuche zur Dosierreihenfolge zeigten, dass es am günstigsten war, dem Faserstoff die drei Komponenten nacheinander als getrennte Suspensionen zuzugeben. Dabei sollten erst das kAX, dann das TiO_2 und abschließend die aS eingesetzt werden. Der statistische Versuchsplan ergab, dass für die Optimierung der Zielgrößen Tensile-Index, Tear-Index, TiO_2 -Gehalt und Opazität ein kAX Einsatz von 7,25 % und ein aS Einsatz von 2,47 % gewählt werden sollte. Der Mahlgrad ist dabei für die Fixierung von untergeordneter Bedeutung.

Anhand der Versuchsreihen und des Vorhersagemodells hat sich herausgestellt, dass die TiO_2 -Retention beim alleinigen Einsatz 7,5 % kationischen Xylans (kAX) von ca. 8 % auf bis zu 31,2 % angehoben werden konnte. Auch beim alleinigen Einsatz von anionischer Stärke (aS) wurde eine Anhebung erreicht. So konnte die Retention auf bis zu 30 % angehoben werden bei einem Einsatz von lediglich 2 % aS. Da mit der Stärke ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden konnten wie mit der dreieinhalb mal größeren Menge kAX, schien auf den ersten Blick die Stärke effektiver zu sein. Bei einer höheren Stärkeeinsatzmenge konnte aber keine weitere Verbesserung der Retention erreicht werden, denn es stellte sich für den alleinigen Einsatz von aS bereits zwischen 2 und 2,2 % Einsatzmenge eine Überdosierung ein. Dies hatte eine schlechter werdende TiO_2 -Retention zur Folge, wodurch die Einsatzmenge der aS limitiert wurde. Beim alleinigen Einsatz von kAX wurde in dieser Versuchsreihe kein Punkt einer Überdosierung festgestellt. Das heißt, dass sich bei einem Einsatz von bis zu 7,5 % kAX die TiO_2 -Retention stetig verbesserte und auch bei einem Einsatz $> 7,5$ % noch eine weitere Verbesserung in diesem Bereich zu erwarten wäre. Es darf jedoch nicht übersehen werden, dass das kAX, im Vergleich zur Stärke, auch einen größeren Einfluss auf die Festigkeitswerte hatte. Dabei ergab eine Erhöhung der Xylan-Einsatzmengen eine Verschlechterung des Tear-Index und eine Verbesserung des Tensile-Index.

Generell zeigte sich, dass die besten Ergebnisse erreicht wurden, wenn beide Komponenten in einem Dual-Polymer System verwendet wurden. Diese Art der Anwendung entspricht mit Sicherheit auch der üblichen Praxis. So konnte eine TiO_2 -Retention von bis zu 51,2 %

erreicht werden, was eine beachtliche Steigerung im Vergleich zu den 10 % ohne Additiveinsatz bzw. 30 % nur mit aS und 31,2 % nur mit kAX darstellte. Aber auch wenn neben dem TiO₂-Gehalt die Werte für Tensile-Index, Tear-Index und Opazität maximiert werden sollten, wurde mit den berechneten Parametern für Xylan, Stärke und Mahlgrad bei der TiO₂-Retention ein hoher Wert von durchschnittlich 46,4 % erreicht.

Diese Untersuchungen zeigen, dass es lohnend ist, den Einsatz von kAX als Retentionsmittel weiter zu untersuchen:

- *Der Einsatz von kAX im Dual Polymer System z.B. mit aS ist besonders aussichtsreich und sollte weiter optimiert werden.*
- *Die Versuchsdurchführung sollte noch stärker an die Bedingungen der Praxis angepasst werden, z.B. durch Verwendung eines Blattbildungsapparates speziell für Retentionsmessungen (Drainage jar).*

1.5 Verwertung der Extraktionsrückstände

Im Projekt sollten auch weitere Verwertungsmöglichkeiten für den Rückstand entwickelt werden, der nach Extraktion der Spelzen anfällt. In ersten Versuchen wurde der Rückstand direkt vermahlen und als Zuschlagstoff in Papieren getestet. Hier war aber eine negative Beeinflussung aller Papiereigenschaften festzustellen, so dass dieser Weg nicht weiter verfolgt wurde. In weiten Versuchen wurde untersucht, ob der Rückstand als Rohstoff für die Bioethanolproduktion benutzt werden kann. Der Rückstand wurde alkalifrei gewaschen und klimatisiert. Zu Anwendung kamen kommerzielle Enzyme von Novozymes, nämlich die Produkte Celluclast sowie Novozymes 648. Die Hydrolyse wurde bei 45°C über 20 Stunden durchgeführt. 94,3 % der im Spelzenrückstand vorhandenen Cellulose konnte als Glucose erhalten werden. Diese hohe Zuckerausbeute nach enzymatischer Hydrolyse wurden z.B. nach Dampfdruckvorbehandlung von Stroh, einem typischen Ansatz für die Erzeugung von fermentierbaren Zuckern aus Lignocellulose, nicht erzielt. Dies belegt, dass die Extraktionsrückstände eine sehr hohe Zugänglichkeit für eine enzymatische Verzuckerung aufwiesen. Da diese Anwendung aber noch keine hochwertige Verwendung darstellt wurden weitere Verwertungsmöglichkeiten untersucht.

Besonderst aussichtsreich war der Ansatz, die hohe Zugänglichkeit der Extraktionsrückstände für die Erzeugung von Nanofibrillen zu nutzen. Dabei sollte der Restligningehalt der Spelzen eine leicht hydrophobe Eigenschaft der Fibrillen bewirken, die sich deutlich von anderen Fibrilleprodukten unterscheidet, die sich gegenwärtig in der Entwicklung befinden.

1.5.1 Erzeugung von Nanofibrillen

Nach Untersuchungen des STFI in Stockholm können Zellstoffe durch die Kombination einer Endoglucanase-Behandlung mit einer intensiven Mahlung auf hohe Mahlgrade (80-90 °SR) so vorbehandelt werden, dass eine Vereinzelung der Fibrillen in einem Microfluidizer ermöglicht wird. In diesem Gerät werden die Fasern mit hohem Druck (1000-1500 bar) durch Z-förmige Schlitze gepumpt, die hohe Scher- und Prallkräfte induzieren.

In den eigenen Untersuchungen wurden die Rückstände nach der Extraktion gewaschen, um die restliche NaOH zu entfernen. Dann wurden die Rückstände nach drei Behandlungsintensitäten für den Microfluidizer eingesetzt (Tab. 25). Zum einen wurde das

Material ohne weitere Vorbehandlung direkt eingesetzt. Dann wurde eine intensive Mahlung in der Jokro-Mühle für 120 min durchgeführt. Als dritte Variante wurde eine Enzymbehandlung mit Endoglucanase (EG) und eine nachfolgende Mahlung für 120 min durchgeführt. Die drei Proben wurden dann jeweils mit zwei unterschiedlichen Behandlungsintensitäten behandelt.

Die Behandlungen im Microfluidizer erfolgten wie folgt:

Proben mit Behandlung: I

1. Behandlung der gesamten Probenmenge zur Vordispersierung **3 mal** im Werkzeug H230Z / H210Z mit einer Stoffdichte von 3,75 %
2. Verdünnung der gesamten Probenmenge auf 1,85 % Stoffdichte und **2 mal** Behandlung mit Werkzeug H30Z/H10Z

Proben mit Behandlung: II

1. wie oben
2. wie oben
3. Verdünnung auf Stoffdichte 0,925 % und zusätzlich **6 mal** Behandlung in Werkzeug H30Z/H10Z

In der Matrix in Tab. 25 entspricht also die Behandlung rechts unten, die mit der Abkürzung 2/120-II bezeichnet wird, der höchsten Behandlungsintensität. Hier wurde der Rohstoff praktisch identisch zu der Methoden des STFI behandelt. Interessant war, dass die Spelzenrückstände auch ohne Vorbehandlung direkt aufgearbeitet werden konnten. Dies ist bei Zellstoffen aufgrund der steiferen Struktur nicht möglich. Aus praktischer Sicht ist besonders interessant, ob die verkürzte Behandlung (3+2) im Microfluidizer erfolgreich ist, da dies eine erhebliche Energieeinsparung bei der Erzeugung bedeutet.

Tab. 25. Beschreibung der Matrix von Behandlungsschritten, die bei der Erzeugung der Fibrillen genutzt wurden sowie der für die Proben verwendeten Bezeichnungen

Vorbehandlung der Spelzen	Behandlung im Microfluidizer	
	3+2	3+8
keine	00-I	00-II
120' Jokro	0/120-I	0/120-II
2 nkat EG & 120' Jokro	2/120-I	2/120-II

EG: Endoglucanase
Jokro: nasse Mahlung

→ höherer Energieeinsatz

↓ intensivere Vorbehandlung

Die chemische Analyse der extrahierten Spelzen und der daraus erzeugten Fibrillen zeigt, dass der Hydrolyserückstand durch die Fibrillenerzeugung von 5,5 % nur leicht auf 4,6 % reduziert wurde (Tab. 26). Das Konzept, das Restlignin in den Spelzen für die Erzeugung natürlicher hydrophober Substituenten an den Fibrillen zu nutzen, konnte demnach umgesetzt werden. Die Reduzierung der Cellulosegehalte in Tabelle 26 ist darauf

zurückzuführen, dass die Cellulose in den Extraktionsrückständen in größeren Kristallverbänden vorliegt als in den Fibrillen. Dadurch tritt bei der analytischen sauren Hydrolyse der Fibrillen ein deutlich höherer Verlust durch Neben- und Abbaureaktionen der Glucose auf.

Um die Fibrillen weiter zu charakterisieren wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen erzeugt. Dabei ergab sich das Problem, dass sich die Fibrillen nach einer Trocknung, wie sie für die üblichen Aufnahmetechniken durchgeführt wird, zusammenlagern. Danach kann ihre native Struktur nicht mehr zweifelsfrei beurteilt werden. Durch Nutzung der Environmental Scanning Electron Microscopy (FEI Quanta 200 FEG) war es möglich, die Aufnahmen auch direkt an Suspensionen durchzuführen und so Trocknungsartefakte zu vermeiden. In Abb. 19a wird deutlich, dass in einer wässrigen Suspension der Fibrillen eine lockere Netzstruktur vorliegt. Dabei gibt es eine deutliche Variation in der Breite der Fibrillen und Fibrillenbündel. Es wurden verschiedene Trocknungs- und Vorbehandlungsmethoden getestet, um die Fibrillen zu trocknen und danach Aufnahmen mit höherer Auflösung zu erhalten. In Abb. 19b sind die Fibrillen auf einem Kohlenstofffasernetz getrocknet worden, in Abb. 19c wurde zusätzlich eine Behandlung mit Iridium zur Verbesserung des Kontrastes vorgenommen. Die Aufnahmen Abb. 19 b und c zeigen, dass die Breite der schmalen Fibrillen bei ca. 15 nm beginnt und dann auch breitere Strukturen vorliegen. Dies entspricht dem Bereich, der auch sonst für Nanofibrillen aus Cellulose angegeben wird.

Tab. 26. Vergleich der Kohlenhydrat- und Ligningehalte in den extrahierten Spelzen und den daraus erzeugten Fibrillen (0/120-II)

	Lignin	Cellulose	Arabinoxytan
	% w/w	% w/w	% w/w
Extrahierte Spelzen	5,5	79,8	13,2
0/120-II	4,6	71,0	13,5

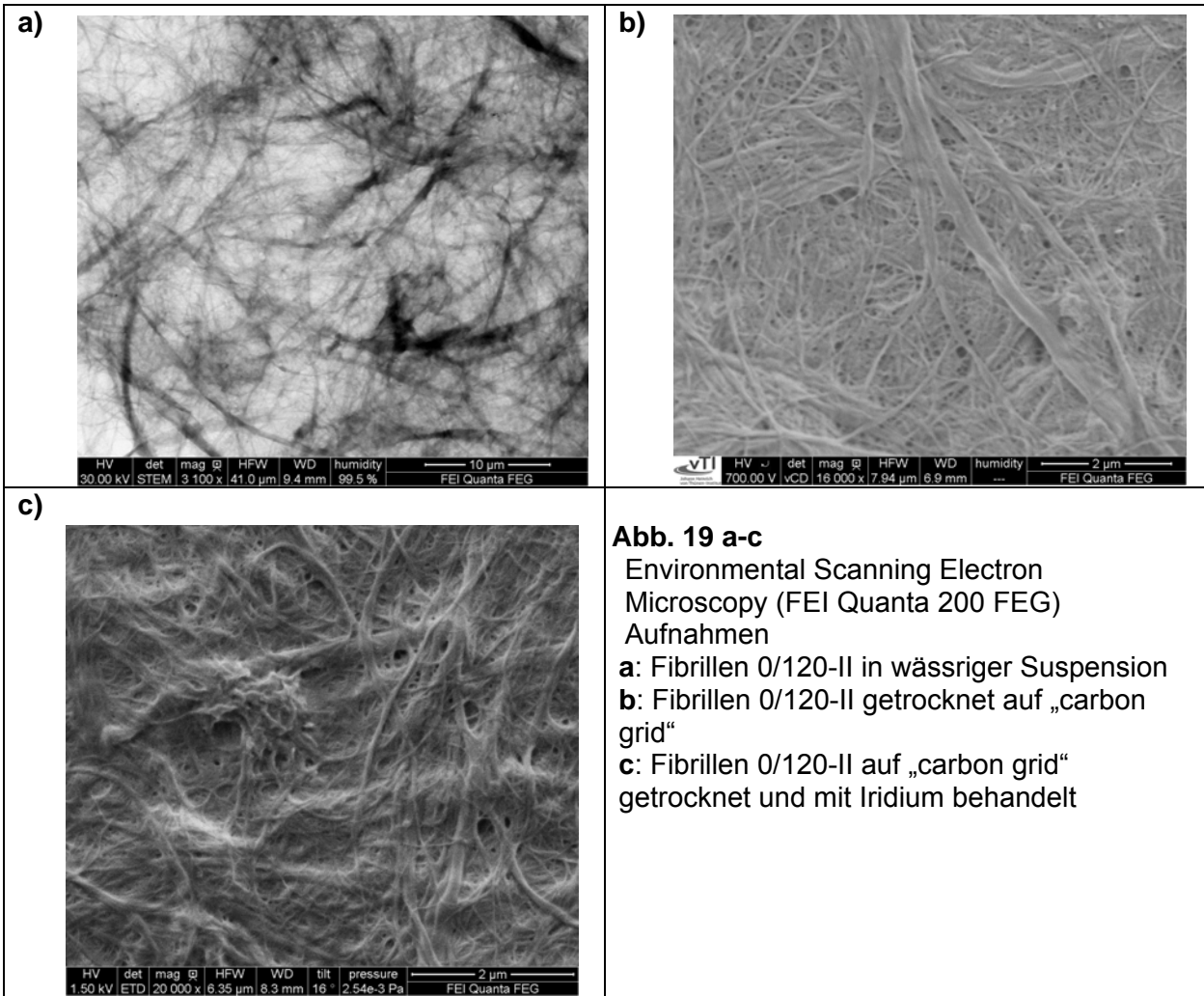


Abb. 19 a-c

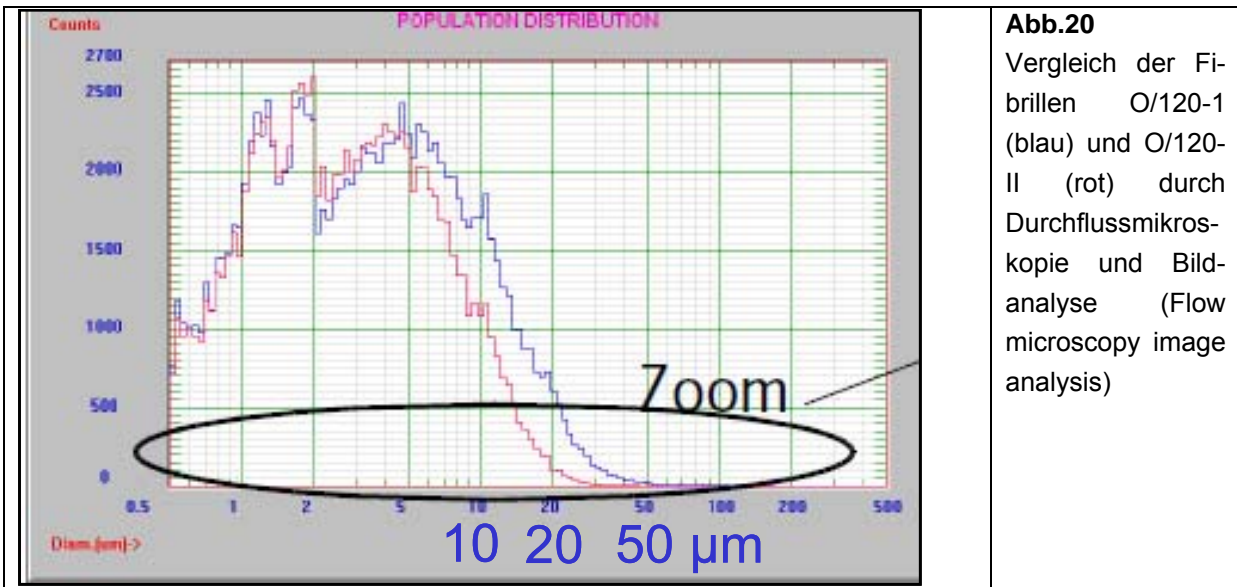
Environmental Scanning Electron
Microscopy (FEI Quanta 200 FEG)

Aufnahmen

a: Fibrillen O/120-II in wässriger Suspension
b: Fibrillen O/120-II getrocknet auf „carbon
grid“

c: Fibrillen O/120-II auf „carbon grid“
getrocknet und mit Iridium behandelt

In der Suspension sind aber auch größere Partikel mit enthalten, die nicht der Nanodimension entsprechen. Um diese Partikel zu charakterisieren, wurden Messungen mit einer Durchfluss-Lichtmikroskopie mit Bildanalyse durchgeführt.



Es zeigte sich, dass die größeren Partikel, die noch in den Fibrillensuspensionen vorhanden waren, im Mittelwert eine Länge von ca. 10 µm und eine Breite von ca. 2 µm aufwiesen. Die Verteilungskurven zeigen dabei für die längsten Fragmente Werte bis zu 20 µm bzw. 50 µm. In Abbildung 20 ist zu erkennen, dass die Probe mit der Microfluidizer-Behandlung geringerer Intensität (O/120-I) die größeren Partikel bis zu 50 µm aufwies. Die Verteilungskurven zeigen aber auch, dass der Unterschied nur an der äußersten Flanke der Verteilung zu erkennen ist (siehe „Oval Zoom“ in Abb. 20). Die intensivere Behandlung im Microfluidizer scheint demnach nur einen sehr geringen Effekt auszuüben, der sich vor allem auf die weitere Zerkleinerung der verbliebenen größeren Partikelstrukturen auswirkt. Für technische Anwendungen, die nicht auf optisch transparente Polymere und Produkte abzielen, scheint dieser Unterschied nicht relevant, so dass die energiesparende verkürzte Behandlung ausreichen wird.

1.5.2 Einsatz der Nanofibrillen zur TiO₂-Retention in Papier

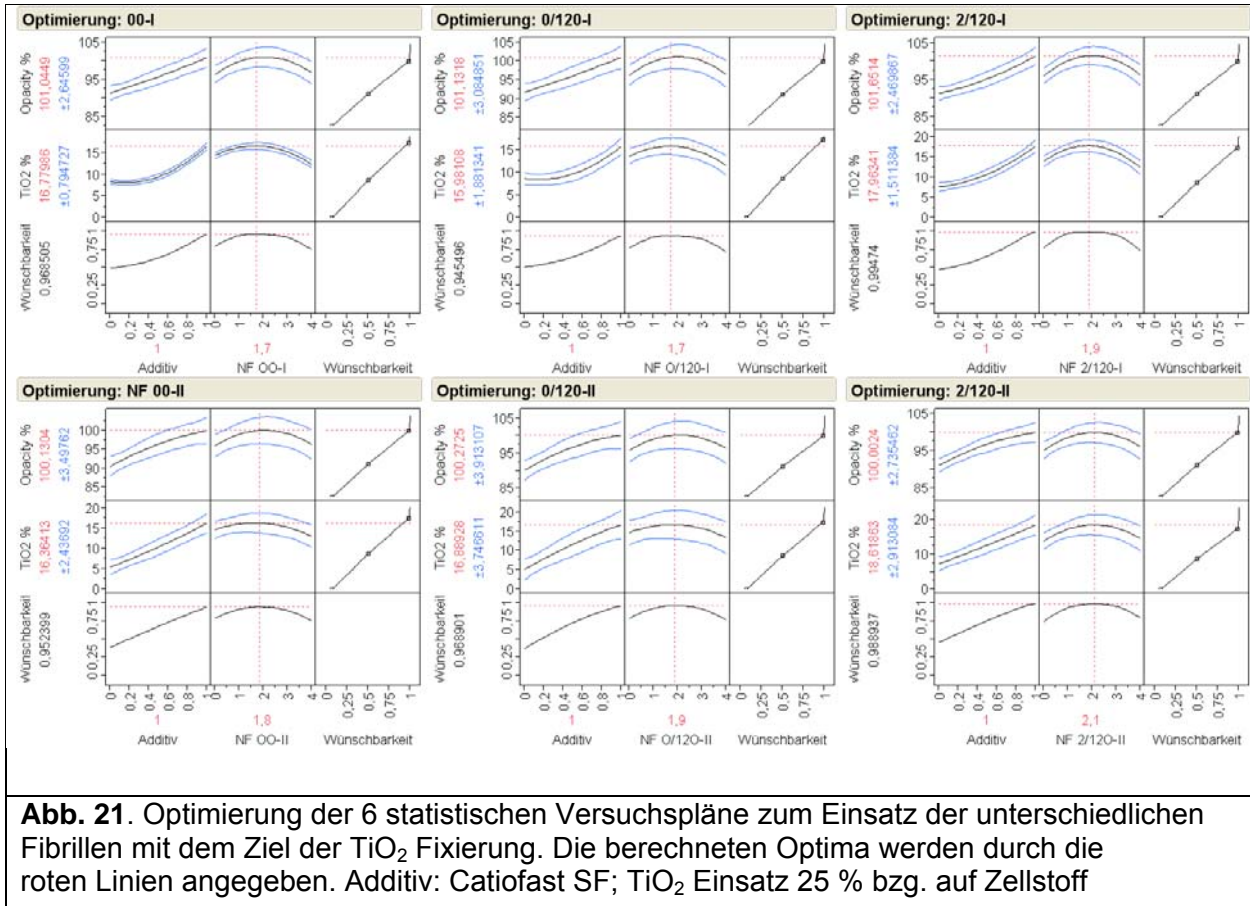
Die 6 unterschiedlichen Fibrillentypen wurden nun jeweils in einem statistischen Versuchsplan in Kombination mit Catiofast SF zur Fixierung von TiO₂ (Einsatz 25 % bzw. auf Zellstoff) eingesetzt. Die Versuchspläne wurden zumeist mit 14 Versuchen und im Falle von 2/120-II mit 19 Versuchen durchgeführt. Insgesamt erfolgten also 89 Versuche, wobei für jeden Versuch 4 Prüfblätter erzeugt wurden. An den Prüfblättern wurden der TiO₂-Gehalt und die Opazität sowie Tensile-, Tear- und Burts-Indices bestimmt. Für die Darstellung der Ergebnisse wird im Folgenden nur auf den TiO₂-Gehalt und die Opazität eingegangen, da dies für die Beurteilung entscheidend ist.

Für alle vier Fibrillentypen wurden sehr ähnliche Zusammenhänge festgestellt (Abb. 21). Unter optimalen Bedingungen zur Fixierung des TiO₂ sollte jeweils 1 % Catiofast SF (bzw. auf TiO₂) und 1,7-2,1 % Fibrillen (bzw. auf Zellstoff) eingesetzt werden. Dabei wurden TiO₂ Gehalte im Papier zwischen 16 und 18,6 % sowie Opazitäten von 100-101 % ermittelt (100 % ist das real mögliche Maximum). Die Retentionsraten für die berechneten Optima sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

Es ist interessant, dass zwischen den verschiedenen Behandlungen im Microfluidizer kein nennenswerter Unterschied besteht. Die intensive Vorbehandlung 2/120 ergibt für beide Behandlungen etwas höhere Retentionsraten. Dabei waren aber auch die berechneten Einsatzmengen etwas erhöht.

Basierend auf den bisherigen Untersuchungen wurde 300 g Extraktionsrückstand erzeugt und mit der Jokro-Mühle 120 min gemahlen. Dieses Material wurde dann im Technikum der Firma Anasysta/Microfluidics zu je 150 g Fibrillen analog zu den Versuchen O/120-I und O/120-II verarbeitet (Stoffdichten: Vordispersierung 3 %; O/120-I 1,5 %; O/120-II 0,75 %). Die Fibrillen wurden für Versuche bei der Firma Ahlstrom eingesetzt.

Die erzeugten Fibrillen wurden vergleichend mit den Fibrillen der Vorversuche (Abb. 21 und Tab. 27) getestet und wiesen die gleichen Eigenschaften und retentionsverbessernde Wirkung auf. Mit diesen Proben wurden dann noch einige Versuche zur weiteren Optimierung der Dosierweise durchgeführt. Diese Versuche wurden aber nicht mit der unter der zuvor beschriebenen Dosierung (1 % Catiofast SF & 1,7-1,9 % NF) durchgeführt, sondern unter Einsatz einer geringeren Catiofast SF-Menge von 0,25 % und einem höheren NF-Einsatz von 2,9 % für O/120-I und 2,5 % für O/120-II. Unter diesen Bedingungen sind die Retentionsraten des TiO₂ etwas geringer. Die Bedingungen sollten aber die Frage, wo und wann das Catiofast SF zudosiert wird, noch deutlicher abbilden.



Tab. 27. Optimale Fibrilleneinsatzmengen (NF), die in den 6 Versuchsplänen (Abb. 21) berechnet wurden sowie die daraus resultierenden Retentionsraten von TiO₂ (d.h. TiO₂ im Papier / TiO₂-Einsatz in %)

Fibrillen-Typ	NF-Einsatz (% bzw. Zellstoff)*	TiO ₂ -Retentionsrate (% bzw. auf TiO ₂ -Einsatz)
00-I	1,7	67
0/120-I	1,7	64
2/120-I	1,9	72
00-II	1,8	65
0/120-II	1,9	68
2/120-II	2,1	74

* Zusätzlich: Einsatz von Catiofast SF jeweils 1 % bzw. auf TiO₂

Die Dosierweisen wurden wie folgt durchgeführt:

UT: mit Ultra-Turrax alle drei Komponenten gemeinsam suspendiert (Catiofast SF, NF & TiO₂) und dann zur Faserstoffsuspension gegeben (Analog zu den statistischen Versuchsplänen)

- UT pH 6:** wie oben mit zusätzlicher Einstellung des pH auf 6
- V:** Catiofast SF wird erst in den Verteiler zur Faserstoff-Suspension gegeben. Dann erfolgt die Zugabe der Suspension aus NF + TiO₂
- M:** Die Suspension aus NF + TiO₂ wird zuerst zur Faserstoff-Suspension gegeben. Dann erfolgt die Zugabe des Catiofast SF

Die Darstellung der erhaltenen TiO₂-Gehalte in den Prüfpapieren zeigt, dass durch die Dosierweise **V** gegenüber der zuvor genutzten Dosierweise **UT** eine erhebliche Verbesserung der Retentionsraten erreicht werden kann (Abb. 22). Diese Steigerung betrug ca. 12-13 % für die Versuche mit der Probe 0/120-II und ca. 50 % für die Probe 0/120-I.

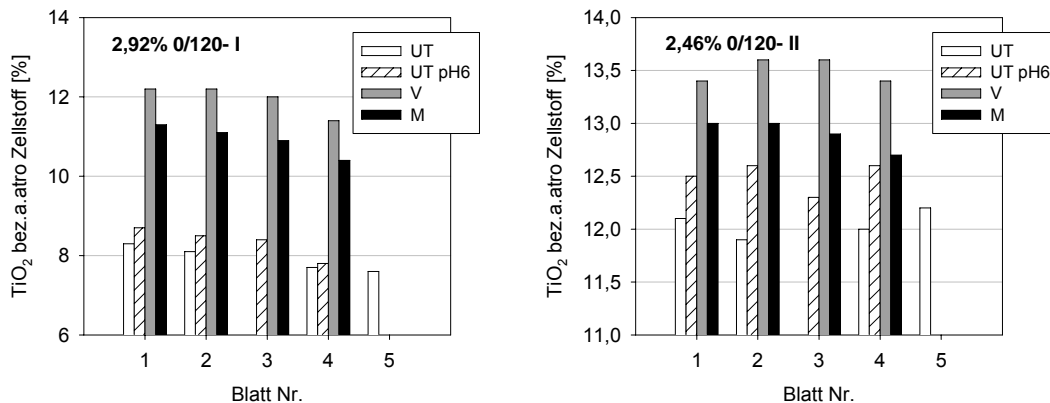


Abb. 22. Variation der Dosierweise beim Einsatz von Fibrillen/Nanofibrillen und Catiofast. Erläuterung der Dosierweise im Text.

Aus diesen Versuchen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Fibrillen/Nanofibrillen ermöglichen sehr hohe Retentionswerte
- Die Variation der Dosierweise ermöglicht voraussichtlich weitere Verbesserungen
- Die Vorbehandlungen haben einen spürbaren, aber nicht sehr großen Einfluss auf die Eigenschaften der Fibrille
- Die beiden unterschiedlichen Behandlungen mit dem Microfluidizer ergeben keinen wesentlichen Unterschied in den Produkteigenschaften
- Der Extraktionsrückstand ist demnach als Rohstoff für einen kostengünstigen Prozess zur Fibrillenerzeugung besonders gut geeignet

1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen am vTI

Einfluss der Xylane auf die Papierfestigkeiten

Einsatz von Arabinoxylan ohne weitere Funktionalisierung (AX)

Die Wirkung von AX auf die Festigkeiten von Papier ist stark vom Mahlgrad und vom Zellstofftyp abhängig. Die positive Wirkung des AX auf die Festigkeiten nimmt dabei mit der Mahlung deutlich ab. Generell ist die Wirkung bei Sulfitzellstoffen höher als bei Sulfatzellstoffen und bei Nadelholz Zellstoffen höher als bei Laubholz Zellstoffen. AX hat dabei auch in Wechselwirkungen mit Epichlorhydrinharzen eine positive Wirkung.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz unmodifizierter Xylane am besten bei Produkten mit niedrigem Mahlgrad zum Tragen kommt. Unter diesen Umständen kann auch in Wechselwirkung mit Epichlorhydrinharz der Tensile-Index um ca. 50-55 % und der Tear-Index um ca. 20-25 % verbessert werden. Der Einsatz unmodifizierter Xylane könnte demnach für Tissue-Produkte interessant sein. Für die von der Firma Ahlstrom Osnabrück erzeugten Produkte, die aufgrund ihres Anwendungsprofils höhere Mahlgrade von 25-35 °SR benötigen, ist der Effekt der unmodifizierten Xylane aber zu gering, als das sich ein Einsatz rechtfertigen lässt.

Einsatz von kationsiertem Arabinoxylan (kAX)

Die Wirkung von kationsiertem Xylan (kAX) auf die Festigkeiten von Papier zeigt nicht mehr die starke Mahlgradabhängigkeit. Die positive Wirkung des kAX auf die Festigkeiten lässt sich nun auch bei höheren Mahlgraden erreichen. Für niedrige Mahlgrade zeigt das kAX keine Vorteile gegenüber dem Ausgangsprodukt ohne Funktionalisierung. Demnach ist z.B. für Tissue-Produkte eine Kationisierung nicht sinnvoll. Für Produkte mit höheren Mahlgraden kann dadurch aber eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Hier konnte das kAX im Laborversuch das synthetische Additiv Giluton ersetzen. Dafür ist aber am Xylan ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt erforderlich, der auch weitere Kosten verursacht. Die Anwendung von kAX zur Steigerung der Festigkeiten ist daher sicher eher für hochwertige Produkte zu rechtfertigen.

Einfluss der Xylane auf die TiO₂-Fixierung

Der Einsatz von AX für die Fixierung von TiO₂ ist ohne weitere Funktionalisierung nicht aussichtsreich. Das unmodifizierte AX hatte sogar einen negativen Einfluss auf die TiO₂-Fixierung. Durch die Kationisierung wird die Wirksamkeit aber erheblich verbessert. Hier wurden die Kombinationen mit verschiedenen kommerziellen Additiven und unterschiedliche Dosierreihenfolgen erprobt. Als besonders aussichtsreich erscheint die Anwendung in einem Dual-Polymer-System mit anionischer Stärke. Wenn diese Anwendung weiter entwickelt werden kann, würde sich hier ein Retentionssystem ergeben, das vollständig auf nachwachsenden Rohstoffen basiert.

Erzeugung und Verwendung von Nanofibrillen aus dem Extraktionsrückstand

Die Erzeugung von Nanofibrillen ist eine aussichtsreiche Verwendung für den Rückstand, der nach der Xylanextraktion aus den Haferspelzen zurückbleibt. Durch die hohe Zugänglichkeit der Spelzen erscheint, im Vergleich zu publizierten Verfahren, eine vereinfachte und energieeffizientere Herstellung der Fibrillen möglich. Die geringen Restligningehalte sollten

zudem eine leichte Hydrophobisierung der Produkte und damit eine spezifische Oberflächen-Charakteristik erzeugen.

Der Einsatz der Nanofibrillen zur Retention von TiO_2 in Papieren zeigte, auch in Wechselwirkung mit kationischen Retentionshilfsmitteln, deutlich positive Effekte und sollte weiter untersucht werden. Für die Retentionsversuche bestätigte sich, dass die mit geringerem Energieeinsatz erzeugten Produkte sich nur geringfügig von den unter hohem Energieeinsatz erzeugten Produkten unterscheiden.

Ausblick auf weitere Forschungsansätze

Die hier dargestellten Arbeiten am vTI zeigen für die Zukunft mehrere aussichtsreiche Ansätze auf, die in weiteren Projekten fortgeführt werden sollen.

Für die Xylane erscheint vor allem die weitere Untersuchung kationischer Produkte aussichtsreich. Hier sollte in Zukunft der Einfluss unterschiedlicher DS-Werte und diverser funktioneller Gruppen grundlegend untersucht werden. Neben der Fixierung von anorganischen Additiven wie TiO_2 soll dabei vor allem auch die Möglichkeit von Oberflächenbeschichtungen (Coating), antimikrobiellen Ausrüstungen und Ankergruppen für Sensoren mit dem Ziel intelligenter Verpackungsprodukte untersucht werden.

Für die Nanofibrillen wird der Einsatz im Papier weiter eine interessante Anwendung sein. Zusätzlich sollen die Fibrillen aber auch in Verbundwerkstoffen eingesetzt werden, da die hydrophoben Oberflächen die Kompatibilisierung mit synthetischen Polymeren sicher günstig beeinflusst.

1.7 Untersuchungen mit der Versuchspapiermaschine bei der Firma Ahlstrom Osnabrück GmbH

Ausgangssituation

Ahlstrom ist führender Hersteller von faserbasierten Spezialmaterialien und arbeitet stetig an der ökonomischen, ökologischen wie technischen Weiterentwicklung seiner Produkte. Von daher war das Thema „Einsatz von Xylan als neuartiges Papierhilfsmittel“ ein wichtiges und interessantes Untersuchungsthema für Ahlstrom, zum einen in Bezug auf vorteilhafte verarbeitungstechnische Eigenschaften (Verbesserung der Festigkeit, Verbesserung der Laufeigenschaften beim Papierherstellungsprozess), zum anderen in ökonomischer, betriebswirtschaftlicher Hinsicht, d.h. Verbesserung der TiO_2 -Retention, Verringerung der TiO_2 -Verluste, Einsparung von trockenverfestigenden Hilfsmitteln. Die von Ahlstrom Osnabrück hergestellten Spezialpapiere sind im Wesentlichen auf Basis Primärfaser aufgebaut (d.h. Frischfasern aus Laub- und Nadelholzzellstoffen), kombiniert mit verschiedenen Hilfsmitteln (natürliche, organische od. anorganische Stoffe) und finden in diversen vornehmlich technischen Applikationen Anwendung. (z.B. als Vorimprägnatpapier, Tapetenroh papier, Kabelisolierroh papier, Beschichtungsroh papier, Schleifroh papier etc.)

Ahlstrom lag das anwendungstechnische Interesse v.a. in Bezug auf die Verbesserung vom Retentions- bzw. Flockungsverhalten von TiO_2 . TiO_2 ist zum einen ein extrem teures Pigment (s. Einkaufspreis von TiO_2 v. ca. 2,0 EUR/kg ggü. ca. 0,4 EUR/kg für Clay – Pigment). Auf den Einsatz von Titandioxid kann jedoch nicht verzichtet werden, weil nur mit diesem Pigment die notwendigen Lichtstreuungseffekte (Opazitäten) erreicht werden können. Sehr

erschwerend stellt sich dar, dass das TiO_2 aufgrund seiner Teilchenfeinheit ($0,25 \mu\text{m}$ Durchmesser) extrem schwierig zu retendieren ist. Die Untersuchungen wurden im Zeitraum 2006 bis 2010 durchgeführt und zunächst von Dr. Miletzky und nachfolgend von Herrn Arnold geleitet.

Beschreibung der Versuche

Die ersten Arbeiten waren auf die Verbesserungen der Papierfestigkeiten ausgerichtet. Versuche mit gewaschenem, getrocknetem Xylan ohne Zusatz weiterer Leimungsmittel führten zu besseren Ergebnissen im Vergleich zu vorgereinigtem Material. Insbesondere in Bezug auf die Durchreißfestigkeit (Tear-Index) zeigten sich zunächst positive Eigenschaftspotentiale von Xylan, da das Xylan anscheinend nicht zu einer starken Versprödung des Papiers neigte wie vergleichbare Stärken.

Die Nachteile der schlechten Eigenschaften des nicht-ionischen Xylans sollten durch Zugabe von kationischen Produkten (Fixierhilfsmitteln) ausgeglichen/behoben werden. Diverse Versuche mit unterschiedlichen Kationisierungs-Fixiermitteln führten zur Auswahl von Catiofast SF, wobei sich durch Änderung von Dosierweise, Dosierreihenfolge, Dosiermengen und Verweilzeiten nicht immer nachvollziehbare Eigenschaftsveränderungen hinsichtlich Formation, Retention, Flokkulation etc. ergaben.

Nach der Phase der Blattbildneruntersuchungen sollten die Versuche auf der Versuchspapiermaschine (VM) im Technikum der Ahlstrom Osnabrück GmbH z.T. wiederholt werden. Die auf der VM gemachten Erkenntnisse erlauben eine bessere Vorhersage über mögliche Effekte für spätere Papiermaschinenversuche.

Leider konnten die auf dem Blattbildner gewonnenen positiven Ergebnisse nicht eins zu eins auf die Verhältnisse der Versuchspapiermaschine (Prinzip Langsiebmaschine) wiedergefunden werden.

Auf der VM konnte eine retentionssteigernde Wirkung durch Xylanzugabe nicht nachvollzogen werden. Auch Änderung der Dosierreihenfolge, der Dosiermengen, pH-Werte etc. blieben erfolglos.



Abb. 23. Versuchspapiermaschine im Technikum der Technikum der Papierfabrik Ahlstrom Osnabrück GmbH

Für die weiteren VM-Versuche wurden die in der Papierindustrie üblicherweise eingesetzten Nassfestmittel eingesetzt (=> Epichlorhydrinharze; Giluton 1100/28N). Auch hier konnten keine wirklichen Verbesserungen von Xylan im Vergleich zu herkömmlich eingesetzten Systemen (Epichlorhydrin-Harzen) festgestellt werden.

Es kann vermutet werden, dass das kationische Fixiermittel mit dem Xylan keine scherstabile Wechselwirkung eingegangen ist. Zur Vermeidung von eventuellen Abscherungen der kationischen Fixiermittel wurde versucht, durch „echte“ Kationisierung von Xylan (kAX) einen scherstabilen Komplex zu erzeugen.

Entsprechende Versuche im März 2009 auf der VM im Technikum der Ahlstrom Osnabrück GmbH zeigten, dass sowohl mit dem konventionellen Xylan (AX) als auch mit dem speziell kationisiertem Xylan keine Verbesserung der Retention – angezeigt durch erhöhte Opazität – erkannt werden konnte. Sowohl kAX als auch in dieser Versuchreihe eingesetzten/getesteten Nanofibrillen führten bei weiterer Hitzebehandlung (Trockentemp. > 150 °C bei der Lacktrocknung) zu einer deutlichen, für einen Einsatz im Möbelbereich nicht akzeptablen Vergilbung des Vorimprägnatpapiers. Diese Verfärbung kann darauf zurückgeführt werden, dass beide Produkte ohne vorhergehende Bleiche eingesetzt wurden. Die Kationisierung wurde an einem ungebleichten Xylan mit Restlignin durchgeführt, da in den positiven technologischen Laborbefunden beim vTI kein Unterschied zwischen gebleichtem und ungebleichtem Xylan bestand. Beim Einsatz von gebleichtem Xylan für die Kationisierung würde sich die Verfärbung sicherlich vermeiden lassen.

Leicht positive Effekte bzgl. Festigkeit u. Retention zeigten sich durch kombinierten Einsatz von aS und kAX wobei zur Erhärtung weitere VM Versuche notwendig wären.

Beurteilung der Versuche bei der Firma Ahlstrom

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die anfangs im Labormaßstab gezeigten positiven Tendenzen als neuartiges Retentions- und die Festigkeit verbesserndes Hilfsmittel in den weiteren halbtechnischen Untersuchungen der VM nicht eindeutig bestätigt werden konnten. Der hinsichtlich Lichteinheit neg. Effekt des kationisierten Xylans würde den Einsatz in Vorimprägnatpapieren für dekorative Oberflächen von Möbeln verbieten. Dieser Effekt könnte aber sicher durch eine Bleiche vor der Kationisierung unterbunden werden.

Der Effekt, dass die positiven Laborbefunde nicht auf die Papiermaschine übertragen werden konnten, ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Stoffdichten und Retentionsmechanismen zurückzuführen. Am Rapid Köthen Laborblattbildner werden lediglich Stoffdichten von 0,03 % eingesetzt, während an der Versuchspapiermaschine eine höhere, praxisübliche Stoffdichte von ca. 0,8 % eingestellt wird. Durch die geringe Stoffdichte am Rapid Köthen ist die Gefahr des Verlustes von Feinstoffen und Additiven sehr viel höher und wird durch die diversen getesteten Xylanprodukte reduziert. Auf der Versuchspapiermaschine ist durch die höhere Stoffdichte und eine Teilrezirkulation des Maschinenwassers der Filtrationseffekt auf und in dem Faservlies stärker, so dass der positive Xylaneffekt aus den Laboruntersuchungen nicht mehr zum Tragen kommt.

Für Verbesserungen des Xylaneinsatzes könnte eine weitere Untersuchung der kationischen Xylane betrachtet werden. Dabei sollte zum einen gebleichtes Material eingesetzt werden, um die beschriebenen Verfärbungen zu vermeiden. Zum anderen sollte der Substitutionsgrad systematisch variiert werden, um die optimale Funktionalisierung der Xylane zu ermitteln. Das Einsatzpotential für derartige Produkte könnte in der Masse durch die Kombination mit anionischen Produkten, insbesondere Stärken, gegeben sein. Hier sollten aber die Laboruntersuchungen unter den Stoffdichte-Bedingungen der späteren Maschinenversuche

durchgeführt werden. Dies kann mit einem Rapid Köthen Blattbildner nicht realisiert werden und erfordert eine Modifikation des Versuchsaufbaus z.B. durch Einsatz eines Drainage Jar. Zusätzlich sollte geprüft werden, welche Einsatzmöglichkeiten sich für Xylane im Strich der Papieroberfläche ergeben.

2. Voraussichtlicher Nutzen

Die in diesem Vorhaben erarbeiteten Ergebnisse zeigen für die Zukunft mehrere aussichtsreiche Ansätze auf, die in weiteren Projekten fortgeführt werden sollen.

Für die Xylane erscheint vor allem die weitere Untersuchung kationischer Produkte aussichtsreich. Dabei sollte zum einen gebleichtes Material eingesetzt werden, um die beschriebenen Verfärbungen zu vermeiden. Zum anderen sollten sowohl der Substituent als auch der Substitutionsgrad systematisch variiert werden, um die optimale Funktionalisierung der Xylane zu ermitteln. Das Einsatzpotential für derartige Produkte könnte in der Masse durch die Kombination mit anionischen Produkten, insbesondere Stärken gegeben sein. Hier sollten aber die Laboruntersuchungen unter den Stoffdichte-Bedingungen der späteren Maschinenversuche durchgeführt werden. Dies kann mit einem Rapid Köthen Blattbildner nicht realisiert werden und erfordert eine Modifikation des Versuchsaufbaus z.B. durch Einsatz eines Drainage Jar. Zusätzlich sollte geprüft werden, welche Einsatzmöglichkeiten sich für Xylane im Strich der Papieroberfläche ergeben.

Neben der Fixierung von anorganischen Additiven wie TiO_2 soll dabei vor allem auch die Möglichkeit von Oberflächenbeschichtungen (Coating), antimikrobiellen Ausrüstungen und Ankergruppen für Sensoren mit dem Ziel intelligenter Verpackungsprodukte untersucht werden.

Für die Nanofibrillen wird der Einsatz im Papier weiter eine interessante Anwendung sein. Zusätzlich sollen die Fibrillen aber auch in Verbundwerkstoffen eingesetzt werden, da die hydrophoben Oberflächen die Kompatibilisierung mit synthetischen Polymeren sicher günstig beeinflusst. Aufgrund der günstigen Ergebnisse im Rahmen dieses Projektes wird vTI im Jahr 2010 gemeinsam mit der Universität Hamburg einen Microfluidizer beschaffen können, um den Einsatz von Nanofibrillen im Papierbereich weiter zu untersuchen.

Die Projektbearbeiter haben Aktivitäten eingeleitet, um entsprechende Projekte im nationalen Rahmen wie auch im Rahmen des 7. Rahmenprogramms der EU weiterzuführen.

vTI hat sich gemeinsam mit der University of Maribor Slovenia, Joanneum Research Austria, Xylophane AB Sweden, Zavod za zdravstveno varstvo Maribor/Slovenia, Systech Instruments LTD Great Britain, Mondi Uncoated Fine & Kraft Paper GmbH Austria, TecSense Austria, Ceresan Erfurt GmbH Deutschland, Multi Papier Sans Fin BV/netherlands am Call FP7-NMP-2010-SME-4 beteiligt.

Die Titel des Vorschlags lautete „*Smart and Active Biobased Packaging System with Anti-Microbial Properties and Integrated Sensors*“.

Leider hat der Vorschlag die 2. Stufe des Antragsverfahrens nicht erreicht.

Universität Hamburg/vTI-HTB hat gemeinsam mit dem Thüringischen Institut für Textil- und Kunststoffforschung (TITK) in Rudolstadt einen AIF-Antrag gestellt, um kationische Arabinoxylenderivate (AXD) im halbtechnischen Maßstab herzustellen.

1. als Zusatzmittel bei der Papierherstellung, um die Festigkeitseigenschaften, Füllstoff- und Feinfaserretention zu verbessern
2. als Flockungshilfsmittel bei der Abwasserreinigung, da durch die Adsorption der AXD suspendierte Feststoffe wie z.B. Phosphate und diverse Schwermetalle ausgefällt werden können
3. als intelligente Hydrogele, die pH-Wert und temperaturabhängig Wasser aufnehmen bzw. abgeben und somit ihren Quellungszustand verändern
4. als antimikrobielle und katalytisch aktive Oberflächen, da kationische AXD antibakterielle Eigenschaften aufweisen und als Trägersubstanz für antimikrobielle sowie katalytisch aktive Nanopartikeln dienen können

3. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Wesentlichen hat sich die Arbeitsgruppe von P. Gatenholm an der Chalmers University of Technology in Göteborg/Schweden mit der Gewinnung von Xylanen aus Birkenholz und Gerstenschalen sowie der Verwendung der isolierten Xylane für die Herstellung von Filmen und für die Adsorption an Cellulosefasern beschäftigt.

Im Rahmen der Arbeiten zur Adsorption von Xylan an Cellulose wurde bestätigt, dass dieser Vorgang die Papierfestigkeiten steigern kann. Die verwendeten Xylane aus Gerstenschalen waren überwiegend ungebleicht und enthielten entsprechend Lignin. Es konnte bestätigt werden, dass das Restlignin die Löslichkeit und das Aggregationsverhalten von Xylanen beeinflusst. Auch die schwedische Arbeitsgruppe griff zum Mittel der Kationisierung, um die Adsorption des Xylans auf der Zellstoffoberfläche zu beschleunigen.

Auf die Zellstoffoberfläche aufgebrauchte Laubholzxylyane verbesserten die Quellbarkeit der Stoffe, ihre Porosität, die spezifische Faseroberfläche und die Faserflexibilität.

Relevante Publikationen der schwedischen Arbeitsgruppe:

T. KÖHNKE; C. PUJOLRAS ; P. GATENHOLM, J.P. ROUBROEKS (2008): The effect of barley husk arabinoxylan adsorption on the properties of cellulose fibres. *Cellulose* 15(4), 537-546

P. WESTBYE; T. KÖHNKE; P. GATENHOLM (2008): Fractionation and characterization of xylan rich extracts from birch. *Holzforschung* 62, 31-37.

P. WESTBYE; T. KOHNKE; P. GATENHOLM, W. GLASSER (2007): The influence of lignin on the self-assembly behaviour of xylan rich fractions from birch (*Betula pendula*) *Cellulose* 14, 603-613.

T. KÖHNKE, H. BRELID, G. WESTMAN (2009): Adsorption of cationized barley husk xylan on kraft pulp fibres: influence of degree of cationization on adsorption characteristics, *Cellulose* 16,6, 1109-1121.

Å. ÖSTLUND, T. KÖHNKE, L. NORDSTIERNA und M. NYDÉN (2010): NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying Cellulose 17, 321-328.

T. KÖHNKE, K. LUND, H. BRELID, G. WESTMAN (2010): Kraft pulp hornification: A closer look at the preventive effect gained by glucuronoxylan adsorption. Carbohydr. Polym. Online first. 8 Seiten.

4. Darstellung der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen

Publikationen und Patente

Puls, J., Schröder, N., Stein, A., Janzon, R., Saake, B. (2006): Xylans from oat spelts and birch kraft pulp. Macromol. Symp. 232, 85-92.

SCHRÖDER, N.; ENGELHARDT, J.; KRÜGER, CH. ; BUSSE, T. ; SAAKE, B.; PULS J. (2006): Method for preparing modified cellulose pulp. WO2006081845. [Einzelmeldungen: EP 1 688 534, US2006169432].

Puls, J., Ramirez, F., Schröder, N., Saake, B. (2007): Modifikation der Eigenschaften von Sulfite- und Sulfatzellstoffen durch Xylanadsorption. Berichtsband PTS-Faserstoffsymposium, 27.-28. November 2007, Dresden.

Ramirez, F., Puls, J., Zuniga, V., Saake, B. (2008): Sorption of corn cob and oat spelt arabinoxylan onto softwood kraft pulp. Holzforschung 62, 329-337.

SAAKE, B.; MILETZKY, F.; SCHRÖDER, N.; PULS, J. (2008): The potential of oat spelt arabinoxylan as paper additive. In: Proceedings 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Schweden, pp. 60-64

RAMIREZ, F.; ESQUIVEL, M.; ESCALANTE, M.; ZUÑIGA, V.; PULS, J.; RIEGERT, C.; ERASMY, N.; LEBIODA, S.; SAAKE, B (2008): Extraction and sorption of corncob arabinoxylan onto softwood kraft pulp. In: Proceedings 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stockholm, Schweden, pp. 234-238

Gärtner, M. (2009): Untersuchung des Einflusses von kationisiertem Xylan auf die Retention von Titandioxid in Papier. Bachelorarbeit im Fachbereich Holzchemie des Studienganges Holzwirtschaft der Universität Hamburg

Vorträge und Poster:

B. Saake (2008): Erzeugung von Arabinoxylan und Faserstoff aus Haferspelzen Vortrag 2008

J. Puls (2008) Einsatz von Biopolymeren in der Papierindustrie. Vortrag Kreativworkshop Biopolymere - Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie. (Weiße Biotechnologie Brandenburg) 08.07.2008 Berlin

B. Saake, T. Busse & J. Puls (2005): The effect of xylan adsorption on the properties of sulfite and kraft pulps. 59th Appita Annual Conference and Exhibition: Incorporating the 13th ISWFPC (International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry), Auckland, New Zealand, 16-19 May 2005: Proceedings

J. Puls, N. Schröder, B. Saake B.(2007). Modifizierung der Eigenschaften von Sulfit- und Sulfatzellstoffen durch Xylanadsorption. PTS Faserstoffsymposium Dresden, 27.-28.11.2007

B. Saake (2008): The potential of oat spelt arabinoxylan as paper additive. Vortrag anlässlich 10th EUROPEAN WORKSHOP ON LIGNOCELLULOSICS AND PULP 2008, Stockholm, Schweden (27.08.2008)

B. Saake (2007) Gewinnung von Xylanen und ihr Einsatz als Papieradditiv. Vortrag anlässlich Sitzung des INFOR-Forschungsrates (Kuratorium für Forschung und Technik der Zellstoff- und Papierindustrie im VDP), Hamburg 08.03.2007

B. Saake (2008): Anwendungspotential von Xylan in der Papierindustrie. PTS-WORKSHOP NACHWACHSENDE ROHSTOFFE FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE. Heidenau 29.10.2008.

K. Schwikal, K. Petzold, Th. Heinze, B. (2009): The application potential of chemical functionalized xylyans. Poster anlässlich BIOREFINICA, Osnabrück, 27-28.01.2009

K. Schwikal, Th. Heinze, B.Saake, A. Kaya, A.R. Esker (2009): Adsorption on modified xylan onto cellulose surfaces and their use as paper additive. Poster anlässlich HYBRID MATERIALS 2009, Tours/Frankreich, 15-19.03.2009

D. Kahlke (2009): Gewinnung von Xylan aus Haferspelzen. Vortrag anlässlich Abschlusskolloquium im BMBF-Forschungsvorhaben „Xylan – ein neuartiges Papieradditiv“ bei der PTS in München am 27.10.2009.

B. Saake (2009): Xylan als Papieradditiv. Vortrag anlässlich des Abschlusskolloquiums im BMBF-Forschungsvorhaben „Xylan – ein neuartiges Papieradditiv“ bei der PTS in München am 27.10.2009.

5. Glossar

Anionische Stärke	negativ geladene Stärke
Beating Time	Mahldauer
Bulk	Spezifisches Papiervolumen
Burst-Index	Die Berstfestigkeit wird ausgedrückt als der senkrecht auf die Oberfläche einer Probe einwirkende maximale gleichmäßig verteilte Druck, dem diese Probe unter Prüfbedingungen widerstehen kann. Der Burst-Index ist die Berstfestigkeit geteilt durch die Flächenmasse.
Degree of Polymerisation	Polymerisationsgrad; Die Anzahl der Monomereinheiten in einem Polymermolekül wird als Polymerisationsgrad bezeichnet. Er bestimmt die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Polymers.
Degree of Substitution	Substitutionsgrad; gibt die durchschnittliche Anzahl veretherter Hydroxyl-Gruppen in einer Glucose Einheit an.
Durchreißfestigkeit	Die Durchreißfestigkeit ist die mittlere Kraft, die erforderlich ist, um einen Einschnitt bei einem einzelnen Blatt Papier fortzusetzen.
Endoglucanasen	Cellulolytische Enzyme, die amorphe Cellulose zufällig entlang der Cellulosekette in Fragmente spalten
Formationsindex	Gleichmäßigkeit der Masseverteilung (Fasern und andere Papierbestandteile)
Giluton	Epichlorhydrinharz; Papieradditiv zur Verbesserung der Nassfestigkeit
Gurley	Kurzform für die Messung der Luftdurchlässigkeit nach Gurley
Kationisiertes Xylan	positiv geladenes Xylan
Kiefernzellstoff (Arauco)	Langfasriger (ca. 3,3mm) Sulfatzellstoff, gewonnen aus <i>Pinus radiata</i> vom chilenischen Zellstoffhersteller Arauco
Klason-Lignin	Lignin, welches quantitativ durch Säurebehandlung von lignifiziertem Zellwandmaterial als Hydrolyserückstand bestimmt wurde
Laubholzzellstoff (Aracruz)	Kurzfasriger (1mm) Sulfatzellstoff gewonnen aus <i>Eucalyptus grandis</i> vom brasilianischen Zellstoffhersteller „Aracruz Celulose“
Microfluidizer	Im Mikrofluidizer wird das zu verarbeitende Material unter Druck mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/s durch Mikrokanäle im Innern der Interaktionskammer geleitet. Die dort erzeugten Scher- und Prallkräfte bewirken eine enorme Verbesserung der Produktqualität in Form von feinsten Partikeln und engen Partikelgrößenverteilungen.
Opazität	Die Opazität ist das Maß der Lichtundurchlässigkeit des Papiers, ausgedrückt in Prozenten in Relation zu reflektiertem Licht. Papier, das viel Licht durchlässt, ist transparent; Papier, das wenig Licht durchlässt, ist opak (undurchsichtig). Je höher der Wert, umso opaker (lichtundurchlässiger) ist das Papier.
Reißlänge	Die Reißlänge ist die Länge eines Streifens Papier mit definierter Breite, wenn dieser frei aufgehängt durch das Eigengewicht reißt.
Schopper-Riegler	Der Schopper Riegler Wert (°SR) ist ein Maß des Entwässerungsverhaltens für einen im Wasser suspendierten Faserstoff.
Scott Bond	Die Spaltfestigkeit (internal Bond) umschreibt die Papierfestigkeit in Dicke- oder auch Z-Richtung. Sie ist eine wichtige Eigenschaft für den Druckprozess und die Weiterverarbeitung. Die Scott Bondmethode misst die Energie, die benötigt wird, um die Probe mit einer Geschwindigkeit stark aufzuspalten.
Tear-Index	Durchreißfestigkeit [mN]/Flächengewicht [g/m ²]
Tensile-Index	Zug-Index; Größe für die Belastung in Zug-Richtung

Abkürzungsverzeichnis

aS	anionische Stärke
AX	Arabinoxylan
AX	Arabinoxylan
BFH	Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
DGfH	Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e.V.
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Degree of Polymerisation
DS	Degree of Substitution (Substitutionsgrad)
DWC	Dow Wolf Cellulosics GmbH & Co OHG
EG	Endoglucanase
ER	Epichlorhydrinharz
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
kAX	kationisiertes Arabinoxylan
LiBr	Lithiumbromid
LSK	Lichtstreuungskoeffizient
MHEC	Methylhydroxyethylcellulose
NF	Nanofibrilleneinsatzmenge
SEC (GPC)	Size-Exclusion-Chromatography (Gel-Permeations-Chromatographie)
SR	Schopper-Riegler
TiO ₂	Titandioxid
VM	Versuchspapiermaschine
vTI	Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei – Institut für Holztechnologie und Holzbiologie
WRV	Wasserrückhaltevermögen