

Über den Abfall der Viskositäten und Polymerisationsgrade bei der Celluloseverarbeitung im Viskoseprozeß*¹.

Von
Theodor Kleinert und Viktor Mössmer.

Aus der Zellwolle Lenzing AG., Lenzing, Oberösterreich.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Dez. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jan. 1954.)

Aus dem Verhältnis der DP-Werte von Zellstoffen zu den betreffenden Kupferviskositäten ihrer 1%igen Lösungen in Kupferoxydammoniak ergeben sich wertvolle Hinweise auf die Polydispersitäten der Cellulosematerialien. Die Abbaukurven bei der technischen Verarbeitung der Zellstoffe sind für die betreffenden Cellulosematerialien charakteristisch.

Kupferviskosität und Polymerisationsgrad werden als Kennzeichen zur Charakterisierung von technischen Zellstoffen, im besonderen von solchen benutzt, die im Wege chemischer Umsetzung weiterverarbeitet werden sollen. Die Ermittlung der Kupferviskosität für technische Zwecke erfolgt in der Regel in 1%igen Lösungen der Zellstoffe in Kupferoxydammoniak^{1a}. Die meist benutzte viskosimetrische Bestimmung des

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Gleichzeitig XVI. Mitteilung: „Beiträge zur Kenntnis von Faser-cellulosen“. Die Untersuchungen wurden bereits im Jahre 1948 abgeschlossen.

^{1a} Merkblatt IV/30 des Fachausschusses für Faserstoffanalysen im Verein Zellcheming, „Schnellbestimmung der Kupferviskosität von Zellstoffen (Betriebsmethode)“, ausgegeben am 1. 2. 1952. — Siehe auch: Amerikanische TAPPI-Standard-Methode T 206 m-44 und schwedische Standard-Methode CCA 13. — Th. Kleinert und O. Racz, Mitteilungen d. chem. Forschungsinst. d. Industrie Österreichs **3**, H. 1 (1949). — M. I. Arkhipov, Zhur. Priklad. Khim. **21**, 1107 (1948); durch Chem. Abstr. **43**, 9435 (1949). — H. Doering, Das Papier **4**, 197 (1950); **5**, 507 (1951). — M. Rutishauser und A. Weber, Svensk Papperstidn. **55**, 67 (1952). — R. Kroupa, Wochenbl. f. Papierfabr. **81**, 187 (1953). — A. F. Martin, TAPPI **34**, 363 (1951). — K. Wilson, Svensk Papperstidn. **54**, 195 (1951).

Polymerisationsgrades nach *Staudinger*² wird dagegen in annähernd äquiviskosen Sollösungen in Kupferoxydammoniak mit weitaus kleineren, von der Höhe des Polymerisationsgrades abhängigen Cellulosekonzentrationen durchgeführt, wobei gewisse Grenzwerte³ nicht überschritten werden dürfen.

In neuerer Zeit ist die Konzentrationsabhängigkeit⁴ der Viskosität in Kupferoxydammoniak⁵ und in Kupferäthylendiaminlösungen⁶ von verschiedenen Forschern untersucht und auch zur Charakterisierung von Zellstoffen verwendet worden. *Alf af Ekenstam*⁷ bestimmt die Viskosität in Kupferoxydammoniaklösung bei mindestens zwei Konzentrationen und ermittelt durch graphische Extrapolation die spezifische Viskosität bei unendlicher Verdünnung.

Für genügend verdünnte Lösungen (Sollösungen) ist nach dem Viskositätsgesetz von *Staudinger* das Molekulargewicht bzw. der Polymerisationsgrad direkt proportional der Viskosität. Bei Untersuchungen der Viskositäten von 1%igen Lösungen von technischen Zellstoffen in *Schweizers* Reagens konnten *H. Staudinger* und *F. Reinecke*⁸ zeigen, daß die Viskositäten in Bereichen unter DP 500 sich annähernd proportional dem Durchschnittspolymerisationsgrad verhalten, in höheren Bereichen jedoch wegen des Vorliegens von Gellösungen stärker als die entsprechenden Polymerisationsgrade zunehmen. Zwischen den in 1%iger Celluloselösung bestimmten Werten der Kupferviskosität und den entsprechenden

² Siehe *R. Sieber*, Die chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie, S. 659—666. Springer-Verlag. 1951.

³ *H. Staudinger*, 184. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen, Die Zellstoff-Faser, Beilage z. Wochenblatt f. Papierfabrikation, 1936, H. 11/12. — *W. R. Krigbaum*, *L. Mandelkern* und *P. J. Flory*, J. Polymer Sci. **9**, 381 (1952). — *H. Wakeham*, Text. Res. J. **22**, 316 (1952). — *W. G. Harland*, Nature **170**, 667 (1952). — *E. H. Immergut*, *J. Schurz* und *H. Mark*, Mh. Chem. **84**, 219 (1952).

⁴ *H. L. Bredée* und *J. de Booy*, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937); **91**, 39 (1940); **99**, 171 (1942). — *R. Houwink* und *K. H. Klaasens*, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937). — *M. L. Huggins*, *G. H. Pfeiffer* und *R. H. Osborn*, siehe *E. Ott*, Buch Cellulose, S. 943 und 956. New York: 1943. — *H. Staudinger* und *W. Heuer*, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 129 (1934). — *W. Philippoff*, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936). — *W. J. Lyons*, J. Chem. Physics **13**, 43 (1945). — *F. Breazeale*, J. Polymer Sci. **3**, 141 (1948). — *I. Riseman* und *R. Ullmann*, Physic. Rev. (2) **78**, 359 (1950). — *A. Wissler*, Makromol. Chem. **3**, 5 (1949).

⁵ *Alf af Ekenstam*, Svensk Papperstidn. **50**, H. 1 (1947). — *M. A. Calvert* und *D. A. Clibbens*, J. Text. Inst. **42**, T 211 (1951).

⁶ *A. Küng* und *Z. Kaufmann*, Chimia **2**, 82 (1948). — *J. D. McLean* und *Forestier Walker*, TAPPI **33**, 57 (1950). — *Ch. H. Lindsley*, Text. Res. J. **21**, 286 (1951). — *K. Wilson*, Svensk Papperstidn. **55**, 125 (1952).

⁷ *Alf af Ekenstam*, l. c.

⁸ *H. Staudinger* und *F. Reinecke*, 204. Mitteilung: „Über makromolekulare Verbindungen“, Papierfabrikant **36**, 489 (1938); siehe auch 222. Mitteilung: Kunstseide u. Zellwolle **21**, 283 (1939).

Durchschnittspolymerisationsgraden der betreffenden Zellstoffe besteht keine einfache funktionelle Beziehung. Abb. 1 zeigt beispielsweise die Kupferviskositäten und dazugehörigen Durchschnittspolymerisationsgrade von einigen charakteristischen Zellstoffen aus verschiedenen Zellstoffabriken Europas. Wie daraus hervorgeht, können Zellstoffe mit gleichem Durchschnittspolymerisationsgrad (visk.) unterschiedliche Kupferviskositäten aufweisen und umgekehrt. Als Schwierigkeit ergibt sich, daß die Km-Werte⁹ der *Staudingerschen* Viskositätsbeziehung bei den stark polydispersen Holzzellstoffen nicht konstant sind.

Es handelt sich um eine bei Cellulose und anderen hochpolymeren Stoffen bekannte Beeinflussung der Viskosität durch die Polydispersität^{8, 9, 10} der Materialien. In einfacher Weise kann dies gezeigt werden, wenn man eine niedere polymere Cellulose (Zellwolle des Handels) mit einer hochpolymeren (Baumwoll-Linters) in steigenden Mengenverhältnissen mischt und von den Gemischen die Kupferviskositäten und Durchschnittspolymerisationsgrade bestimmt (Tabelle 1).

Die zwischen der Polydispersität von Cellulosematerialien und der Rheologie¹¹ ihrer Lösungen bestehenden Beziehungen haben in neuerer Zeit zu zahlreichen Untersuchungen über die sogenannte Strukturviskosität¹² durch Fließkurvenbestimmung geführt. *Meskat*¹³ hat kürzlich gezeigt, daß aus den Fließkurven eines Cellulosematerials sowohl der Durchschnittspolymerisationsgrad als auch die Kettenlängenverteilung, das heißt nähere Angaben über den makromolekularen Aufbau, abgeleitet werden können. Die laufende Registrierung der Fließkurven¹⁴ ergibt eine rheologische

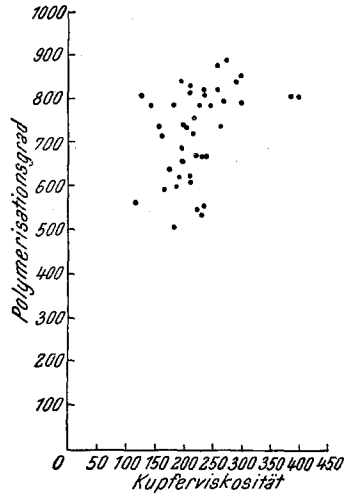


Abb. 1.

⁹ F. Zapf, Makromol. Chem. **3**, 164 (1949). — H. Haas und D. Teves, Makromol. Chem. **6**, 174 (1951).

¹⁰ E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. Physic. Chem. **39**, 156 (1935). — W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1439 (1935). — G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. B **32**, 27 (1936); Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 441 (1932). — H. Dostal und H. Mark, Naturwiss. **24**, 796 (1936).

¹¹ K. Edelmann, Faserforschung u. Textiltechnik **3**, 341 (1952). — H. Umstätter, Kolloid-Z. **126**, 108 (1952); Makromol. Chem. **10**, 30 (1953).

¹² K. Edelmann, Faserforschung u. Textiltechnik **2**, 303 (1951).

¹³ W. Meskat, Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952).

¹⁴ F. Schultz-Grunow und H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953). — H. Helmes, Chem. Ing. Techn. **25**, 390 (1953).

Tabelle 1.

| Mischungsverhältnis | | Cu -Viskosität Milli-Poise | DP |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|------|
| Zellwolle % | BW-Linters % | | |
| 100 | — | 55 | 300 |
| 90 | 10 | 87 | 458 |
| 80 | 20 | 135 | 616 |
| 60 | 40 | 543 | 932 |
| 40 | 60 | 1890 | 1248 |
| 30 | 70 | 1942 | 1406 |
| — | 100 | u | 1880 |

u bedeutet unbestimmbar hoch.

Betriebskontrolle, die in Zukunft große praktische Bedeutung erlangen kann.

O. Samuelson¹⁵ hat kürzlich den Celluloseabbau bei der Sulfitkochung, der Zellstoffbleiche und der Alkalicellulosevorreife miteinander

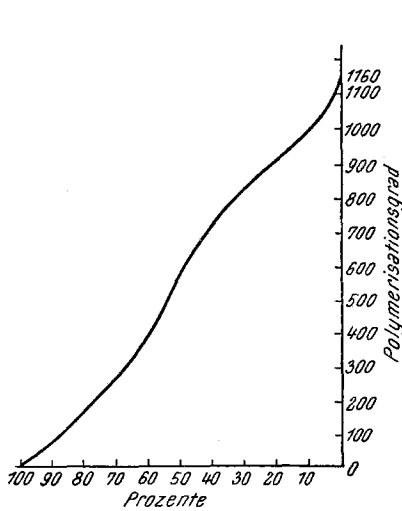


Abb. 2. Zellstoff A.

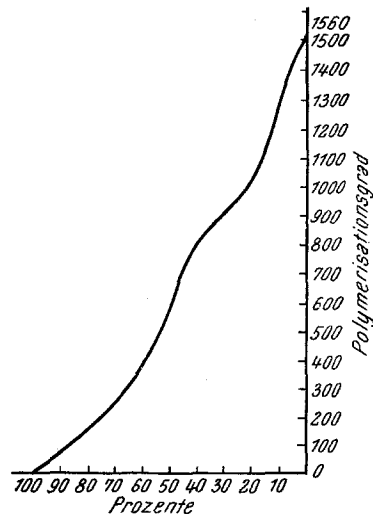


Abb. 3. Zellstoff B.

verglichen und die dabei sich ergebenden Änderungen der Polydispersität durch Kettenlängenfraktionierungen untersucht. Er zeigt, daß es zur Erzielung einer Kunstseide mit niedriger Polydispersität zweckmäßig sein kann, von einem Zellstoff mit hoher Viskosität auszugehen und den erforderlichen Abbau durch eine entsprechende Vorreife der Alkalicellulose

¹⁵ O. Samuelson, Svensk Kem. Tidskr. 59, 105 (1947).

zu bewirken. Was die Gleichmäßigkeit dieses Abbaues anlangt, können wir diese Befunde vollkommen bestätigen.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden zwei Typen von Zellstoffen mit annähernd gleichen Kupferviskositäten, analytischen Daten und nur wenig unterschiedlichen Durchschnittspolymerisationsgraden untersucht, wovon die eine Type ein beim Sulfitkochprozeß stark ab-

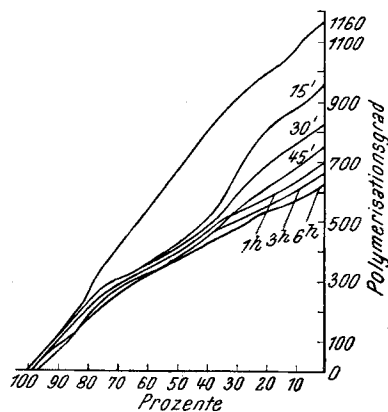


Abb. 4. Zellstoff A.

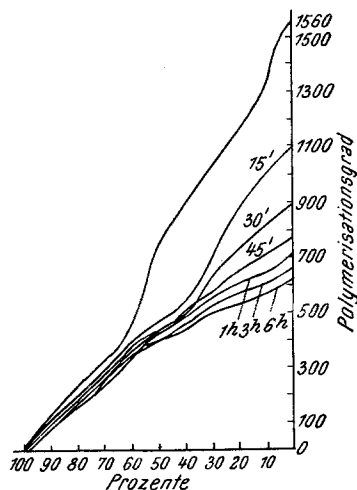


Abb. 5. Zellstoff B.

gebauter und anschließend vorsichtig gebleichter Zellstoff (A), die andere ein hart gekochter und stark gebleichter Sulfitzellstoff (B) war. Die Polydispersitätsdiagramme der Zellstoffe A und B sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt. Die analytisch bestimmten Kennzahlen der beiden untersuchten Zellstoffe sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Die Kennzahlen der beiden Zellstoffe weichen bis auf die Durch-

Tabelle 2.

| Kennzeichen | Zellstoff A | Zellstoff B |
|---|-------------|-------------|
| α -Cellulose | 89,75% | 89,40% |
| Holzgummi | 4,45% | 5,15% |
| Kupferzahl | 1,50 | 1,86 |
| Asche | 0,16% | 0,25% |
| Kupferviskosität (Millipoise) | 213 | 218 |
| DP | 610 | 720 |
| Alkalilöslichkeit in 0,6%iger NaOH, 6 Stdn. gekocht | 13,30% | 9,85% |
| $\frac{1}{2}$ Std. gekocht (0,6%ige NaOH) | 8,37% | 8,39% |
| Alkalilöslichkeit in 10%iger NaOH bei 20° C ... | 13,67% | 12,55% |
| Xanthatviskosität | 18,30 | 20,30 |

schnittspolymerisationsgrade, die geringe Unterschiede zeigen, nur wenig voneinander ab. Dagegen weisen die Polydispersitäten der beiden Zellstoffe erhebliche Unterschiede auf.

Es erschien von Interesse, die Änderungen der Polydispersitäten beim fortschreitenden oxydativen Abbau zu untersuchen. Der Abbau wurde in Faseraufschwemmungen der Zellstoffe (Verhältnis 1 : 30) in stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd (4 g H₂O₂ pro Liter) bei 20° C vorgenommen. Die bei fortschreitender Abbauphase sich ergebenden Polydispersitätsänderungen sind in den Abb. 4 und 5 dargestellt.

Die Kurven zeigen, daß die Kettenlängenverteilung in den ersten Abbaustadien noch erhebliche Unterschiede aufweist, jedoch mit zunehmender Einwirkungsdauer eine Angleichung erfährt, die nach 6stündiger Dauer annähernd erreicht ist. In beiden Fällen werden die längeren Kettenanteile bevorzugt angegriffen, wie auch beim oxydativen Abbau unter besonders milden Bedingungen¹⁶ festgestellt worden ist. Der Wasserstoffsuperoxydaufwand beim Abbau der Zellstoffe A und B auf annähernd gleiche DP-Werte und Kettenlängenverteilung war stark unterschiedlich, indem der Zellstoff B mit den längeren Kettenanteilen wesentlich weniger Wasserstoffsuperoxyd als der Zellstoff A benötigte, obwohl bei ersterem die Viskositätsabnahme in den ersten Abbaustadien besonders stark war. Durch den unterschiedlichen Verbrauch des Oxydationsmittels beim Abbau werden die beiden Zellstoffe deutlich unterschieden, wie dies aus DP und Kupferviskosität nicht der Fall ist. Es handelt sich um Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit, die ein charakteristisches Kennzeichen¹⁷ von Zellstoffen ist. Wie in Abb. 1 und den entsprechenden Ausführungen gezeigt wurde, besteht bei den technischen Kunstfasersellstoffen wegen der unterschiedlichen Polydispersität kein direkt erkennbarer funktioneller Zusammenhang zwischen den DP-Werten und den Werten der entsprechenden Kupferviskosität. Weiters wurde gezeigt, daß beim oxydativen Celluloseabbau dieser im wesentlichen die höheren Kettenlängenbereiche erfaßt und dadurch Polydispersitätsänderungen verursacht.

Es erschien uns technisch von Interesse, die Änderung der DP-Werte und der dazugehörigen Kupferviskositätszahlen verschiedener charakteristischer Zellstoffe bei der Verarbeitung selbst, und zwar unter verschiedenen Abbaubedingungen, zu studieren. So wurde die technische Alkalicellulosevorreife mittels Wasserstoffsuperoxyd¹⁸ mit einem neuen modifizierten technischen Luftvorreifeverfahren¹⁹ verglichen. Die Unter-

¹⁶ Th. Kleinert und V. Mößmer, Mh. Chem. 81, 118 (1950).

¹⁷ R. L. Mitchell, Ind. Eng. Chem. 43, 1786 (1951).

¹⁸ P. H. Margulies, Rayon and Synthetic Textiles 32, Nr. 11 36, 66 (1951).

¹⁹ Österr. P. 164043 und 164060 (Zellwolle Lenzing A.G.).

suchungsbefunde sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengefaßt und in Abb. 6 dargestellt.

Das Zellstoff-Laugenverhältnis in den Alkalicellulosemaischen betrug 1:40, der Alkaligehalt der Alkalisierungslaugen 250 g NaOH/l. Die Zellstoffe wurden versuchsmäßig im halbtechnischen Maßstab zu Viskosefasern verarbeitet.

Tabelle 3. Luftabbau verschiedener Zellstoffe.

| Untersuchtes Material | Zellstoffe | | | | | | | |
|---|------------|----------|-----|----------|-----|----------|-----|----------|
| | I | | II | | III | | VI | |
| | DP | Cu-Visk. | DP | Cu-Visk. | DP | Cu-Visk. | DP | Cu-Visk. |
| Zellstoff | 784 | 141 | 812 | 167 | 808 | 177 | 674 | 182 |
| Alkalicellulose-Maische | 699 | 114 | 678 | 118 | 712 | 137 | 603 | 143 |
| Alkalicellulose-Maische während des Abbaues | 603 | 88 | 552 | 86 | 511 | 83 | 510 | 109 |
| Alkalicellulose | 443 | 61 | 420 | 60 | 417 | 63 | 410 | 79 |
| Viskosecellulose | 360 | 49 | 356 | 51 | 378 | 56 | 358 | 66 |
| Spinnfaser | 351 | 48 | 341 | 49 | 359 | 53 | 351 | 64 |

Zellstoff I ist ein veredelter Fichtenzellstoff; die Zellstoffe II, III und VI sind Buchenkunstfaserzellstoffe.

Tabelle 4. Zellstoffabbau durch Wasserstoffsuperoxyd.

| Untersuchtes Material | Zellstoffe | | | |
|---|------------|----------|-----|----------|
| | IV | | V | |
| | DP | Cu-Visk. | DP | Cu-Visk. |
| Zellstoff | 753 | 169 | 708 | 185 |
| Alkalicellulose-Maische | 662 | 130 | 621 | 140 |
| Alkalicellulose-Maische während des Abbaues | 558 | 99 | 545 | 113 |
| Alkalicellulose | 428 | 68 | 410 | 73 |
| Viskosecellulose | 351 | 56 | 395 | 70 |
| Spinnfaser | 342 | 54 | 383 | 67 |

Die Zellstoffe IV und V sind Buchenkunstfaserzellstoffe.

Die Zellstoffe VII und VIII sind Buchenkunstfaser-Zellstoffe, die in der Alkalisierungsmaische versuchsmäßig mit Wasserstoffsuperoxyd abgebaut wurden. Der H_2O_2 -Zusatz beim alkalischen Abbau der Zellstoffe IV, V, VII und VIII betrug 4 g H_2O_2 pro 100 g Zellstoff. Der

Tabelle 5. Zellstoffabbau durch Wasserstoffsuperoxyd.

| Untersuchtes Material | Zellstoffe | | | |
|--|------------|------------|------|------------|
| | VII | | VIII | |
| | DP | Cu - Visk. | DP | Cu - Visk. |
| Zellstoff..... | 754 | 184 | 601 | 154 |
| Alkalicellulose-Maische während des Abbaues: | | | | |
| Beginn..... | 705 | 157 | 549 | 128 |
| Stadium 1..... | 663 | 140 | 497 | 109 |
| „ 2..... | 462 | 84 | 426 | 88 |
| „ 3..... | 441 | 79 | 395 | 79 |
| Ende..... | 432 | 77 | 339 | 64 |

Zusatz erfolgte in zwei gleichen Teilen, und zwar zu Beginn und während des Abbaues. Die Kupferviskositäten sind in allen Fällen als Millipoise angegeben.

Die Kurven *I, II, III* und *VI* (Abb. 6) zeigen die Änderungen der DP- und Kupferviskositätswerte während der Zellstoffverarbeitung im Viskoseprozeß mit Luftab-

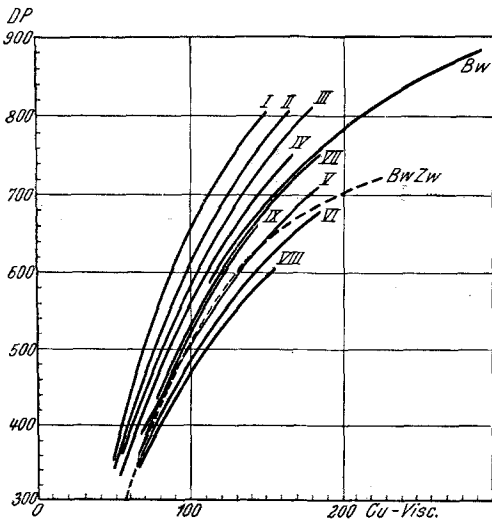


Abb. 6.

bau der Alkalicellulose, die Kurven *IV* und *V* mit Wasserstoffsuperoxydabbau. Die Kurven *VII* und *VIII* betreffen den alkalischen Zellstoffabbau mittels H_2O_2 . In Abb. 6 ist ferner die Kurve *BwZw* (Tabelle 1) dargestellt, die Mischungen hochpolymerer Baumwolle und niederpolymerer Zellwolle betrifft. Die starke Krümmung der Kurve zeigt den starken Einfluß der Polydispersität der Fasermischungen. Die Kurve *Bw* zeigt den Verlauf des oxydativen

Abbaues von reiner Baumwolle.

Aus den Tabellen 3, 4 und 5 sowie aus den betreffenden Kurven der Abb. 6 ist ersichtlich, daß jedes Cellulosematerial bei der Verarbeitung im Viskoseprozeß eine charakteristische Abbaukurve besitzt. Die durch DP-Wert und Kupferviskosität der Zellstoffe bedingte Einordnung in

die Kurvenscharen der Abbildung bleibt während der ganzen Verarbeitung in charakteristischer Weise erhalten, vorausgesetzt, daß die gleiche Abbaumethode angewandt wird. Die starke Krümmung der Kurven im DP-Gebiet über 500 ist eine Folge der Beeinflussung durch die Polydispersität. Sie wird vom übermolekularen Aufbau der Fasern, ihrer Zugänglichkeit für Abbauchemikalien sowie durch das angewandte Abbauverfahren beeinflußt.

Aus Abb. 6 geht hervor, daß in gleichen DP-Bereichen die Kupferviskositäten der Cellulosematerialien stark unterschiedlich sein können. Beispielsweise variieren die Kupferviskositäten der untersuchten Cellulosematerialien im DP-Gebiet von 500 etwa zwischen 70 bis 110 Millipoise. Aus diesem Grunde ist eine DP-Wert-Berechnung aus den in 1%igen Lösungen bestimmten Kupferviskositäten nicht möglich. Die höheren Kupferviskositätswerte sind durch die Anwesenheit hochpolymerer Celluloseanteile bedingt, wie aus Kurve *BwZw* hervorgeht, die den Einfluß des Mischungsverhältnisses hochpolymerer und niederpolymerer Cellulose auf die Änderung der DP- und Kupferviskositätswerte zeigt. Das Verhältnis zwischen DP-Wert und Kupferviskosität ermöglicht eine gewisse Beurteilung der Zellstoffe und kann in vielen Fällen Hinweise für ihr Verhalten bei der Verarbeitung geben.

Auf eine Erscheinung sei noch hingewiesen, die für die technische Alkalisierung von Kunstfaserzellstoffen wichtig ist. In der DP-Wert- und Kupferviskositätskurve ergibt sich nämlich am Beginn der Alkalisierung meist eine geringe Unstetigkeit. Fallweise kann auch ein Anstieg der DP-Kupferviskositätswerte festgestellt werden. Dies trifft zu, wenn bei der Alkalisierung größere Mengen Hemicellulose aus den Zellstoffasern herausgelöst werden. Andererseits tritt ein gewisser Celluloseabbau durch die lufthaltige Alkalisierungslauge bereits in den ersten Stadien der Alkalisierung ein. Ein geringfügiger Abfall der DP-Werte ist auch dem Inlösengehen von gebundenem Kalk²⁰ der Zellstoffe bei der Alkalisierung zuzuschreiben. Es hat sich gezeigt, daß der in Form von karbonsauren Salzen vorliegende Kalk hauptsächlich an die niedermolekularen Celluloseanteile und Hemicellulosen gebunden ist und mit diesen bei der Zellstoffalkalisierung in komplexer Form in Lösung geht. Die in Kupferoxydammoniaklösungen bestimmten Werte für DP und Kupferviskosität zeigen, wie Untersuchungen ergeben haben, mit dem Herauslösen des Kalkes ein leichtes Absinken. Die beobachteten Unstetigkeiten am Beginne der Zellstoffalkalisierung gehen somit auf mehrere Ursachen zurück.

²⁰ *Th. Kleinert und W. Wincor*, Svensk Papperstidn. **53**, 638 (1950). — Siehe auch: *Th. Kleinert*, Textil-Rundschau (St. Gallen) **7**, 98 (1952). — *Th. Kleinert und W. Wincor*, Svensk Papperstidn. **56**, 874 (1953).

Bei verschiedenen Abbaufverfahren ist im besonderen auf den Einfluß der Diffusionsvorgänge hinzuweisen. Es trifft dies besonders für den rasch verlaufenden Wasserstoffsuperoxyabbau bzw. für den Abbau der Alkalicellulose in einer belüfteten, mechanisch bewegten Maische zu. Bei der alten Büchsenvorreife der Alkalicellulose spielen die Diffusionsvorgänge dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Es steht außer Zweifel, daß bei den rasch verlaufenden Abbauvorgängen Einflüsse in Erscheinung treten müssen, die mit der Zugänglichkeit der Zellstoffasern, das heißt mit gewissen biologischen Faktoren und dem Aufschlußzustand²¹ der Cellulosematerialien in Beziehung stehen.

²¹ R. Bartunek und W. Jancke, *Holzforschung* 7, 71 (1953).