

Über einige Fraktionierungen laugenlöslicher Anteile von Kunstfaser-Zellstoffen* **

Von

T. N. Kleinert***, V. Moessmer und W. Wincor

Aus der Zellwolle Lenzing A. G., Lenzing, Oberösterreich

(Eingelangt am 28. November 1955)

Aus Fichten- und Buchen-Kunstfaserzellstoffen wurden β - und γ -Cellulosen präparativ hergestellt und diese polymeranalog nitriert. Die entstandenen Nitrate wurden durch Behandeln mit Aceton in einen löslichen und unlöslichen Teil getrennt, die gewichtsmäßig bestimmt wurden. Die acetonlöslichen Nitratanteile wurden aus den Acetonlösungen durch steigende Wasserzusätze fraktioniert gefällt und die Fraktionen gewichtsmäßig bestimmt; weiters wurden die reduzierten Viskositäten der Fraktionen bestimmt. Während die Stickstoffgehalte der acetonlöslichen Nitratanteile etwa jenen von Cellulosenitrat entsprechen, betragen die Stickstoffwerte der acetonunlöslichen nur etwa die Hälfte bis ein Drittel davon. In den acetonlöslichen Anteilen liegen im wesentlichen Hexosane vor. Die höchsten Fraktionen der β -Cellulosen enthalten Anteile bis annähernd etwa DP 200. Im Gegensatz dazu bestehen die acetonunlöslichen Nitratanteile von β - und γ -Cellulosen hauptsächlich aus Mischungen von Nitraten von Pentosanen und Polyuronsäuren. Die Acetonlöslichkeit von Nitraten laugenlöslicher Anteile aus Kunstfaserzellstoffen gibt demnach orientierende Hinweise auf die chemische Zusammensetzung dieser Anteile.

Die laugenlöslichen Anteile von Kunstfaserzellstoffen beeinflussen die Verarbeitung^{1, 2, 3} derselben, aber auch die Eigenschaften der daraus

* Herrn Prof. Dr. A. Wacek zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Die vorliegenden Untersuchungen wurden bereits in den Jahren 1952 und 1953 durchgeführt.

*** Gegenwärtige Anschrift: Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal.

¹ T. Kleinert und W. Wincor, Svensk Papperstidn. **53**, 638 (1950).

² A. Buurman, Text. Res. J. **23**, 888 (1953).

³ W. Bandel, Das Papier **7**, 306 (1953). — R. Gaebel, Kunstseide u. Zellwolle **27**, 307 (1949).

hergestellten Spinnfasern^{4, 5}. Es handelt sich um Produkte, die nur zum Teil als unter den Sammelbegriff „Hemicellulosen“⁶ fallend betrachtet werden können, da sie teilweise durch die Aufschluß- und Bleichvorgänge weitgehende Veränderungen erlitten haben.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen war es, durch Fraktionierungen von β - und γ -Cellulosen aus Fichten- und Buchenkunstfaser-Zellstoffen Anhaltspunkte über Zusammensetzung und Kettenlängenverteilung dieser Materialien zu gewinnen. Eine besondere Schwierigkeit besteht darin, daß sowohl die Hemicellulosen der Holzgewebe⁷⁻¹⁰, als auch die laugenlöslichen Anteile von Zellstoffen^{2, 3} Gemische darstellen, deren Komponenten sich nicht nur in den Molekülgrößen, sondern auch in der chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Im wesentlichen liegen Hexosane, Pentosane, Polyuronsäuren und Oxydationsprodukte dieser Stoffe vor.

Für die Fraktionierung und die Bestimmung der Polydispersität von Hemicellulosen sind verschiedene Methoden in Anwendung, wie z. B. die fraktionierte Fällung aus Laugenlösungen mit Viskosimetrie der Fällungsprodukte in Laugen^{7, 11} oder die Herstellung und fraktionierte Fällung organischer Ester^{9, 10, 12} der Hemicellulosen mit Osmometrie der Esterfraktionen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der polymeranalogen Nitrierung der Hemicellulosen und fraktionierten Auflösung¹³ in geeigneten Lösungsmitteln bzw. in der fraktionierten Fällung¹⁴ der Acetonlösungen der Nitrate durch steigende Wasserzusätze. Im Falle der Fraktionierung von chemisch unterschiedlichen¹⁵ Hemicellulosenitratn ergibt sich jedoch der ungünstige Umstand, daß Nitrate mit niederem Stickstoffgehalt in Aceton unlöslich sind. Dementsprechend können nur gewisse Teile der Nitrate in Lösung gebracht und fraktioniert werden. Diesem Nachteil steht gegenüber, daß sich aus der Menge des

⁴ R. Bartunek, Das Papier 6, 120 (1952).

⁵ W. E. Davis, Ind. Eng. Chem. 43, 516 (1951).

⁶ L. E. Wise, Wood Chemistry, 2nd Edition, S. 369. New York: Reinhold Publishing Corp. 1952.

⁷ E. Husemann, J. prakt. Chem. 155, 13 (1940).

⁸ T. E. Timell und E. C. Jahn, Svensk Papperstidn. 54, 831 (1951).

⁹ J. D. Wethern, Tappi 35, 267 (1952).

¹⁰ J. O. Thompson und L. E. Wise, Tappi 35, 331 (1952).

¹¹ E. Waldmann, V. Prey und W. Krzandatsky, Das Papier 8, 84 (1954).

¹² M. A. Millet und A. J. Stamm, J. Physic. Coll. Chem. 51, 134 (1947).

¹³ E. Dymling, H. W. Giertz und B. G. Ranby, Svensk Papperstidn. 58, 10 (1955).

¹⁴ H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle- u. dtsch. Kunstseidenztg. 5, 219 (1939). — H. Staudinger und R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937).

¹⁵ J. R. Simmons, Proc. Techn. Sect. Paper Makers' Assoc. 33, 513 (1952).

Unlöslichen Hinweise für die nicht den Hexosen angehörigen Anteile ergeben. Dies aber erscheint im Falle der laugenlöslichen Anteile von Kunstfaserzellstoffen von besonderem Interesse.

In diesem Zusammenhang haben wir β - und γ -Cellulosen verschiedener Kunstfaserzellstoffe polymeranalog¹⁴ nitriert, die in Aceton unlöslichen Rückstände gewichtsmäßig bestimmt und das Acetonlösliche selbst durch steigende Wasserzusätze fraktioniert gefällt. Die prozentuellen Gewichtsanteile sowie die reduzierten Viskositäten $\left(\frac{\eta \text{ spez.}}{c}\right)$ der Einzelaktionen wurden bestimmt. Die Befunde sind in den Tabellen 1, 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 1. Fichtenzellstoff

a) β -Cellulose: acetonunlöslicher Teil des Nitrats 2,7% <i>Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:</i>			b) γ -Cellulose: acetonlöslicher Teil des Nitrats 8,3% <i>Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:</i>		
Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$	Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$
1	12,5	0,234	1	27,8	0,028
2	15,4	0,091	2	23,9	0,019
3	21,0	0,037	3	12,9	0,017
4	28,8	0,020	4	35,3	0,013
5	22,3	0,012			

Tabelle 2. Buchenzellstoff

a) β -Cellulose: acetonunlöslicher Teil des Nitrats 7,4% <i>Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:</i>			b) γ -Cellulose: acetonunlöslicher Teil des Nitrats 51,4% <i>Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:</i>		
Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$	Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$
1	3,6	0,245	1	22,3	0,024
2	8,4	0,133	2	33,3	0,015
3	15,5	0,066	3	44,4	0,011
4	18,9	0,037			
5	53,6	0,015			

Wie die Befunde zeigen, bestehen zwischen den β - und γ -Cellulosen im allgemeinen und zwischen solchen aus Fichten- und Buchenzellstoffen im besonderen große Unterschiede. Der acetonunlösliche Teil der Nitrate

Tabelle 3. Buchenzellstoff

a) β -Cellulose: acetonunlöslicher Teil des Nitrats 14,5% Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:			b) γ -Cellulose: acetonunlöslicher Teil des Nitrats 42,6% Fraktionierung des aceton- löslichen Teiles:		
Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$	Fraktion	Gew.-%	$\frac{\eta \text{ spez.}}{c}$
1	7,0	0,153	1	8,6	0,030
2	27,3	0,070	2	31,5	0,019
3	35,9	0,025	3	59,9	0,013
4	29,9	0,014			

ist in allen Fällen bei den γ -Cellulosen größer als bei den β -Cellulosen. Besonders hoch ist der acetonunlösliche Anteil bei den Buchen- γ -Cellulosen, der etwa die Hälfte des Gesamtnitrats beträgt. Es ist dies auf den hohen Pentosengehalt der Buchen- γ -Cellulose und die Unlöslichkeit der Pentosan-nitrate in Aceton zurückzuführen. Auch die in der γ -Cellulose anwesenden Uronsäuren bilden unlösliche Nitrate. Wie *Timell*¹⁶ in sehr gründlichen Untersuchungen der Fraktionierung von Cellulosenitrat aus Acetonlösungen kürzlich gezeigt hat, ergibt sich dabei nicht nur eine Fraktionierung nach Kettenlängen, sondern auch nach dem Nitratstickstoffgehalt. In den vorliegenden Untersuchungen zeigten die höheren Fraktionen der acetonlöslichen Nitrate aus β -Cellulosen Stickstoffgehalte von etwa 13,1 bis 13,3%, wie sie auch bei normalen Cellulosenitrat gefunden werden. Es ist dies ein Hinweis, daß in diesen Fraktionen im wesentlichen Hexosane vorliegen. Im Gegensatz dazu zeigten die acetonunlöslichen Teile der Nitrate von β - und γ -Cellulose aus Kunstfaserzellstoffen Stickstoffgehalte, die nur etwa die Hälfte bis ein Drittel der obigen Werte betragen. Beim Lösen von polymeranalog nitrierten β - und γ -Cellulosen aus Kunstfaserzellstoffen ergibt sich demnach eine gewisse Trennung zwischen den Hexosanen, deren Nitrate im wesentlichen acetonlöslich sind, und den Pentosanen und polymeren Uronsäuren, deren Nitrate in Aceton unlöslich sind. Eine Berechnung von DP-Werten für Nitratfraktionen von laugenlöslichen Anteilen aus Kunstfaserzellstoffen auf Grund von Viskositätsdaten erscheint aus mehreren Gründen problematisch. Die entsprechenden Km-Werte sind nicht bekannt; sie werden anscheinend nicht nur vom Stickstoffgehalt der Fraktionen, sondern auch noch von anderen Faktoren beeinflusst.

So können in pentosanhaltigen Anteilen von Hemicellulosen, wie

¹⁶ *T. E. Timell*, Svensk Papperstidn. 58, 1, 234 (1955). — *T. E. Timell* und *J. L. Snyder*, Text. Res. J. 25, 870 (1955).

*Purves*¹⁷ kürzlich zeigte, auch verzweigte Kettenmoleküle vorliegen, für die naturgemäß das Viskositätsgesetz von *Staudinger* nicht gültig ist. Am ehesten noch wird man für die höheren, hauptsächlich Hexosane enthaltenden Fraktionen von β -Cellulosen eine orientierende DP-Berechnung mit Hilfe der für Cellulosenitrat gültigen Km-Konstanten vornehmen können. Bei Verwendung der *Staudingerschen* Km-Konstante (11×10^{-4}) errechnen sich aus den Viskositätsdaten für die höchsten Fraktionen der β -Cellulose von Fichten- und Buchen-Kunstfaserzellstoffen DP-Werte, die größenordnungsmäßig etwa 200 betragen. Dagegen scheinen die längsten Ketten in den γ -Cellulosen nur etwa ein Zehntel davon und weniger zu betragen.

¹⁷ *C. B. Purves*, Vortrag auf der Sommertagung der Canadian Pulp and Paper Association, Technical Section, in Quebec, 6. bis 8. Juni 1955.