

# Zur Viskositätsbeeinflussung des Filterwertes von Viskosen\*

Von

**E. Treiber**

(Unter experimenteller Mitarbeit von **F. Kolos**)

Aus dem Zentrallaboratorium der schwedischen Zellstoff-Industrie, Stockholm

Mit 5 Abbildungen

(Eingelangt am 31. Dezember 1961)

Verschiedene, voneinander unabhängige Untersuchungen haben die Existenz eines Viskositätseinflusses auf den Filterwert  $F_w$  sichergestellt. Handelt es sich um Viskositätsveränderungen auf Grund verschiedener Viskosetemperatur oder Viskosезusammensetzung, so kann durch Anwendung einer Korrekturformel der Viskositätseffekt eliminiert und ein reduzierter Filterwert angegeben werden. Zur Verfügung stehen der *Voster*sche  $R_v$ -Wert ( $R_v = F_w / \sqrt{S_0}$ ) oder der Ausdruck:  $R^*_v = F_w \cdot \eta^{0,4}$ . Es wird gezeigt, daß beide Ausdrücke äquivalent sind, doch hat der zweite, von uns vorgeschlagene Ausdruck den Vorteil, daß an Stelle der initialen Filtrationsgeschwindigkeit  $S_0$  — in die eine Reihe weiterer Faktoren eingehen —  $\eta$  als einfacher Parameter tritt, der mit guter Genauigkeit leicht experimentell bestimmt werden kann.

Wird die Viskositätsänderung durch Variation der Vorreifebedingungen, also durch Veränderung des DP-Grades, hervorgerufen, so tritt ein weiterer Viskositätseffekt auf. Die oben genannten Reduktionsformeln können nur in einem sehr engen Viskositätsbereich hinreichende Dienste tun. Um größere Viskositätsschwankungen auszugleichen, muß der Exponent  $a$  auf ca. 0,5 vergrößert werden. Die Schwierigkeit in der Aufstellung allgemein gültiger Korrektionsformeln für diesen Fall liegt darin, daß der DP-Effekt auch vom Zellstoff und den Bedingungen der Viskosebereitung beeinflußt wird, so daß Werte für  $a > 0,4$  sowohl diesen Viskositätseffekt über- als auch unterkompensieren können. Durch Anwendung eines hochviskosen Sulfit-Reyonzellstoffes (36 cP *Tappi*) und Mischungen von stark und kaum gereif-

\* Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* gewidmet.

ter Alkalicellulose wird eindeutig gezeigt, daß hochpolymere Cellulose mehr Gelteilchen und einen schlechteren Filterwert ergibt. Dasselbe Verhalten darf generell offenbar von solchen Zellstoffen angenommen werden, die recht hochpolymere Cellulosefraktionen beinhalten, insbesondere dann, wenn durch höheren Restlignin-gehalt oder eine straffere Biostruktur diese Anteile mehr geschützt sind als die akzessiblen Anteile mit normaler DP-Verteilung.

### Einleitung

Bekanntlich sollte gemäß dem *Hermans-Bredéeschen* Gesetz der Filterwert  $F_w$  bzw. die Filterverstopfungszahl FZ einer Viskose unabhängig von der Viskosität derselben sein, welches Verhalten aus der *Hagen-Poiseuilleschen* Gleichung hergeleitet werden kann. Die Größe der bis zur vollständigen Verstopfung des Filters durchfiltrierbaren Viskosemenge ( $= F_w$ ) sollte demnach lediglich von der Art des Filtermaterials, der Filterfläche und der Reinheit der Viskose abhängen. Unter „Reinheit“ wollen wir hier die Anzahl ungelöster Partikel verschiedener Natur, Herkunft und Gestalt, vornehmlich innerhalb eines kritischen Größenbereiches verstehen.

Während einige Autoren annehmen, aus ihren Messungen eine Bestätigung dieses theoretisch zu erwartenden Verhaltens ableiten zu dürfen, finden die meisten jedoch einen mehr oder minder ausgeprägten Viskositätseffekt in der Weise, daß der Filterwert mit steigender Viskoseviskosität, ausgedrückt in Kugelfallsekunden<sup>1</sup>, abnimmt oder mit anderen Worten, daß steigende Viskosität eine schlechtere Filtrierbarkeit mit sich führt.

Bei der Bestimmung der Filtrierbarkeit eines Zellstoffs zwecks Charakterisierung desselben — d. h. Herstellung einer Standardviskose und Filtrierung unter genormten Bedingungen — wird die Viskoseviskosität innerhalb gewisser Grenzen konstant gehalten. Das meist akzeptierte Intervall liegt zwischen 40 und 50 Sek. Kugelfallzeit<sup>2</sup>; besondere Viskositätskorrekturen erfolgen im allgemeinen nicht. Die Akzeptierung eines solch breiten Intervalls wird einerseits gerechtfertigt durch die Tatsache, daß die übrigen Meßfehler, besonders solche, die durch die natürlichen Porositätsschwankungen im Filtermaterial hervorgerufen werden, meist merklich größer sind als die, die durch die wechselnde Viskosität hervorgerufen werden, andererseits durch den Umstand, daß eine exakte Konstanzhaltung der Viskoseviskosität keineswegs so einfach ist, als dies auf den ersten Blick erscheinen mag. Die Viskoseviskosität ist bekanntlich nicht nur von der Vorreifezeit und -temperatur der Alkalicellulose, sondern auch vom Preßfaktor und der analytischen Zusammensetzung (einschließlich variierendem Gehalt an Schwermetallspuren) derselben — die die Abbaugeschwindigkeit beeinflussen — abhängig sowie ferner von Variationen in der Zusammensetzung der Viskose selbst (Cellulose- und NaOH-Gehalt in erster Hand) und dem Reifegrad. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß viele Faktoren die schließliche Viskosität, bei der die Viskosefiltrierbarkeit gemessen wird, beeinflussen und daß eine völlige Konstant-

<sup>1</sup> Vgl. *E. Treiber* und *L. E. Eriksson*, *Reyon Zellwolle* **31**, 162 (1955).

<sup>2</sup> Vgl. *Norsk Skogind.* **12**, 241 (1958).

haltung der Viskoseviskosität selbst bei guter Kontrolle des Prozesses kaum gelingt. Erheblich schwieriger wird die Erfüllung einer Forderung nach konstanter Viskoseviskosität bei der Testung verschiedenster Zellstoffe im Laboratorium, da die Zellstoffviskosität keine Aussage über die Abbaugeschwindigkeit zuläßt und die Ermittlung der Vorreifebedingungen mehr oder minder empirisch erfolgen muß. Je enger die Toleranzgrenzen gezogen werden, desto schwieriger und arbeitsaufwändiger wird es, diese einzuhalten.

Viele Arbeiten wurden durchgeführt, um Störeinflüsse auf den Filtrationsablauf aufzuzeigen und zu beseitigen, und lebhaft wurde u. a. die Frage diskutiert, wieweit überhaupt das *Hermans-Bredé'sche* Standard-Filtrationsgesetz der Auswertung zugrunde gelegt werden darf. Die meisten dieser Arbeiten haben zweifellos in verdienstvoller Weise unser Verständnis, vornehmlich der mathematischen Beschreibung des Filtrationsvorganges, bereichert, doch sind die praktischen Konsequenzen vielfach von sekundärer Bedeutung, solange die Bestimmungsmethode selbst mit wesentlichen und elementaren Fehlern behaftet ist. Solange diese nicht beseitigt sind, ist es auch für die Praxis — in erster Linie für eine Qualitätskontrolle der Zellstoffe — nicht so wesentlich, eine Viskositätskorrektur durchzuführen.

Für technisch-wissenschaftliche Arbeiten ist es jedoch unerläßlich, die Genauigkeit dieser zweifellos noch immer wesentlichen Testmethode für Kunstfaserzellstoffe zu steigern und im erforderlichen Ausmaße alle Fehlerquellen nach und nach zu beseitigen oder zu berücksichtigen. Hinsichtlich der hier diskutierten Viskositätskorrektur kommt noch der Umstand hinzu, daß oft zwangsweise Viskosen verschiedener Viskosität miteinander verglichen werden müssen, was objektiv nur geschehen kann, wenn der Viskositätseinfluß eliminiert wird.

Hinsichtlich einer Herabsetzung der Fehlerbreite in der Filterwertbestimmung glauben wir durch Wahl eines geeigneten Filters und Porositätstestung derselben nun einen hinreichend großen praktischen Fortschritt in der Genauigkeitserhöhung der  $F_w$ -Bestimmungen erzielt zu haben<sup>3</sup>, der nicht nur eine Viskositätskorrektur der Filterwerte nunmehr sinnvoll bzw. notwendig werden läßt, sondern auch gleichzeitig gestattet, die hierfür notwendige experimentelle Untersuchung mit größerer Genauigkeit als bisher durchzuführen. Wir haben nämlich schon in einer älteren Arbeit<sup>4</sup> hervorgehoben, daß Widersprüche in der Literatur offenbar darauf zurückzuführen sind, daß die Viskositätseffekte oft durch die erhebliche Fehlerbreite in der Filterwertbestimmung verwischt werden.

### Bisherige Ergebnisse:

Schon *Samuelson* zeigte in den Jahren 1943—1944 einen signifikanten Rückgang im Filterwert mit steigender Viskosität (wenn diese durch verschiedene Vorreife variiert und kein hocheffektives Auflöswerk für die Lösung des Xanthats angewandt wurde), Versuche, die später verifiziert werden konnten<sup>5</sup>. *Teunissen*<sup>6</sup> bestätigte den Sachverhalt, glaubt jedoch darauf hinweisen zu können, daß es sich hier im wesentlichen um einen Viskositätseffekt und nur in geringem Ausmaße um einen DP-Effekt

<sup>3</sup> Vgl. dazu *E. Treiber*, J. Polym. Sci. **51**, 297 (1961).

<sup>4</sup> *E. Treiber* und *O. F. Fex*, Svensk Papperstidn. **59**, 51 (1956).

<sup>5</sup> *O. Samuelson*, Svensk Papperstidn. **48**, 517 (1945).

<sup>6</sup> *P. H. Teunissen*, Svensk Papperstidn. **51**, 497 (1948).

handelt. Nach *Nicolaysen*<sup>7</sup> ist ein Viskositätseffekt jedoch erst im Bereiche über 50 Kugelfallsekunden festzustellen. *Herrent*<sup>8</sup> findet analog zu *Samuelson* eine starke Abhängigkeit von der Viskosität, variiert durch Änderung der Vorreifbedingungen, was später auch *Bartunek*<sup>9</sup> erneut bestätigte. *Vosters*<sup>10</sup> zeigte ebenfalls einwandfrei Zusammenhänge zwischen  $F_w$  und  $\eta$  und wies erstmalig einen Weg, den Viskositätseinfluß auszuschalten. Nach *Vosters* erhält man einen viskositätsunabhängigen Filterwert (*reduzierter Filterwert*  $R_v$ ) gemäß der Formel:

$$R_v = \frac{F_w}{\sqrt{S_0}} \quad (1)$$

Dieser Ausdruck wurde auch viele Jahre an unserem Institut zur Viskositätskorrektur benutzt. In der Folgezeit wurde dieses Problem mehrfach eingehend von *Ellefsen*<sup>11</sup> und *Treiber*<sup>12</sup> untersucht, teils um die Größe des Effektes zu ermitteln, teils um die Gültigkeit von Korrekturverfahren zu überprüfen.

In letzterer Zeit sind zwei weitere eingehende Untersuchungen von *Sihtola*<sup>13</sup> und *Ellefsen*<sup>14</sup> veröffentlicht worden, die sich teilweise auch mit einer Analyse des Effektes beschäftigen. Wir hatten zu dieser Zeit vorliegende Untersuchung aus Anlaß des Überganges zu unserem neuen Filtermaterial und der nunmehr verbesserten Reproduzierbarkeit der Filterwertbestimmung durchgeführt und abgeschlossen und nehmen nun an, daß unsere Beobachtungen einen weiteren Beitrag zu diesem Problem darstellen.

### Problemstellung

Wie schon ausgeführt, sollte bei Gültigkeit des Standardgesetzes und unter der Annahme, daß die Abscheidung der Teilchen aus den Strömungsschichten an der Porenwandung durch einen direkten Wechselwirkungsmechanismus an der Grenzfläche *Fest-Flüssig* erfolgt, die Teilchenretention bei einer Filtration unter konstantem Druck viskositätsunabhängig sein, wenn der Druck jeweils gleich gehalten wird und ähnliche Scherkräfte in der in den Filterporen strömenden Viskose herrschen<sup>15</sup>.

<sup>7</sup> V. B. Nicolaysen und W. Bergh, Norsk Skogind. **4**, 219 (1950).

<sup>8</sup> P. Herrent, A. Ludé und G. Inoff, Svensk Papperstidn. **54**, 153 (1951).

<sup>9</sup> R. Bartunek, 1. EUCEPA-Symposium Darmstadt. Schriften d. Vereins Zellcheming. **27**, 205 (1958).

<sup>10</sup> H. L. Vosters, Svensk Papperstidn. **54**, 539 (1951); **57**, 122 (1954).

<sup>11</sup> Ø. Ellefsen, Norsk Skogind. **9**, 322, 399 (1955).

<sup>12</sup> E. Treiber und O. F. Fax, Svensk Papperstidn. **58**, 67 (1955); **59**, 51 (1956). — E. Treiber und J. Rehnström, Svensk Papperstidn. **58**, 471 (1955).

<sup>13</sup> B. Nizovsky, E. Kaila und H. Sihtola, Papper och Trä **42**, 263 (1960).

<sup>14</sup> Ø. Ellefsen, S. Kolboe und F. A. Abadie-Maumert, Svensk Papperstidn. **64**, 609 (1961).

<sup>15</sup> H. P. Grace, Amer. Inst. Chem. Eng. Journ. **2**, 316 (1956) (s. Appendix S. 336).

Vosters<sup>10</sup>, ausgehend von einem allgemeinen Filtrationsgesetz der Form:

$$-\frac{dS}{dt} = K \cdot c \cdot S_0^m \cdot S_0^x \quad (2)$$

$S$  = Durchflußgeschwindigkeit in  $\text{cm}^3/\text{sec}$ ;  $S_0$  = initiale Filtrationsgeschwindigkeit  $t$  = Zeit (sec)  $K, x$  = Konstante  $c$  = Konzentration an ungelösten Teilchen per  $\text{cm}^3$   $m$  = Exponent, der anzeigt, wie die Filtrationskonstante  $k$  ( $\frac{dR}{dV} = k \cdot R^n$ ) mit  $S_0$  variiert

kommt zu der Gleichung:

$$\frac{dt}{dV} = F_w = \frac{S_0^{0,5-m}}{2K \cdot c}, \quad (3)$$

aus der sich eine Viskositätsabhängigkeit herleitet, wenn man  $S_0 \cdot \eta = \Pi$  einführt. Dieser Ausdruck folgt aus der Anwendung des *Hagen-Poiseuille*-schen Gesetzes auf den Filtrationsverlauf in der Form:

$$S = A \cdot \frac{p \cdot \pi \cdot r^4}{\eta \cdot 8 \cdot L}. \quad (4)$$

Man erhält so vereinfacht den Ausdruck:

$$F_w = C \cdot \left(\frac{\Pi}{\eta}\right)^{0,5-m}. \quad (5)$$

Ähnliche Überlegungen führen schließlich zu dem bereits erwähnten Ausdruck (Gl. 1) für den reduzierten Filterwert  $R_v$ .

Da es sich hier um eine rein formale Ableitung handelt, erhält man kein Bild über den eigentlichen Mechanismus. Man dürfte jedoch in der Annahme nicht fehlgehen, daß es sich hier in erster Linie um einen *reinen Viskositätseffekt* (Gl. 4) handelt, wie er z. B. durch eine Temperaturvariation realisiert werden kann.

Wir haben einleitend darauf hingewiesen, daß viele Faktoren eine Viskositätsveränderung an der Viskose in praxi hervorrufen können, die unter folgende Rubriken zusammengefaßt werden können:

- a) Temperatureffekt,
- b) Konzentrationseinflüsse,
- c) Variationen im Lösungszustand,
- d) Variation im DP-Grad der Cellulose.

In der Praxis wird meist d) die größte Rolle spielen, und es ist keineswegs klargestellt, ob die Effekte a)–d) auf den Filterwert  $F_w$  in gleicher Weise Einfluß nehmen. Im Gegenteil scheint es wohl so zu sein, daß d) einen stärkeren Einfluß ausübt, was qualitativ auch schon die älteren Untersuchungen indizieren. Vosters selbst hat die Invarianz von  $R_v$  gegenüber dem Temperatureffekt, Änderungen im Cellulose- und NaOH-Gehalt in der Viskose und dem initialen  $\gamma$ -Wert untersucht<sup>10</sup>. Abgesehen vom

letztgenannten Faktor ist  $R_v$  im Gebiete begrenzter Änderungen etwa konstant. Der DP-Einfluß wurde nicht untersucht.

Im folgenden sollen die Einflüsse der Faktoren a), b) und d) näher studiert werden.

#### a) *Versuchsbedingungen*

Die verschiedenen Viskosen wurden in üblicher Weise in einer Viskoselaboranlage nach dem Verfahren der Tauchmercerisierung hergestellt. Die Herstellungsdaten entsprechen den in <sup>2</sup> genannten Bedingungen. Die Viskosen wurden nach Entlüftung und Reife zum Viskositätsminimum in 4-cm<sup>2</sup>-Filterapparaten<sup>16</sup> unter Verwendung von porositätsgetesteten und selektierten Filtern (1 Papierfilter Macherey & Nagel P 1672F und 2 Düsenbatistlagen Manz & Stimmler 30028 als Stützunterlage) getestet. Jeder Wert ist das Mittel einer Parallelbestimmung von  $F_w$ , erhalten aus je 6 Meßwerten innerhalb eines Zeitintervalls von 30—150 Min. Der Filterwert errechnet sich aus dem *Hermans-Bredéeschen* Standardgesetz in folgender Form:

$$\frac{t}{F_w} = \frac{t}{M} - \frac{1}{S_0} \quad (6)$$

$t$  = Filtrationszeit in Minuten;  $M$  = Filtratmenge in Gramm.

Die Filterapparate konnten durch einen Wassermantel thermostiert werden; die Temperatur der Viskose wurde mit einem Widerstandsthermometer unmittelbar über der Filterschicht gemessen und deren Konstanz auf einem Schreiber überwacht.

Sofern eine Partikelzählung an der Viskose durchgeführt wurde, erfolgte diese nach dem *Coulter*-Prinzip in einem Celloscope in der von uns festgelegten Arbeitsweise<sup>17</sup>.

Um zu einem viskositätsunabhängigen Filterwert zu kommen, wurde *nicht* der *Voster*sche  $R_v$ -Wert benutzt, da in die Korrekturgröße  $1/\sqrt{S_0}$  eine Reihe von weiteren Faktoren eingehen, die schwer kontrollierbar sind. Außerdem ist  $\Pi$  selbst nicht völlig konstant, wie wir schon früher gezeigt haben. Wir greifen daher auf einen zu Gl. 5 adäquaten Ausdruck zurück, nämlich

$$R_v^* = F_w \cdot \tau_1^a \quad (7)$$

und bestimmen  $a$  empirisch.

#### b) *Versuchsergebnisse*

##### α) Temperatureffekt:

Viskosen mit höherem CS<sub>2</sub>-Gehalt (39%) und der Zusammensetzung: 8% Cellulose und 7,5% NaOH — um den Reifeprozess zu verlangsamen — wurden bei Temperaturen zwischen 0° und 37° C auf ihren  $F_w$ -Wert hin untersucht, wobei getestete Filter (in der ersten Serie P 1672F, in der

<sup>16</sup> Siehe *E. Treiber*, Das Papier **11**, 133 (1957).

<sup>17</sup> *F. Kolos*, Svensk Papperstidn. **64**, 533 (1961); **65**, 107 (1962). — *F. Kolos* und *E. Treiber*, Svensk Papperstidn. **64**, 577 (1961).

zweiten Serie [a—d] verschiedene synthetische Gewebe) zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Serie	Temperatur °C	Kugelfall- viskosität $\eta$ (sec)	$F_w$ norm	$S_a$	$\Pi$	$a$
I	6	84,3	63,2	0,554	46,7	0,403
	8	81,8	78,4	0,577	47,2	
	11	71,6	91,3	0,682	48,8	
	20	46,3	101,8	1,048	48,5	
	25	35,7	113,5	1,352	48,3	
	30	28,7	132,2	1,602	46,0	
II	a) 0	175	59,7	—	—	
	20	66,4	90,6	—	—	
	b) 0	256	42	—	—	
	20	94	76	—	—	
	c) 3	102	79	—	—	
	20	51	92	—	—	
	d) 0	451	40	—	—	
	20	151	65	—	—	
	37	77	82	—	—	

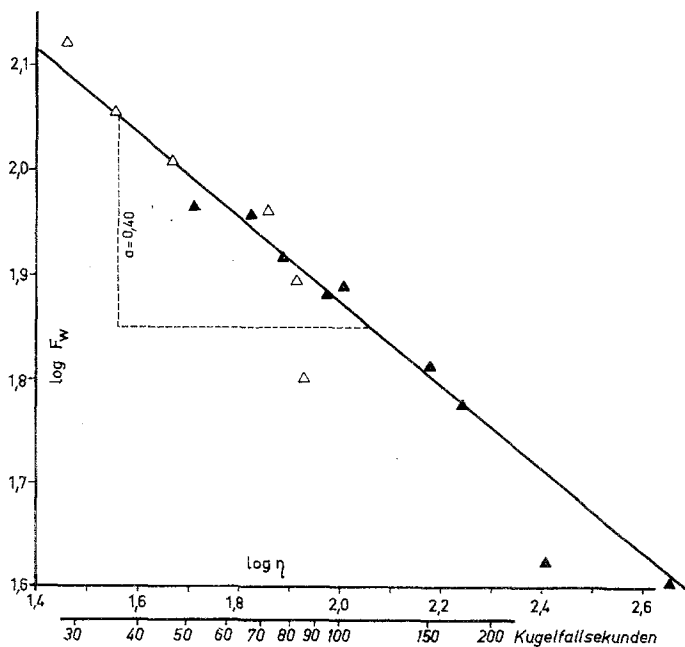


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Filterwert  $F_w$  und Kugelfallviskosität  $\eta$  und Berechnung des Exponenten  $a$  aus verschiedenen Meß-Serien, bei denen die Viskosetemperatur variiert wurde

β) Konzentrationseinfluß:

Eine Viskose mit 39% CS<sub>2</sub>-Einsatz und der Zusammensetzung: 8,9% Cellulose und 8,4% NaOH wurde stufenweise so verdünnt, daß das Alkali-verhältnis konstant blieb. Die Ergebnisse, erhalten mit dem neuen Filtermaterial, sind in Tab. 2 wiedergegeben.

γ) Variation des Abbaugrades:

Es standen hier mehrere Wege zur Verfügung, um den Einfluß des Abbaugrades zu studieren, nämlich:

Tabelle 2

Kugelfall- viskosität (sec)	$F_{w, norm}$	$S_0$	$\Pi$	$a$
28,5	118,5	1,623	46,2	} 0,33
35,3	113,5	1,350	47,6	
42,0	106,6	1,222	51,3	
48,0	100,8	1,135	54,5	
50,2	100,0	0,955	49,9	
57,9	94,8	0,905	52,4	
69,1	94,0	0,786	54,3	
69,5	91,2	0,813	56,2	

1. Eine statistische Auswertung der  $F_w$ -Werte eines als „Referenz-Zellstoff“ benutzten Kunstseidenzellstoffes. Es handelt sich hier um relativ geringe Schwankungen im Abbau — meist als Folge zufälliger geringer Veränderungen der einzelnen Versuchsbedingungen — sowie um geringe Unterschiede in der Viskosezusammensetzung. Der Nachteil, daß die Änderung in der Viskosität nur ein begrenztes Viskositätsintervall umfaßt, wird teilweise durch die große Anzahl von Beobachtungspunkten wettgemacht. Die so erhaltene Kurve ist in Abb. 2 eingezeichnet (Kurve b).

2. Aus zwei Zellstoffen (A, B) wurden je acht Viskosen mit geringen Änderungen in den Vorreifebedingungen hergestellt ( $\eta$  zwischen 31 und 47 sec) und  $R_v$  bzw.  $R_v^*$  (gemäß Gl. [1] bzw. Gl. [7] mit  $a = 0,4$  berechnet) bestimmt. Folgender Variationskoeffizient wurde beobachtet (Tab. 3):

Tabelle 3

Zellstoff	Anzahl Proben	Variationskoeffizient	
		$R_v$	$R_v^*$
A	8	6,9%	7,4%
B	8	11,5%	10,3%

3. Einstellung kräftiger Viskositätsvariationen durch entsprechende Veränderungen der Vorreifebedingungen (hauptsächlich Änderung der



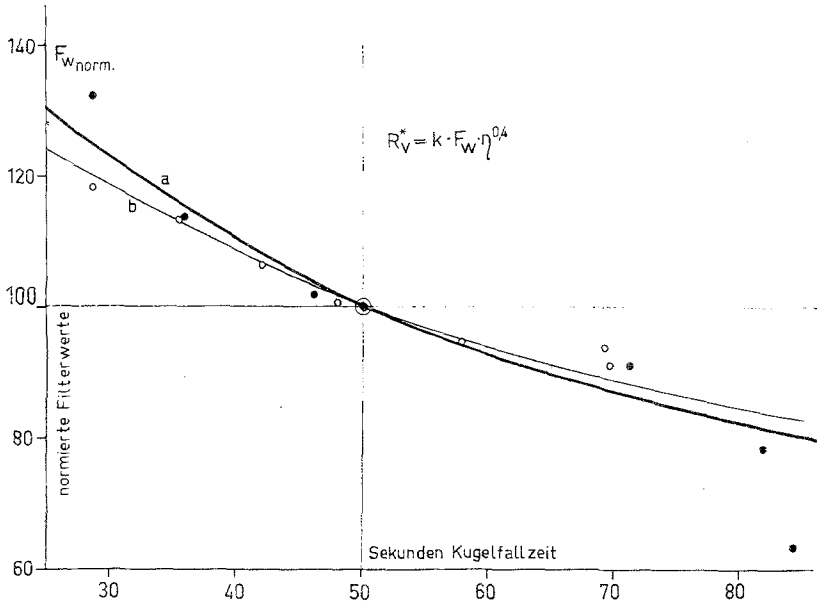


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Filterwert  $F_w$  und Viskoseviskosität  $\eta$ . Viskositätsvariationen innerhalb eines begrenzten Intervalls, hervorgerufen durch Temperaturänderung, Konzentrationsänderung sowie zufällige Schwankungen in der Viskosezusammensetzung und dem DP-Grad der Cellulose

Kurve a — Konzentrationsvariationen (O); Temperaturvariationen (●)  
 Kurve b — Erhalten durch statistische Auswertung eines umfangreichen experimentellen Materials (Konzentrations- und DP-Variation)

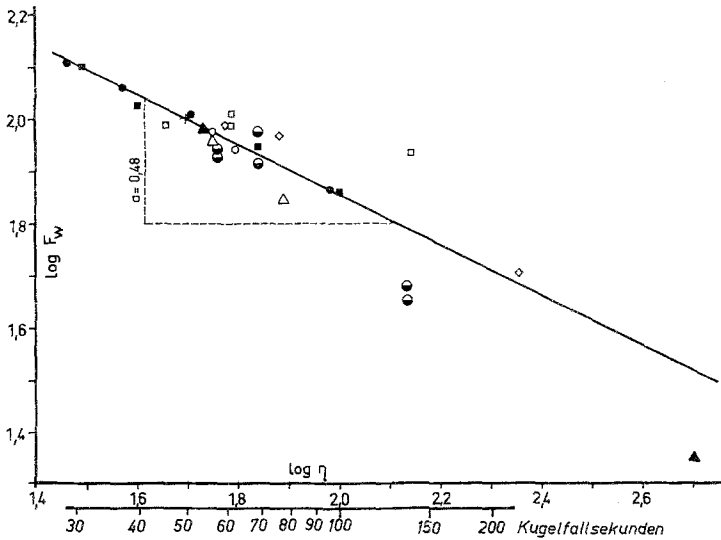


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Filterwert  $F_w$  und Kugelfallviskosität  $\eta$  und Bestimmung des Exponenten  $a$ . Die Viskositätsvariation ist ausschließlich durch unterschiedliche Vorreifebedingungen hervorgerufen

Vorreifezeit) unter Konstanthaltung aller übriger Bedingungen, d. h. einheitliche Alkalicellulose als Ausgangsprodukt und konstante Bedingungen in der Viskoseherstellung.

Im vorliegenden Falle wurde jeweils eine größere Menge Zellstoff getaucht, abgepreßt und nach dem Entfernen der feuchten Kanten zerfasert.

Tabelle 4

Kugelfallviskosität $\eta$ (sec)	$F_{w\text{norm}}$	$\log F_{w\text{norm}}$	$F_w \cdot \eta^{0,48}$
57,3	84,7*	1,928*	601,3*
	87,5*	1,942*	
69,0	82,2	1,915	673,0
	94,4	1,975	
136,5	45,0*	1,653*	488,4*
	47,9*	1,680*	
45,4	97,1*	1,987*	605,4*
	97,1	1,987	
61,3	102,4	2,010	718,9
	86,1*	1,935*	
138,8			922,6*
37,2	114,8*	2,060*	651,6*
	94,4	1,975	
56,0			650,2
62,2	87,3*	1,941*	635,4*
56,2	90,6	1,957	626,6
	77,4	1,843*	
77,4			561,1*
60,0	96,8	1,986	690,3
	76,2	1,967	
76,2			744,7
54	95,5	1,980	648,7
	506	1,347	
506			443,7
29,0	128,0	2,107	644,2
37,0	114,6	2,059	647,2
50,5	102,1	2,009	671,5
96,0	73,1	1,864	654,6
30,9	126,2	2,101	654,7
40,0	106,2	2,026	623,8
69,0	88,7	1,948	677,7
100,2	72,3	1,859	660,0

\* Mischung aus stark und schwach gereifter Alkalicellulose.

Hierauf erfolgte die Aufteilung auf verschiedene Reifebüchsen. Zur Xanthogenierung wurden 32% CS<sub>2</sub> eingesetzt. Die Endzusammensetzung der Viskosen war 8% Cellulose und 6% NaOH.

Um eventuelle DP-Effekte zu akzentuieren, wurden in mehreren Fällen auch Mischungen aus stark und schwach abgebauter Alkalicellulose untersucht.

Das gesamte hier vorliegende Versuchsmaterial ist in Tab. 4 und Abb. 3 wiedergegeben.

### Diskussion der Ergebnisse

Das Versuchsmaterial aus den Teilerperimenten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma_1$  ist in Abb. 2 zusammenfassend dargestellt. Die beste Anpassung an die gemittelte experimentelle Kurve erfolgt mit einem Exponenten  $a = 0,4$ , d. h. die Kurve kann durch die Gleichung  $F_w = C/\eta^{0,4}$  wiedergegeben werden. Eine Korrelationsanalyse —  $\chi^2$ -Test — für die gesamte Population (Werte gemäß Versuchsserie  $\alpha$  und  $\beta$ ) gibt eine statistische Sicherheit von über 95%. Der Zusammenhang zwischen  $F_w$  und  $\eta$  in Abb. 2 gibt also ein hinreichend gesichertes Bild, wie der Filterwert von der Viskosität beeinflusst wird. Denselben Exponenten von 0,4 fand unabhängig von uns auch *Philipp*<sup>18</sup>. Im Falle einer gepreßten Wollerylontablette findet *Philipp* allerdings einen geringeren Wert für  $a$ , was darauf hindeutet, daß der Wert von  $a$  gegebenenfalls vom gewählten Filtermaterial abhängen kann.

Diese Resultate bestätigen erneut das von *Vosters*, *Ellefsen* und uns bereits gefundene Verhalten, nämlich daß die Effekte, hervorgerufen durch Temperatur- bzw. Konzentrationsänderung etwa gleichwertig sind, obgleich im zweiten Falle neben der Viskositätsänderung auch eine Veränderung in der Anzahl der Gelteilchen beim Verdünnen eintreten muß.

Wenn wir auch letztgenannten Mechanismus z. Zt. modellmäßig nicht verstehen, so glauben wir doch, daß einerseits die Existenz eines größenordnungsmäßig einheitlichen Viskositätseffektes auf  $F_w$  nun unzweifelhaft sichergestellt ist und daß wir andererseits z. B. im Ausdruck  $R^*_v = F_w \cdot \eta^{0,4}$  eine Möglichkeit besitzen, um zu viskositätsunabhängigen Filterwerten zu kommen.

Übrigens ist dieser Ausdruck praktisch identisch mit dem *Vosters*schen  $R_v$ -Wert. Wir haben verschiedentlich hervorgehoben, daß  $\Pi$  eine gewisse Viskositätsabhängigkeit zeigt, und aus der Auftragung in Abb. 4 geht hervor, daß  $\frac{\Pi}{\eta^b}$  konstant ist. Nennen wir diese Konstante  $\Pi_c$ , so ist  $\Pi \approx \Pi_c \cdot \eta^{0,2}$ . Durch Einsetzen in Gl. 5 erhalten wir für  $m \simeq 0$  und  $C = R_v$ :

$$R_v = F_w \cdot \frac{\eta^{0,5}}{(\Pi_c \cdot \eta^{0,2})^{0,5}} = F_w \cdot \frac{\eta^{0,5}}{\Pi_c' \cdot \eta^{0,1}} = F_w \cdot \frac{\eta^{0,4}}{\Pi_c'}$$

einen zu Gl. [7] proportionalen Ausdruck. Daß auch die Ausgleichung durch beide Formeln einander weitgehend entspricht, kann schließlich auch aus Tab. 3 und Abb. 5a, b entnommen werden.

Wesentlich schwieriger ist die eindeutige Beantwortung der Frage, ob ein steigender DP-Grad zu einer effektiv abnehmenden Filtrierbarkeit

<sup>18</sup> *B. Philipp, R. Lehmann und H. Schleicher*, Faserforsch. Textiltech. **11**, 469 (1960).

führt, d. h. ob neben dem Viskositätseffekt noch ein weiterer DP-Effekt auftritt, wie von *Ellefsen*<sup>14</sup>, *Akim*<sup>19</sup>, *Sobue*<sup>20</sup>, *Kleinert*<sup>21</sup>, *Sihvola*<sup>13</sup> u. a. vermutet wird. Es sind nämlich andererseits eine Reihe von Beobachtungen bekannt, aus denen hervorgeht, daß z. B. eine starke Polydispersität des Materials den (reduzierten) Filterwert wenig beeinflusst. Dies wurde von *Teunissen*<sup>6</sup>, *Ellefsen*<sup>11</sup>, *Philipp*<sup>18,22</sup> und uns<sup>12</sup> gezeigt.

*Philipp* geht sogar so weit<sup>22</sup>, daß er hervorhebt, daß Gl. [7] mit  $a = 0,4$  auch Viskositätsänderungen, hervorgerufen durch Änderungen im Abbaugrad, in einem weiten Viskositätsintervall ausgleicht. Wir haben bisher eine vorsichtiger Haltung eingenommen und der Vermutung Aus-

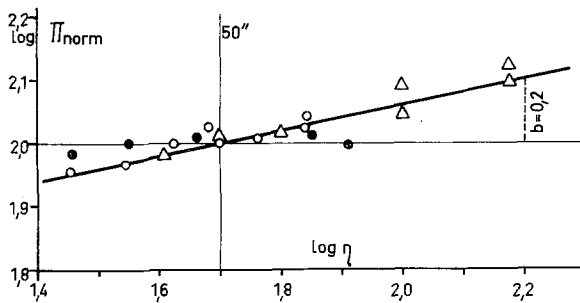


Abb. 4. Viskositätsabhängigkeit der Größe  $\Pi$

druck gegeben, daß in einem engen Viskositätsintervall ein guter, reaktiver Sulfitzellstoff durch die angegebenen Korrekturverfahren praktisch einen konstanten  $R_v$ -Wert ergibt, wobei diese Ausgleiche um so besser funktioniert, je mehr die Viskoseherstellungsbedingungen optimalesiert werden<sup>23</sup>. Dies zeigt einerseits auch die Beobachtung *Ellefsens*<sup>11</sup>, daß die Größe des zusätzlichen Viskositätseffektes vom Zellstoff und den Präparationsbedingungen der Alkalicellulose abhängt, andererseits die Feststellung *Samuelsons*<sup>5</sup>, daß der Viskositätseffekt durch sehr intensives mechanisches Auflösen praktisch eliminiert werden kann.

Daß tatsächlich ein zusätzlicher Viskositätseffekt auftritt, zeigt — abgesehen von den jüngsten Feststellungen *Ellefsens*<sup>14</sup> — einerseits die Abb. 3, aus der ein größerer Wert für  $a$  (0,48 an Stelle von 0,40) abgelesen werden kann sowie die Abb. 5 a, b, in der die Resultate von *Nizovsky*, *Kaila* und *Sihvola*<sup>13</sup> in geeigneter Weise aufgetragen sind. Aus dieser graphischen Auftragung kann abgelesen werden, daß bei einer Änderung von  $\eta$  um 100 Kugelfallsekunden (zufolge Änderung der Vorreifezeit) eine

<sup>19</sup> L. E. Akim und W. J. Kilkki, Papierind. **28**, 5 (1953).

<sup>20</sup> H. Sobue und T. Koshizawa, J. Soc. Text. Ind. Japan **12**, 448 (1956).

<sup>21</sup> Th. N. Kleinert, Pulp & Paper Mag. Canada **56**, 208, 210 (1955).

<sup>22</sup> B. Philipp, Svensk Papperstidn. (1962, im Druck).

<sup>23</sup> E. Treiber, Die Chemie der Pflanzenzellwand. Springer-Vlg. 1957.

(mittlere) Abweichung in der Größenordnung von 10% bestehen bleibt. Dieselbe Restabweichung ( $\sim 10\%$ ) erhalten wir auch, wenn wir den Exponenten 0,40 an Stelle von 0,48 benutzen. Wir sehen somit, daß unsere Ergebnisse (Abb. 3) sogar quantitativ mit denen von *Sihvola*<sup>13</sup> übereinstimmen.

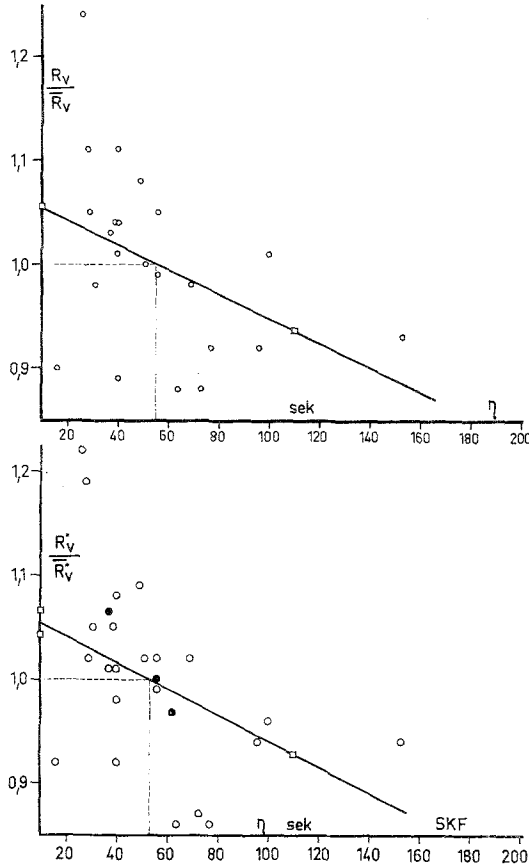


Abb. 5 a, b. Fehlweisung in der Viskositätseliminierung (Darstellung der Ergebnisse durch einen reduzierten Filterwert) bei Änderung der Vorreifezeit nach Versuchen von *Nizovsky*, *Karla* und *Sihvola*<sup>13</sup>. In den Diagrammen wurde  $\frac{R_V}{\bar{R}_V}$  bzw.  $\frac{R'_V}{\bar{R}'_V}$  gegen die Kugellallviskosität aufgetragen. Die Korrelationslinien sind nach der Ausgleichsrechnung (Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate) berechnet

Werden stärkere Inhomogenitäten durch Einmischung von weitgehend *ungereifter* Alkalicellulose hervorgerufen, so ist offenbar selbst ein  $a$  von 0,48 noch zu gering, um den Viskositätseinfluß zu beseitigen, wie vor allem Versuche an einem hochviskosen *Reyon-Sulfitzellstoff\** zeigten.

\*  $\alpha$ -Cellulose 93,0%; Tappi-Viskosität 36 cP; Mn 2,5 ppm.

In diesem Falle sind auch Partikelzählungen in der Viskose durchgeführt worden. Die einzelnen Teilergebnisse gehen aus Tab. 5 hervor.

Die Resultate zeigen, daß in der Tat ein DP-Einfluß in der Weise besteht, daß Cellulose von höherem DP schwerer reagiert und vor allem Anlaß zur Bildung einer größeren Zahl kleinerer Gelteilchen in der Viskose gibt, was sich letztlich in verschlechterter Filtrierbarkeit äußert. Anteile von hochmolekularer Cellulose, besonders wenn diese durch höheren

Tabelle 5

Versuch	Normal gereift	60% stark gereifte, 40% ungeriefte Alkalicellulose	40% stark gereifte, 60% ungeriefte Alkalicellulose	
Kugelfallviskosität	57,3 sec	69,0 sec	136,5 sec	
$F_w$	262	254	148	
$F_w \cdot \eta^{0,5}$	1985	2110	1730	
$\frac{R_v'}{R_v}$	1,02	1,09	0,89	
Gelteilchen:				
Anzahl per ml Viskose	$\varnothing \geq 7 \mu$	2890	3410	7290
	$\varnothing \geq 15 \mu$	860	735	3035
	$\varnothing \geq 24 \mu$	340	260	1310
	$\varnothing \geq 35 \mu$	190	105	660

Restlingingehalt oder dichtere Biostruktur gegen Abbau in gewissem Ausmaße geschützt sind, müssen daher die Filtrierbarkeit eines Zellstoffes im negativen Sinne beeinflussen.

Nach unserer Auffassung gibt nach wie vor das gewöhnliche und vorhin erläuterte Korrekturverfahren in einem engen Viskositätsbereich eine hinreichende Eliminierung des Viskositätseffektes, unabhängig durch welche Faktoren dieser hervorgerufen wird, und die Anwendung spezieller Korrekturen bei Änderungen der Vorreifbedingungen ist im allgemeinen dann unnötig. Die Aufstellung allgemein gültiger und dabei strengerer Korrekturformeln stößt insofern auf Schwierigkeiten, als der DP-Effekt auch vom betreffenden Zellstoff und den Bedingungen der Viskosebereitung beeinflusst wird. Die Anwendung eines Exponenten  $a > 0,40$  kann den Viskositätseffekt sowohl über- als auch unterkompensieren. Treten größere Viskositätseffekte zufolge größerer DP-Variationen auf, kann ein reduzierter Filterwert nicht in der beschriebenen Weise errechnet werden.