



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Potential und Entwicklung der Trennung von Textilabfällen nach Wirkungsoptimierung in Alkali-Lösung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften (E166)

unter der Leitung von

Senior Scientist Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Bartl

und betreut durch

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Wolfgang Ipsmiller, BSc

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Pablo Kählig



Wien,

Vorname Nachname (Unterschrift)

Abstract

The recycling of cellulose / polyester (PET) textile blends necessitates a separation step, which can be performed by chemical or biochemical dissolution or hydrolysis, removing either of the components from the textile structure. However, without a pre-treatment step, separation efficiency is low, especially concerning cotton.

Focus of this work was the investigation of the effect of sodium hydroxide on cellulose fibres and cellulose / PET blended fabrics with the aim of recovering PET (or cellulose and PET) fibre material in reasonable time, yield, and quality. Sodium hydroxide solution served as a swelling reagent and solvent for cellulose fibres and was used in a pre-treatment step for blended fabrics that underwent a subsequent enzymatic hydrolysis to recover the PET fibres. It was shown that using suitable conditions, a significant amount of cellulose fibre test material could be dispersed and separated by precipitation and subsequent sieving or centrifugation. Shredding beforehand using a cutting mill showed a positive effect in the dispersion behaviour for certain test setups. Parallel to this, alkaline hydrolysis of PET fibres was investigated to set limits to avoid chemical attack on the PET fibres while performing pre-treatment procedures.

Eventually, a composition of the reaction solution ranging at 20 mass percent of sodium hydroxide in the solution at 15 °C facilitating the complete hydrolysis of the cellulose while keeping the PET fraction intact could be found for the blended fabrics.

Kurzfassung

Das Recycling von Cellulose / Polyester (PET)-Mischtextilien erfordert einen Trennschritt, welcher durch chemische oder biochemische Hydrolyse oder durch das Lösen einer der beiden Komponenten aus dem Textilkonstrukt durchgeführt werden kann. Jedoch wird ohne einen geeigneten Vorbehandlungsschritt nur eine geringe Trenneffizienz erzielt, insbesondere bei Baumwollfasern.

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der Auswirkung von Natronlauge auf Cellulosefasern und Cellulose / PET-Mischgewebe mit dem Ziel, PET (oder Cellulose und PET) in angemessener Zeit, Ausbeute und Qualität rückzugewinnen. Die Natronlauge diente hierbei als Quell- und Lösungsmittel für Cellulosefasern und wurde als Vorbehandlungsschritt für Mischgewebe verwendet, welche anschließend enzymatisch hydrolysiert wurden um PET-Fasern rückzugewinnen. Es zeigte sich, dass unter bestimmten Bedingungen eine signifikante Menge des Testmaterials an Cellulosefasern dispergiert und durch Ausfällen und anschließendes Sieben oder Zentrifugieren abgetrennt werden konnte. Die Vorzerkleinerung mit einer Schneidmühle wirkte sich bei bestimmten Versuchsaufbauten positiv auf das Dispergierverhalten aus. Parallel dazu wurde die alkalische Hydrolyse der PET-Fasern während der Vorbehandlung untersucht, um Grenzwerte zur Vermeidung eines chemischen Angriffs auf die PET-Fasern festzulegen.

Es konnten Bedingungen für die Mischgewebe definiert werden, diese liegen bei einer Natronlaugekonzentration von 20 Massenprozent und 15 °C, die eine vollständige Hydrolyse der Cellulosefraktion ermöglichen während die PET-Fraktion erhalten bleibt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Theoretischer Teil	3
2.1.	<i>Cellulose</i>	3
2.2.	<i>Charakterisierung natürlicher und Man-Made-Cellulosefaser</i>	6
2.2.1.	Baumwollfasern	6
2.2.2.	Lyocellfasern	7
2.2.3.	Viskosefasern	8
2.3.	<i>Charakterisierung von Man-Made-Fasern aus synthetischen Polymeren</i>	9
2.3.1.	PET-Fasern	9
2.4.	<i>Cellulose im System NaOH-Wasser</i>	11
2.5.	<i>Enzymatische Hydrolyse</i>	14
3.	Versuchsdurchführung	16
3.1.	<i>Erster Teil, Cellulose-Rückgewinnung</i>	17
3.1.1.	Cellulose-Rückgewinnung aus Reinfasern und Mischgeweben	17
3.1.2.	Behandlung der reinen Baumwollfasern	18
3.1.3.	Parametervariation bei der Rückgewinnung von Lyocellfasern	20
3.1.4.	Cellulose-Rückgewinnung aus Mischgestriken (T-Shirts)	22
3.2.	<i>Zweiter Teil, Hydrolyse</i>	23
3.2.1.	Variation der Vorbehandlungsparameter	26
3.2.2.	Überprüfung der Zusammensetzung der rückgewonnenen Gestricke	28
4.	Darstellung der Ergebnisse und Diskussion	29
4.1.	<i>Erster Teil, Cellulose-Rückgewinnung</i>	29
4.1.1.	Ergebnisse der Cellulose-Rückgewinnung aus Reinfasern und Mischgeweben	29
4.1.2.	Ergebnisse der Behandlung der reinen Baumwollfasern	32
4.1.3.	Einfluss der Zentrifugation auf die Rückgewinnung von Lyocellfasern	33
4.1.4.	Ergebnisse der Cellulose-Rückgewinnung aus Mischgestriken (T-Shirts)	37
4.2.	<i>Zweiter Teil, Hydrolyse</i>	39
4.2.1.	Einfluss der Vorbehandlung	39
4.2.2.	Variation der Enzymdispersionen bzw. deren Mischverhältnisse	42
4.2.3.	Ergebnisse der Variation der Vorbehandlungsparameter	44
5.	Zusammenfassung und Ausblick	50
6.	Literatur	53

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Cellulosefasern, sowohl Naturfasern als auch Kunstfasern bzw. „Man-Made“-Fasern lt. Definition BISFA (2017), sowie Man-Made-Fasern aus synthetischen Polymeren besitzen ein großes Anwendungsgebiet in vielen Produktionsprozessen wie der Papierproduktion, der Herstellung kosmetischer und medizinischer Produkte und in der Textilproduktion. In der Textilindustrie ist die Baumwollfaser die am häufigsten verwendete Naturfaser. 2019/2020 wurden 26,5 Mio. Tonnen Baumwolle produziert (USDA, 2021), welche in weiterer Folge zu einem Großteil versponnen wird, um dann in einer textilen Produktionskette weiterverarbeitet zu werden. Cellulosehaltige Man-Made-Fasern, auch Celluloseregeneratfasern, finden mit einer jährlichen Produktion von einigen Mio Tonnen, 2020 waren es ca. 6,6 Mio Tonnen (CIRFS, 2021), ebenfalls einen großen Anwendungsbereich in der Textilindustrie, insbesondere für Lyocell-, Viskose- und Modalfasern, die allesamt durch unterschiedliche Prozesse aus Holz gewonnen werden. Obwohl diese Man-Made-Fasern, sowie die Baumwollfasern, alle aus Cellulose aufgebaut sind, besitzen sie aufgrund ihrer verschiedenen Kettenlängen und Verknüpfungen der Cellulose-Einheiten sehr unterschiedliche Eigenschaften.

Die dritte große Fasergruppe in der Textilindustrie sind die Man-Made-Fasern aus synthetischen Polymeren. 2020 wurden 69,3 Mio Tonnen produziert, ca. 83 % davon waren Polyesterfasern (CIRFS, 2021). Diese Fasern werden meistens mit cellulosischen Fasern zusammen verarbeitet, um ein Mischgewebe zu produzieren. Durch die Mischung der Fasern wird versucht, die Haptik, Trageeigenschaften und Haltbarkeit der Produkte anzupassen.

Die in der Richtlinie 2008/98/EG definierte Abfallhierarchie der EU gibt vor, dass nach der Vermeidung von Abfällen eine Wiederverwendung dieser angestrebt werden soll (EU, 2008). Korolkow (2015) zeigte, dass die durchschnittliche Nutzungsdauer von Textilien in Deutschland zwischen 1998 und 2005 abnahm, wodurch anzunehmen ist, dass diese in immer kürzeren Zeitabständen entsorgt werden. Dadurch und durch die steigende Produktion von Textilien entstehen jährlich große Mengen an textilem Abfall.

Zusätzlich bringt die Herstellung der Rohstoffe eine nicht zu vernachlässigende Umweltbelastung mit sich. Für die Produktion von Baumwolle wurden zwischen 1997 und 2001 weltweit jährlich 256 Gm³ Wasser verwendet (Chapagain et al., 2005), zusätzlich braucht der Anbau von Baumwolle viel Ackerland, Düngemittel und Pestizide. Andere Naturfasern wie Seide und Wolle verursachen auch eine große Umweltbelastung, sie tragen zur Emission von Treibhausgasen und Erderwärmung bei (Sajn, 2019). Die Weiterverarbeitung zu Fasern, sowohl Natur- als auch Man-Made-Fasern, hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Umwelt. 2015 verbrauchte die Textilindustrie zur Faserverarbeitung weltweit 79 Gm³ Wasser und produzierte ca. 1,7 Mrd Tonnen CO₂ und 92 Mio Tonnen Abfall (Sajn, 2019).

Es ist daher wichtig, einen geschlossenen Kreislauf für Textilien zu entwickeln, um diese Belastungen zu minimieren. Ein Großteil des textilen Abfalls wird jedoch nicht recycelt oder wiederverwendet. Dies liegt zum einen an dem Fehlen von realisierbaren Recyclingmethoden für Mischtextilien, zum anderen an den niedrigen Sammelquoten in den jeweiligen Ländern, da Textilien, welche sich im Restmüll befinden, nicht recycelt werden. Die durchschnittliche Sammelquote an Textilien in 2005 in Europa betrug zwischen 15 und 20 % (OUVERTES project, 2005), wobei es zu großen Unterschieden zwischen den Ländern kommt. 2018 betrug die gesammelte Menge an Alttextilien in Deutschland an die 80 % (bsve, 2020), während in Frankreich nur ca. 40 % gesammelt wurden (refashion, 2019). Laut dem OUVERTES project (2005) werden von diesen getrennt gesammelten Textilien 50 % recycelt (hierunter wird in diesem Fall auch die Weiterverarbeitung zu Putzlappen gezählt), ca. 40 % wiederverwendet und der Rest mit dem Restmüll verbrannt oder direkt deponiert.

Eine Ergänzung der Richtlinie (EU) 2008/98/EG (Abfallrichtlinie) durch Richtlinie (EU) 2018/851 (EU, 2018) schreibt vor, dass bis 2025 alle EU Mitgliedstaaten eine getrennte Sammlung von Textilien einführen müssen. Dadurch wird nicht nur die Menge an gesammelten Textilien gesteigert, es erhöht sich ebenfalls die Menge an potentiell recycelbarem Material. Dadurch wird es nun umso wichtiger neue und praktikable Recyclingverfahren für die getrennt gesammelten Textilien zu entwickeln. Dies gilt vor allem für Textilmischungen, um deren Materialkomponenten in der notwendigen Reinheit wieder in einen Recyclingprozess rückführen zu können.

Zwei Ansätze dies zu erreichen, sind die sortenreine Wiedergewinnung vorhandener Materialien entweder über Hydrolyseprozesse oder kombinierte Quell- / Löseprozesse. Ziel der Masterarbeit war es daher zu untersuchen, welche Vorteile und Auswirkungen eine Vorbehandlung in Natronlauge auf Mischgewebe, insbesondere Baumwoll-PET-Gewebe, in Hinsicht auf einen Recyclingprozess hat. Untersucht wurde dabei zunächst die Veränderung der Cellulose durch Quellung und Lösen (im konkreten Fall liegt eine molekulare Dispersion der Cellulose mit hoher Konzentration des Polymers und entsprechen hoher Viskosität vor), um möglicherweise unbeschädigte PET-Fasern abtrennen zu können. Die Idee bestand darin, einen kombinierten Quell- / Löseprozess der cellulosischen Faserkomponente so auszunützen, dass sich die Cellulose im Anschluss entweder mechanisch (z. B. über Pressen) entfernen lässt oder die enzymatische Hydrolyse der Cellulose dadurch vereinfacht wird. Parallel hierzu wurde die alkalische Hydrolyse der PET-Fasern untersucht, wobei nach erfolgreicher Depolymerisation die Cellulose als Faserfraktion zurückgewonnen werden sollte. Die Versuche sollten zuerst an Reinmaterialien (Baumwoll-, Lyocell-, Viskosefasern) durchgeführt werden, um Qualitätseinbußen der jeweiligen verbleibenden Komponente aus dem Mischtextilien beurteilen zu können.

Ebenfalls sollte ein Konzept entwickelt werden, bei dem durch Variation der Vorbehandlungstemperatur und der Natronlaugekonzentration selektiv Cellulose- oder PET-Fasern hydrolysiert werden. Je nach Ausgangsmaterial sollte dann entschieden werden, welche Reinfaser jeweils sinnvoller rückgewonnen werden kann.

2. Theoretischer Teil

2.1. Cellulose

Cellulose kommt als strukturgebende Hauptkomponente in den Zellwänden fast aller Pflanzen vor und ist damit das häufigste in der Natur vorkommende Biopolymer. Sie besteht aus bis zu mehreren tausend Cellobiose-Einheiten, welche wiederum aus zwei β -1,4-glykosidisch verknüpften β -D-Glucose-Einheiten aufgebaut sind (Pérez & Samain, 2010). Da aber die Cellobiose die Repetiereinheit des Polymers ist, ist sie dementsprechend das Monomer der Cellulose. Durch die β -Verknüpfung der Glucose-Einheiten ist jede dieser Einheiten um jeweils 180° gedreht, wodurch sich zwischen den benachbarten Molekülen zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brückenbindungen) ausbilden können (Credou & Berthelot, 2014). Eine davon befindet sich zwischen dem endocyclischen Sauerstoff und dem Wasserstoff der Hydroxygruppe am C3-Kohlenstoff (O3H-O5'-Bindung), die andere zwischen dem Wasserstoff der Hydroxygruppe am C2-Kohlenstoff und dem Sauerstoff der Hydroxygruppe am C6-Kohlenstoff (O2H-O6'-Bindung). Eine weitere, intermolekulare H-Brückenbindung befindet sich zwischen dem Wasserstoff der Hydroxygruppe am C6-Kohlenstoff und dem Sauerstoff der Hydroxygruppe am C3-Kohlenstoff (O6H-O3''-Bindung). Eine Übersicht zu dieser von Gardner & Blackwell (1974) beschriebenen Bindungssituation im Cellulosepolymer ist in den Abbildung 1 & Abbildung 2 dargestellt. Die intramolekularen H-Bindungen stabilisieren die Cellulose, wodurch sie auf molekularer Ebene als lineares Polymer vorliegt, während die intermolekulare H-Brückenbindung verantwortlich ist für die Ausrichtung der Polymerketten untereinander (Credou & Berthelot, 2014). Je nach Anordnung und Anzahl der intermolekularen H-Brückenbindungen liegen Teile der Cellulose als amorpher oder kristalliner Bereich vor. Sie tragen auch dazu bei, dass sich die Ketten zu Elementarfibrillen zusammenschließen, welche wiederum Mikrofibrillen bilden, die sich zu Mikrofibrillarbändern zusammenlagern (Klemm et al., 2005). Diese Fibrillen sind die Grundbausteine der pflanzlichen Zellwände.

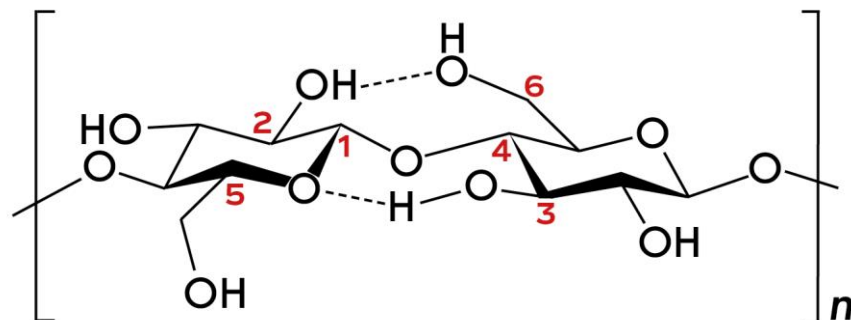


Abbildung 1: Darstellung der β -1,4-glykosidisch verknüpften β -D-Glucose-Einheiten innerhalb des Cellobiosemoleküls, die schwarz gestrichelten Linien zeigen die intramolekularen H-Brückenbindungen.

Die beschriebenen H-Brückenbindungen der kristallinen Bereiche gelten nur für eine der allomorphen Celluloseformen und zwar für die Cellulose I, auch genannt native

Cellulose. Wie der Name schon beschreibt kommt hauptsächlich diese Modifikation in der Natur vor, wobei unterschieden werden kann zwischen Cellulose I_α und I_β. Cellulose I_α wird vorwiegend von Bakterien und Algen produziert, während Cellulose I_β eher in höheren Pflanzen vorkommt (Credou & Berthelot, 2014). Beide Modifikationen besitzen parallel angeordnete Ketten.

Durch Merzerisation (Behandlung mit Alkalilaugen) und Rekristallisierung kann in einem irreversiblen Vorgang aus Cellulose I Cellulose II hergestellt werden (Pérez & Samain, 2010). Diese Modifikation besitzt antiparallel angeordnete Ketten und ist stabiler als Cellulose I. Nach Credou & Berthelot (2014) lässt sich diese antiparallele Ordnung durch das Fehlen bzw. die Bildung neuer H-Brückenbindungen erklären. Beide Formen besitzen die O3H-O5'-Bindung, jedoch fehlt der Cellulose II die O2H-O6'-Bindung und sie hat eine intermolekulare H-Brückenbindung zwischen dem Wasserstoff der Hydroxygruppe am C6-Kohlenstoff und dem Sauerstoff am C2-Kohlenstoff (O6H-O2''-Bindung). Eine Gegenüberstellung der beiden Celluloseformen findet sich in Abbildung 2.

Zudem gibt es noch die Modifikationen Cellulose III, welche durch Behandlung mit einer Ammoniaklösung hergestellt wird, und Cellulose IV, die sich durch die thermische Behandlung in Glycerol von den anderen Cellulose Allomorphen bildet (Pérez & Samain, 2010).

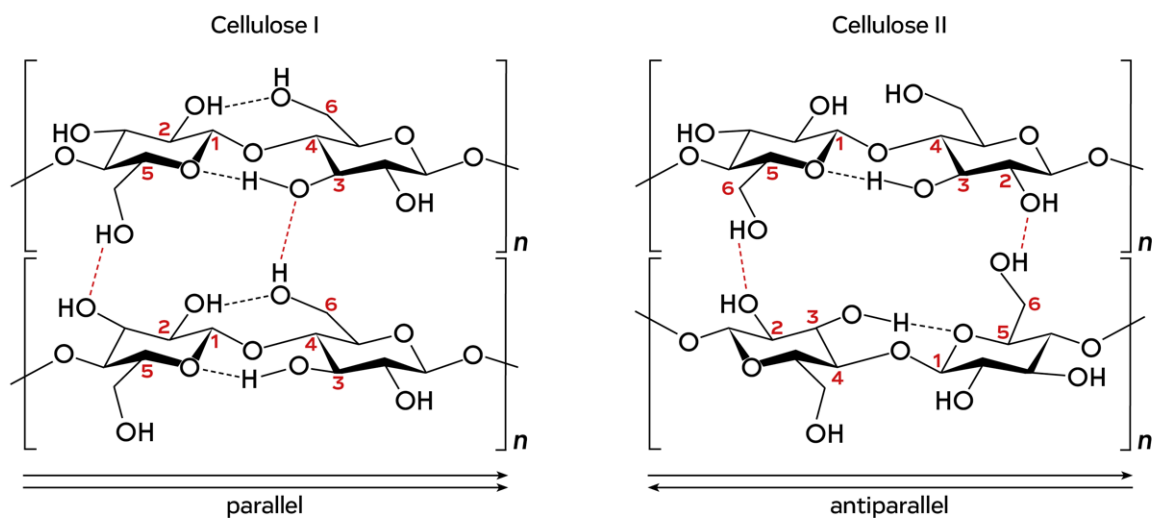


Abbildung 2: Vergleich Cellulose I mit Cellulose II mit eingezeichneten H-Brückenbindungen, die schwarz gestrichelten Linien zeigen die intramolekularen, während die rot gestrichelten die intermolekularen H-Brückenbindungen wiedergeben. Ebenfalls zu sehen ist die parallele und antiparallele Ausrichtung der beiden Celluloseketten.

Je nach Kristallstruktur und Kristallinitätsgrad, welche das Verhältnis des kristallinen zum amorphen Bereich angibt, variieren die Eigenschaften des Polymers, wie Quellverhalten, Beständigkeit gegenüber Chemikalien, etc. Neben der Kristallinität ist der Polymerisationsgrad die zweite wichtige Größe um Cellulosefasern zu charakterisieren. Der Polymerisationsgrad, welcher die Länge einer Polymerkette angibt, wird als Anzahl der Anhydroglucose-Einheiten einer Polymerkette wiedergegeben und variiert stark je nach Herkunft (Baumwolle, Holz, etc.) und Verarbeitung der Cellulose (Klemm et al., 2005). Als durchschnittlicher Polymerisationsgrad (DP) wird der Mittelwert aller Polymerisationsgrade, innerhalb der betrachteten Menge, bezeichnet. Obwohl Cellobiose

das eigentliche Monomer der Cellulose ist, wird für die Angabe des DP-Wertes die Anhydroglucose als Monomereinheit verwendet. Der DP hat unter anderem Einfluss auf die Zugfestigkeit und Viskosität von Polymeren. In Tabelle 1 sind die DP und Kristallinitäten einiger Cellulosefasern aufgelistet. Die Werte in der Tabelle wurden aus verschiedenen Quellen zusammengetragen und als Bereiche angeschrieben, da es zwischen den Quellen große Unterschiede in den angegebenen Werten gab.

Tabelle 1: Vergleich DP und Kristallinität verschiedener Cellulosefasern

Cellulosearten	DP	Kristallinität in %
Baumwolle	3000 ¹ -15000 ²	66 ³ -78 ⁴
Holzcellulose	600 ¹ -1500 ²	35 ²
Lyocell	550 ⁵ -647 ⁶	55 ⁵
Viskose	200 ⁵ -600 ¹	34 ⁵ -60 ²
Modal	330 ⁵ -511 ⁶	45 ⁵

¹ Koslowski, 2008

² Cotton Incorporated, 2021

³ Kunas et al., 2015

⁴ Khajavi et al., 2010

⁵ Singh et al., 2017

⁶ Kreze et al., 2001

Wie man sieht haben die DP der natürlichen Cellulosefasern, Baumwolle und Holzcellulose, einen sehr großen Schwankungsbereich. Das liegt zum einen an dem natürlichen Wachstum der Fasern, zum anderen wird hier nicht zwischen nativer und verarbeiteter Faser unterschieden. So befindet sich der DP der nativen Baumwollfaser eher um die 10000, während verarbeitete Baumwolle einen niedrigeren DP bei ca. 3000 aufweist. Bei den Cellulose regeneratfasern weist die Viskose einen relativ breiten DP- und Kristallinitätsbereich auf, diese beiden Bereiche werden je nach Verwendungszweck angepasst. Der durchschnittliche DP-Wert liegt allerdings eher zwischen 200-350 (Kreze et al., 2001; Zhang et al., 2018) und sie haben damit den niedrigsten DP-Wert der oben angeführten Fasern.

2.2. Charakterisierung natürlicher und Man-Made-Cellulosefaser

2.2.1. Baumwollfasern

Baumwolle besteht zu 88 – 96 % der Trockenmasse aus Cellulose, sowie aus weiteren wichtigen Bestandteilen wie Proteinen, Pektinen, Wachsen und Asche (mineralische Stoffe), welche jeweils zwischen 0,4 – 2 % der Trockenmasse variieren (Wakelyn et al., 2007). Wie in Tabelle 1 beschrieben hat Baumwolle den höchsten DP und Kristallinitätsgrad der Cellulosefasern. Dies impliziert eine hohe Faserfestigkeit und Steifheit sowie geringes Dehnungsvermögen und höhere Biegefestigkeit als andere cellulosefasern (Yu, 2015). Wie man in Abbildung 3 sieht, ist eine Baumwollfaser aus mehreren Schichten aufgebaut: der Cuticula, der Primär- und Sekundärwand und dem Lumen. Die Cuticula bildet die äußerste Schicht der Faser und besteht hauptsächlich aus Wachsen (Yu, 2015). Darunter befindet sich die dünne Primärwand, welche 0,5 μm dick ist und aus Cellulose, Pektin, Proteinen und Wachsen besteht (Maxwell et al., 2003). Unter dieser befindet sich die Sekundärschicht, welche während des Faserwachstums immer dicker wird und fast vollständig aus Cellulose besteht (Maxwell et al., 2003). Das Lumen, welches in der Fasermitte liegt, versorgt die Faser mit Nährstoffen während der Wachstumsphase und verliert mit der Zeit immer mehr an Querschnitt (Yu, 2015). Nach der Ernte wird die Baumwolle konditioniert, entkörnt, gereinigt und anschließend in Spinnereien zu einem Garn verarbeitet (Yu, 2015). Der Reinigungsschritt entfernt unter anderem die Wachsschicht, bzw. die Cuticula der Faser, da diese die gewünschte Saugfähigkeit der Baumwolle einschränkt (Henkel, 2017). Baumwollfaser ist die am meisten verwendete Naturfaser in der Textilindustrie aufgrund ihrer wünschenswerten Eigenschaften wie guter Haltbarkeit, Komfort und guten Wasseraufnahmevermögens (Hosseini Ravandi & Valizadeh, 2011).

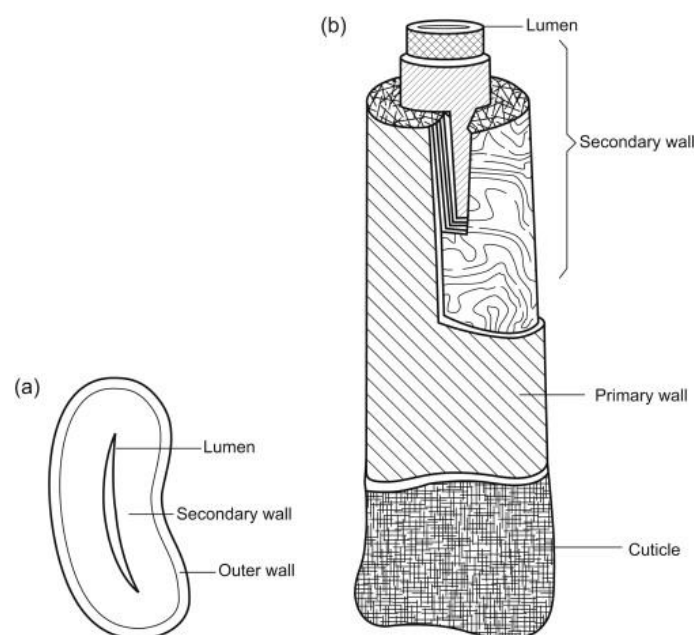


Abbildung 3: Aufbau einer Baumwollfaser (a) im Querschnitt und (b) von der Seite; „Microstructure of cotton. (a) Cross-section of cotton, (b) vertical section of cotton.“ (Yu, 2015)

2.2.2. Lyocellfasern

Lyocellfasern sind aus Celluloseketten der Modifikation Cellulose II aufgebaut und besitzen im Vergleich zu anderen cellulosischen Regeneratfasern eine relative hohe Kristallinität und Kristallorientierung und damit eine hohe Faserfestigkeit, sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand (Chen, 2015). Weitere Eigenschaften sind leichte Weiterverarbeitbarkeit der Fasern, gutes Wasseraufnahmevermögen und Tragekomfort (Borbély, 2008). Als Ausgangsmaterial dient Cellulose aus verschiedenen Holzquellen und sie werden durch das sogenannte Lyocell-Verfahren hergestellt. Zhang et al. (2018) geben eine Übersicht über diesen Prozess und über die Eigenschaften der Lyocellfasern. Sie fassen das Lyocell-Verfahren in fünf Schritten zusammen: Lösung, Filtration, Spinnen, Waschen und Veredelung.

Im ersten Schritt wird der aus Holz gewonnene Zellstoff zerkleinert, von anderen im Holz vorhandenen Substanzen, wie Harzen, Wachsen, Lignin, etc., befreit und in eine wässrige NMMO-Lösung (N-Methylmorpholin-N-oxid) eingebracht. Der DP der verwendeten Cellulose liegt zwischen 500-800 und wird sonst bei Bedarf hydrolytisch oder oxidativ angepasst (Perepelkin, 2007). NMMO besteht aus einem Morpholin-Ring, an dessen Stickstoff ein Sauerstoff sowie eine Methylgruppe gebunden sind. Nach Rosenau et al. (2001) ist der Sauerstoff am heterocyclischen Stickstoff stark polar und der Grund, wieso NMMO die Cellulose zu lösen vermag. Der Sauerstoff kann bis zu zwei H-Brückenbindungen mit verschiedenen Molekülen bilden, bevorzugt mit Wasser, weshalb Wasser und Cellulose hier in Konkurrenz stehen. In den meisten industriellen Lyocell-Verfahren wird am Anfang etwas mehr Wasser der Dispersion hinzugefügt (ca. 30 Massen-%), um eine gute Durchmischung zu gewährleisten, dies wird nachher abgedampft, bis man eine hochviskose Spinnlösung mit ca. 10 Massen-% Wasser erhält (Rosenau et al., 2001). Die inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen der Cellulose werden hier gebrochen bzw. mit NMMO neu gebildet, die Cellulose stark gequollen und anschließend gelöst. Die Spinnlösung wird nun durch Filtration von groben Störpartikeln gereinigt und nach dem Trocken-Düsen-Nassspinnverfahren zu Fasern versponnen. Hierbei wird die Spinnlösung senkrecht durch eine Spinnöse gedrückt, passiert eine kurze Strecke an der Luft, dem sogenannten Luftspalt, und tritt anschließend in ein wässriges Fällbad ein. Hier löst sich das NMMO im Fällbad und die Lyocellfasern fallen aus. Dieser Schritt des Spinnens ist für die Eigenschaften der Lyocellfasern verantwortlich. Durch Variation der Luftspallänge, der Temperatur des Fällbades und der Geschwindigkeit mit der die Spinnlösung durch die Spinnöse gedrückt wird, können Eigenschaften wie Kristallinität, Kristallorientierung und damit auch die Faserfestigkeit beeinflussen. Wasser sowie das gelöste NMMO werden in diesem Prozess filtriert, gereinigt und wiederverwendet, die Rückgewinnung von NMMO liegt bei über 99 % (Rosenau et al., 2001). Abschließend werden die Lyocellfasern gewaschen, um verbliebenes NMMO zu entfernen, und veredelt, darunter fallen Prozesse wie Trocknen, Bleichen und Färben.

2.2.3. Viskosefasern

Viskosefasern werden wie Lyocellfasern aus Cellulose unterschiedlicher Holzquellen hergestellt, der Herstellungsprozess ist aber im Vergleich zum Lyocell-Verfahren aufwendiger, da er eine größere Anzahl an Produktionsschritten beinhaltet und auch mehr Chemikalien zur Herstellung benötigt. In Abbildung 4 ist ein Vergleich der Prozesse nach dem Viskose- und nach dem Lyocell-Verfahren zu sehen. Die Viskosefasern erhalten durch diesen Herstellungsprozess einen geringeren DP und geringere Kristallinität als die Lyocellfasern und dadurch ihre charakteristischen Eigenschaften. Wilkes (2001) gibt eine detaillierte Abhandlung zum Viskoseprozess, welche im nächsten Absatz kurz wiedergegeben wird.

Der verwendete Zellstoff wird zuerst zerkleinert, von im weiteren Prozess störenden Stoffen wie Wachsen, Lignin etc. befreit und zur leichteren Handhabung zu Platten gepresst. Diese werden bei 45 - 55 °C in ca. 20%-iger Natronlauge gequollen, wodurch die sogenannte Alkalicellulose entsteht, das Natriumsalz der Cellulose. Die Parameter werden so gewählt, dass zum einen eine gute Quellung gewährleistet ist und zum anderen Polyosen sowie kurzkettige Celluloseketten gelöst werden, um dann mit überschüssiger Natronlauge ausgepresst zu werden. Durch eine anschließende Vorreife wird die Alkalicellulose oxidiert um den DP von ca. 800 auf ca. 300 (Wendler et al., 2012) zu reduzieren. Nach der Aktivierung durch NaOH und dem Einstellen des DP wird durch Zuführen von Schwefelkohlenstoff (CS₂) Cellulose-Xanthogenat hergestellt, indem der CS₂ sich nun an die von der NaOH zuvor deprotonierten Hydroxygruppen der Cellulose bindet. Dies ist der große Unterschied zwischen dem Viskose- und dem Lyocell-Verfahren. Während im Lyocell-Verfahren das Lösen der Cellulose rein durch physikalische Vorgänge passiert, wird die Cellulose im Viskose-Verfahren chemisch umgesetzt bzw. derivatisiert, um dann bei ca. 10 °C in verdünnter NaOH gelöst zu werden, wodurch eine hochviskose, orangefarbene Lösung entsteht. Die Spinnlösung wird entlüftet, einer Nachreife unter Vakuum unterzogen, um eine gleichmäßige Verteilung des Cellulose-Xanthogenats zu gewährleisten, und filtriert, um Störpartikel, wie zum Beispiel nicht gelöste Cellulose, zu entfernen. Nun wird die Spinnlösung durch eine feine Spinndüse in ein Fällbad gepumpt, welches eine Lösung aus verdünnter Schwefelsäure, Natrium- und Zinksulfat (und ggf. weiteren Salzen) enthält. In diesem Nassspinnverfahren spalten sich die CS₂-Gruppen ab und die Hydroxygruppen der Cellulose bilden sich wieder aus, dieser Prozess wird auch Aussalzen genannt. Die nun ausgefällten Viskosefasern werden in weiterer Folge gewaschen, gebleicht und veredelt.

Die Herstellung von Viskosefasern begann Ende des 19. Jahrhunderts (Wilkes, 2001) und wurde seitdem oft modifiziert. Eine spezielle Variante dieser Faser ist die Modalfaser. Hierfür werden, neben einer Anpassung der Prozessparameter, Eingangsmaterialien mit höherer Zellstoffqualität verwendet, wodurch die Modalfaser in einigen Aspekten, wie beispielsweise hinsichtlich ihrer Dimensionsstabilität und Waschbeständigkeit, bessere Eigenschaften als die Viskosefaser aufweist (Krässig et al., 2004; Shen et al., 2010).

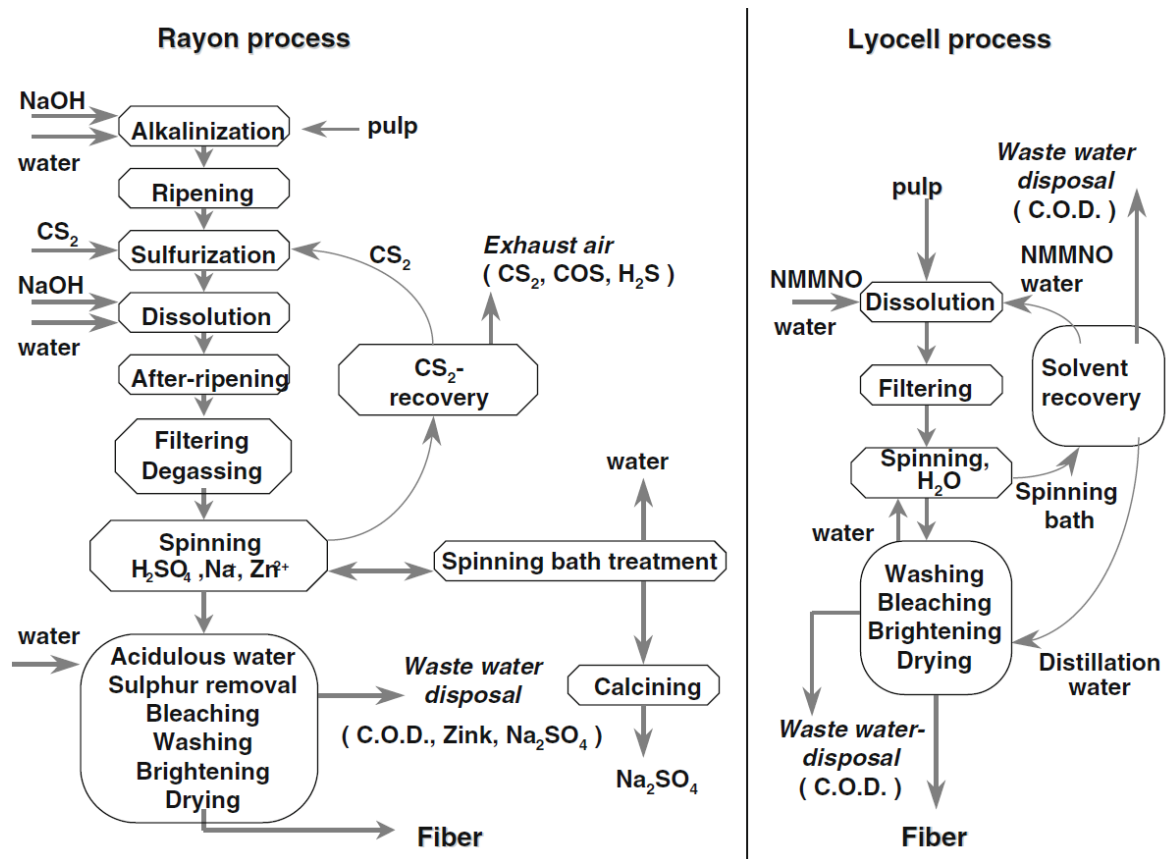


Abbildung 4: Vergleich der Prozesse nach dem Viskose-Verfahren (links) und dem Lyocell-Verfahren (rechts); „Processes of cellulose regeneration: left derivatisation (viscose/rayon) and right direct dissolution (Lyocell)“ (Wendler et al., 2012)

2.3. Charakterisierung von Man-Made-Fasern aus synthetischen Polymeren

2.3.1. PET-Fasern

Kunstfasern bzw. Man-Made-Fasern aus synthetischen Polymeren spielen eine wichtige Rolle in der Textilindustrie. 2020 waren von den insgesamt 101,4 Mio Tonnen produzierten Fasern 69,3 Mio Tonnen synthetische, nicht cellulosische Fasern, von denen wiederum 57,4 Mio Tonnen (83 %) reine Polyesterfasern waren (CIRFS, 2021). Der restliche Anteil setzt sich zusammen aus Polyamid- (8%), Polyacryl- (2%), Polyolefin- (5%), Polyurethanfasern und einen geringen Anteil von Fasertypen aus anderen Materialien (2%) (Deopura & Padaki, 2015; CIRFS, 2021). Da die für die Textilherstellung verwendeten Polyesterfasern hauptsächlich Polyethylenterephthalatfasern (PET-Fasern) sind, werden diese beiden Begriffe in der Textilindustrie synonym verwendet.

Polyester werden durch eine Polykondensationsreaktion einer Säure mit zwei funktionellen Säuregruppen und einem Alkohol in Gegenwart eines Katalysators hergestellt (Sinha, 2008). Im Falle von PET sind diese Monomere eine Carbonsäure, entweder Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat, und Ethylenglykol, ein Dialkohol. Alle

Komponenten werden bisher aus Erdöl gewonnen und müssen in hoher Reinheit vorliegen, da das fertige Polymer nur mehr sehr schwer zu reinigen ist (Sinha, 2008). Bei der Reaktion der beiden eingesetzten Monomere entsteht zuerst das Präpolymer, Bis(hydroxyethyl)terephthalat, welches durch Aufheizen auf 280 °C und Abdestillieren des Nebenprodukts, je nach eingesetzter Carbonsäure Wasser oder Methanol, sowie des überschüssigen Ethylenglykols, zu PET polymerisiert (Welle, 2011). Die Polymerschmelze wird anschließend zu Pellets extrudiert (Welle, 2011), welche dann durch Schmelzspinnverfahren zu PET-Fasern weiterverarbeitet werden können. Dieser Schritt (Pellet als Zwischenprodukt) kann auch entfallen (Jaffe, 2020b). Die wieder aufgeschmolzenen Pellets bzw. die schon vorhandene Schmelze werden über eine Verteilung zu den Spindüsen einer Spinnmaschine geleitet, die mit einer großen Anzahl einzelner Löcher versehen sind, für die Jaffe (2020a) beispielsweise Durchmesser zwischen 180 und 400 µm angibt. Aus diesen Einzellöchern können dann Filamente etwa im Bereich eines Zehntels dieser Durchmesser-Größenordnung nach Verstrecken und Erstarren abgezogen werden.

Aufgrund der einfachen und billigen Herstellung und der guten mechanischen und chemischen Eigenschaften werden synthetische Polymere in vielen Bereichen der heutigen Gesellschaft verwendet. Polyesterfasern weisen eine gute Belastbarkeit auf, sind resistent gegen Abnutzung und haben im Gegensatz zu Cellulosefasern eine geringe Wasseraufnahmefähigkeit (Crow, 2021). Des Weiteren sind sie praktisch zu verarbeiten, lassen sich gut mit Naturfasern und cellulosischen Man-Made-Fasern kombinieren und die reinen Polyesterfasern sind gut recycelbar (Jaffe, 2020b). Da die wachsende Menge anfallenden Kunststoffabfalls entsorgungstechnisch ein Problem darstellt, erlangt das Kunststoffrecycling eine immer größere Bedeutung. Sinha (2008) fasste verschiedene Methoden zur Wiederverwendung von PET zusammen, wobei am häufigsten die Glykolyse, Methanolyse und Hydrolyse verwendet werden. Die Hydrolyse kann sauer, basisch oder neutral durchgeführt werden und kann als einzige der genannten Methoden wieder zu den eingesetzten Monomeren führen, abgesehen von möglichen Nebenprodukten, die möglicherweise während dem Prozess entstehen. Nach entsprechender Rückgewinnung und Aufbereitung können diese dann wieder in den Produktionsprozess rückgeführt werden.

2.4. Cellulose im System NaOH-Wasser

Die Untersuchung des Systems Cellulose-NaOH-Wasser begann schon Anfang des 19. Jahrhunderts mit der Verwendung der Merzerisation, der Veredlung von Baumwolle mit Natronlauge. Einen Überblick über dieses System geben sowohl Budtova & Navard (2016) als auch Lang (1986), auf die in den folgenden Absätzen eingegangen wird, mit Fokus auf dem Quell- und Lösungsverhalten der Cellulose in verdünnter Natronlauge.

Als erstes sollte das System NaOH-Wasser genauer beschrieben werden. Durch das Lösen von Natriumhydroxid in Wasser entstehen freie, positiv geladene Natriumionen und negativ geladene Hydroxidionen, um die sich Wassermoleküle, in Form einer Hydrathülle, anlagern. Abhängig von der Konzentration des gelösten Natriumhydroxids bilden sich Hydrathüllen mit unterschiedlich vielen Wassermolekülen aus. Abbildung 5 zeigt das von Cohen-Adad et al. in 1960 erstellte NaOH-Wasser-Phasendiagramm mit Liquiduslinie und kristallinen Hydraten bei bestimmten NaOH-Konzentrationen wie Budtova & Navard (2016) darlegen. Man sieht, dass sich bei steigender NaOH-Konzentration immer weniger Wassermoleküle an die Natrium- bzw. Hydroxidionen assoziieren. Oberhalb der Liquiduslinie können sich Hydrathüllen mit unterschiedlich vielen Wassermolekülen ausbilden. Durch Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Natriumion bzw. dem Hydroxidion und den Wassermolekülen bildet sich eine innere Hydrathülle aus, welche durch H-Brückenbindungen mit weiteren Wassermolekülen interagiert, die wiederum die äußere Hydrathülle bilden. Nach Yamashiki et al. (1988) scheint die Anzahl der Hydratmoleküle, welche die innere Hülle um ein Natriumion bilden, nicht temperaturabhängig zu sein. Für eine Temperaturabhängigkeit der Hydratmoleküle der äußeren Hülle konnte keine Aussage postuliert werden. Neben der Ionenspezies ist die Anzahl der Moleküle in den Hydrathüllen aber ausschlaggebend für die Größe des Hydrates (Budtova & Navard, 2016).

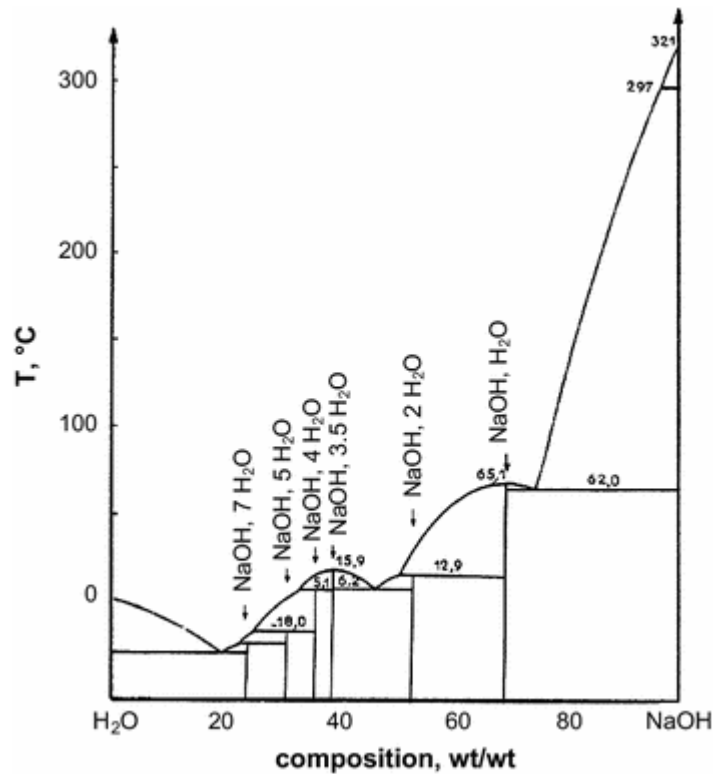


Abbildung 5: System NaOH-Wasser mit kristallinen Hydraten bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen; „Binary phase diagram of NaOH and water. Adapted from Cohen-Adad et al. (1960)“ (Budtova & Navard, 2016)

Für die Quellung von Cellulose in verdünnter Natronlauge fasste Lang (1986) zwei Teileffekte zusammen, wobei der erste Effekt nur bei Verwendung von bis zu 19%-iger Natronlauge auftritt.

Quellung beschreibt das Aufbrechen der intermolekularen, bei höheren NaOH-Konzentrationen auch das Aufbrechen der intramolekularen, H-Brückenbindungen der Celluloseketten durch Bildung neuer H-Brückenbindungen mit anderen Molekülen, vor allem mit Wassermolekülen und die Einlagerung anderer Moleküle. Durch Zugabe von Natriumhydroxid zu Wasser und die damit verbundene Hydratbildung wird die natürliche Wasserstruktur gebrochen und es bilden sich freie, sogenannte monomolekulare, Wassermoleküle. Diese entstehen bei einer Natronlaugekonzentration von bis zu 19 %, jedoch sollte die Konzentration nicht zu niedrig sein, damit eine Clusterbildung des Wassers verhindert werden kann. Die freien Wassermoleküle brechen die intermolekularen H-Brückenbindung auf und legen die Hydroxygruppen der Cellulose frei. Im zweiten Teilschritt können die Natrium- bzw. Hydroxidionen nun diese Hydroxygruppen in ihre Hydrathülle einbauen, wodurch weiteres monomolekulares Wasser, diesmal aus der Hydrathülle, freigesetzt wird, das wiederum weitere H-Brückenbindungen aufbrechen kann. Bei zu hoher Natronlaugekonzentration gibt es zu wenig, bis gar kein monomolekulares Wasser und dieses kann nur durch die Freisetzung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle, bei der Umsetzung mit den Hydroxygruppen der Cellulose, gebildet

werden. Je weniger Wassermoleküle sich jedoch in der Hydrathülle befinden, desto unwahrscheinlicher wird ein Wassermolekül die Hydrathülle als monomolekulares Wasser verlassen, weshalb die Einlagerung von Natronlauge in die Cellulose, bei steigender NaOH-Konzentration, immer langsamer verläuft bzw. stagniert.

Ein weiterer Effekt, welcher während der Quellung der Cellulose auftritt, ist die Reduktion der Kristallinität und des DP_n des Polymers. Ab einer NaOH-Konzentration von über 12 % setzt der Vorgang der Merzerisierung ein, welcher die Umwandlung der Cellulose I in Cellulose II beschreibt und eine Reduktion in der Kristallinität hervorruft (Stana-Kleinschek, 1999). Eine Abnahme des DP_n bei Behandlung mit NaOH wurde ebenfalls festgestellt, aber nur bei relativ geringen DP_n (Bali et al., 2014; Wang, 2008). Bali et al. (2014) zeigten auch, dass der DP mit steigender Behandlungsdauer stärker abnimmt.

Nachdem die Cellulose erfolgreich aufgequollen wurde, kann diese nun auch gelöst werden. Davidson (1934) war einer der ersten, der sich mit der Lösung von Cellulose befasste und er schrieb, dass, um Cellulose in Lösung bringen zu können, erst die kohäsiven Kräfte durch Quellung überwunden werden müssten. Außerdem beschrieb er optimale Lösungsbedingungen der Cellulose rund um 10-%-iger NaOH und -5 °C, außerhalb dieser Bedingungen schien die Löslichkeit der Cellulose stark abzufallen. Sobue et al. (1939) führten diese Untersuchungen zum System NaOH-Wasser-Cellulose weiter aus und erstellten ein Phasendiagramm dieser drei Komponenten, welches in Abbildung 6 zu sehen ist. Eingezeichnet zwischen ca. 6 bis 10-%-iger NaOH und -10 bis +5 °C ist der optimale Bereich zum Lösen von Cellulose, gekennzeichnet mit „Q“ für „Quellung“.

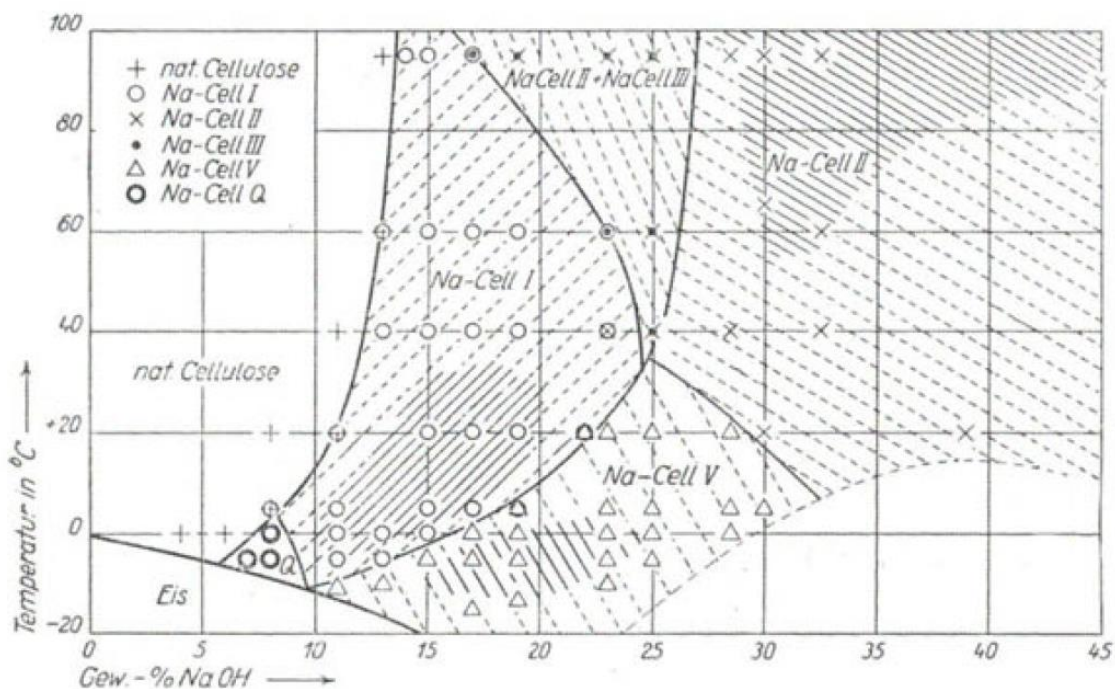


Abbildung 6: Optimale Bedingungen zum Lösen von Cellulose im mit Q gekennzeichneten Bereich; „Bildungsbereich der verschiedenen Natroncellulosen in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration und Temperatur.“ (Sobue et al., 1939)

2.5. Enzymatische Hydrolyse

Als Hydrolyse bezeichnet man die Spaltung einer chemischen Bindung durch eine Reaktion mit einem Wassermolekül. Meist benötigt der Vorgang der Hydrolyse einen Katalysator, dieser kann im einfachsten Fall ein Proton einer Säure sein. An die neu entstandenen Bindungsstellen bindet sich jeweils ein vom Wassermolekül stammendes Proton und ein Hydroxidion. Im Falle eines Polymers würde sich dieser Vorgang, falls nicht anderwärtig unterbrochen, solange wiederholen, bis das komplette Polymer in seine Monomereinheiten zersetzt vorliegt.

Die enzymatische Hydrolyse bezeichnet den Vorgang der Hydrolyse, wenn Enzyme als Katalysatoren verwendet werden. Enzyme sind meistens Proteine, also Makromoleküle, welche aus Aminosäuren aufgebaut sind und in der Natur zum Katalysieren unterschiedlicher Prozesse produziert werden. Für den Abbau von cellulosischem Material produzieren eine Vielzahl von Bakterien, Pilzen und Mikroorganismen verschiedene Enzyme, um Cellulose synergistisch in Mono- bzw. Disaccharide zu zersetzen, diese Enzyme werden Cellulasen genannt (Bayer et al., 1998). Je nach Organismus setzt sich diese Cellulasemischung aus unterschiedlichen Enzymen zusammen, so können diese auch entweder als „freie“ Cellulasen vorliegen (De & Luque, 2015) oder sich zu einem Cellulase-Aggregat zusammenschließen, welches Cellulosom genannt wird (Chow & Wu, 2017). Um die Enzymreaktionen zu verbessern, können Oxygenasen und Oxireduktasen, wie die Polysaccharid-Monooxygenase und die Cellobiose-Dehydrogenase, der Cellulasemischung beigefügt werden (Dimarogona et al., 2012).

Die Gruppe der Cellulasen beinhaltet Enzyme, welche der Klasse der Hydrolasen zugeordnet sind und die glykosidische 1-4-Bindung hydrolytisch spalten können (Bayer et al., 1998). Diese Enzyme können des Weiteren grob in drei Gruppen unterteilt werden, die Endo-1,4- β -D-glucanasen, Exoglucanasen/exo-cellobiohydrolasen und β -Glucosidasen (Singhania et al., 2017). Quiroz-Castañeda & Folch-Mallo (2013) beschrieben ausführlich die Mechanismen dieser Enzyme, diese sollen im nächsten Absatz kurz wiedergegeben werden.

Die Depolymerisation der Cellulose wird initiiert durch die Endoglucanasen (EG). Diese katalysieren hydrolytische Spaltungen an Stellen in den amorphen Bereichen der Cellulose, an die sie zufällig koordinieren. Dadurch verringert sich der DP, die Kristallinität der neuen Polymerketten steigt, da die kristallinen Bereiche hier nicht angegriffen werden, und es entstehen neue reduzierende und nicht reduzierende Enden, welche als neue Ausgangspunkte für die Hydrolyse durch die Exoglucanasen dienen. Die Exoglucanasen bzw. Cellobiohydrolasen (CBH) katalysieren die Hydrolyse der Polymerkettenenden, indem Cellobiose abgespalten wird. Ein weiterer Unterschied zu den EG ist, dass sie auch in der Lage sind, die Hydrolyse der kristallinen Bereiche der Cellulose zu katalysieren. Demnach tragen Exoglucanasen zu einer Verringerung der Kristallinität bei. Insgesamt bleibt die Kristallinität der Cellulose während der Hydrolyse weitestgehend unverändert (Hall et al., 2010). Hierbei wird unterschieden zwischen den Cellobiohydrolasen I und II, welche jeweils nur die reduzierenden bzw. nicht reduzierenden Enden der Polymerkette

angreifen. Im Gemisch der Cellulasen machen diese zwischen 40 und 70 % aller Enzyme aus. Zuletzt katalysieren die β -Glucosidasen (β -G) die Hydrolyse der durch die CBH entstandenen Cellobiose, sowie diverser, durch die EG entstandener, Oligosaccharide zu Glucose. Einen groben Überblick über die einzelnen Reaktionsmechanismen gibt Abbildung 7. Wichtige Faktoren für eine vollständige Hydrolyse der Cellulose sind sowohl die Zusammensetzung der soeben genannten Cellulasen, welche je nach Substrat variiert, sowie die enzymespezifischen Reaktionsbedingungen. EG, CBH und β -G besitzen ihre optimalen Reaktionsbedingungen zwischen pH 4-5 und zwischen 50 und 60 °C.

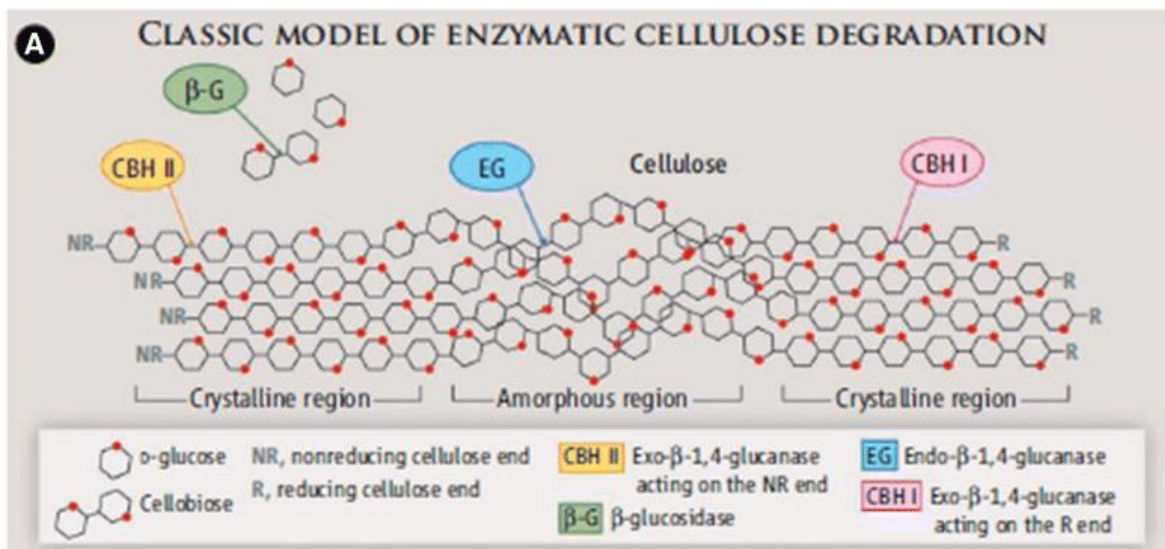


Abbildung 7: Überblick der einzelnen Reaktionsmechanismen der enzymatischen Hydrolyse der Cellulose vermittelt durch verschiedene Cellulasen; „How plant polysaccharides are broken down.“ (Berlin, 2013)

Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Schnelligkeit und Vollständigkeit der enzymatischen Hydrolyse hat die Kristallinität der Cellulose. Hall et al. (2010) zeigten, dass die Anfangsgeschwindigkeit der enzymatischen Hydrolyse mit steigender Kristallinität linear abnimmt. Aufgrund ihrer Struktur und Kompaktheit sind die kristallinen Bereiche der Cellulose weniger bzw. schwerer zugänglich als die amorphen Bereiche. Des Weiteren beeinflusst auch die Modifikation der Cellulose die Vollständigkeit der enzymatischen Hydrolyse. Wade et al. (2010) beschäftigten sich mit der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose I, Cellulose II und Cellulosehydrat und zeigten, dass nach derselben Behandlungsdauer ca. 20 % mehr Cellulose II von Cellulasen hydrolysiert wurde als Cellulose I. Sie begründeten es damit, dass die parallel angeordneten Polymerketten der Cellulose I stärkere hydrophobe Interaktionen, wie Van-der-Waals-Kräfte, aufweisen als die antiparallel angeordneten Cellulose-II-Ketten. Bedingt durch diese hydrophoben Wechselwirkungen ist eine Umwandlung der Cellulose I zu Cellulose II förderlich für die durch Cellulasen katalysierte Hydrolyse. Wade et al. (2010) zeigte auch, dass das Cellulosehydrat schon nach der Hälfte der Behandlungsdauer vollständig hydrolysiert war. Dies führten sie zurück auf die durch die Wassermoleküle aufgequollene Struktur der Cellulosepolymere und die größere Oberfläche. Insgesamt kann daraus abgeleitet werden, dass eine alkalische Vorbehandlung der Cellulose, welche diese merzerisiert und ohne sie komplett austrocknen zu lassen, der enzymatischen Hydrolyse durch Cellulasen sehr förderlich ist.

3. Versuchsdurchführung

Im ersten Teil der praktischen Arbeit wurde getestet, ob Cellulose, allein durch Einwirkenlassen in verdünnter Natronlauge, stark gequollen oder in Lösung gebracht werden kann. Verwendet wurde eine, auf ca. 1 °C gekühlte, 7,8%-ige Natronlauge. Ausgangsgrundlage für diese verwendeten Bedingungen war das NaOH-Wasser-Cellulose Phasendiagramm von Sobue et al. (1939), welches in Abbildung 6 zu sehen ist. Damit lagen diese Versuche aus der Sicht der Phasen des Stoffsystems im Bereich „Q“, welcher die optimalen Lösungsbedingungen für Cellulose darstellt und diese Bedingungen konnten auch leicht im Labor realisiert werden. Weiterführend wurde versucht diese gequollene oder gelöste Cellulose, durch Auswaschen, Ansäuern und/oder Zentrifugation, wieder in ihre ursprüngliche Form zurückzuführen. Während des Prozesses war eine Reduktion des DP bis zu einem bestimmten Grad zu erwarten. Aufgrund des initial vergleichsweise hohen Polymerisationsgrades der Baumwollfasern war für diese kaum eine dem gesamten Behandlungsprozess hinderliche Wirkung zu erwarten, während dies für Lyocell- und Viskosefasern jedoch durchaus nicht als unwahrscheinlich anzunehmen war. Diese besitzen nämlich, wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, einen viel geringeren Polymerisationsgrad als die Baumwollfasern.

Getestet wurde sowohl an reinen Baumwoll-, Lyocell- und Viskosefasern, als auch an Cellulose-PET-Mischgeweben.

Der zweite Teil der praktischen Arbeit befasste sich mit der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose zu Glucose mittels einer speziellen Mischung mehrerer Enzymdispersionen. Die Proben wurden hierbei in Natronlauge, bei unterschiedlichen Natronlaugekonzentrationen und Temperaturen, vorbehandelt, um zu testen, welchen Einfluss diese Vorbehandlung auf eine anschließende Hydrolyse hat. Wie sich später herausstellte, konnten durch Anpassung der Versuchsparameter die PET-Fasern ebenfalls hydrolysiert werden. Dies geschah auch in Abwesenheit der gemischten Enzymdispersionen.

Getestet wurde nur an einem Mischgewebe-Typ mit einer Zusammensetzung von 60 % Baumwolle und 40 % PET. Dies ist damit begründet, dass, wie in der untenstehenden Versuchsdurchführung näher beschrieben, die Baumwollfasern, im Gegensatz zu den Lyocell- und Viskosefasern, nicht ausreichend aktiviert werden konnten und sie sich nicht vollständig hydrolysieren ließen. Die Parameter, die bei den Baumwollfasern also einen positiven Effekt in dieser Hinsicht zeigen, sollten auch bei den Lyocell- und Viskosefasern einen gleichen, wenn nicht besseren, Effekt erzielen.

3.1. Erster Teil, Cellulose-Rückgewinnung

3.1.1. Cellulose-Rückgewinnung aus Reinfasern und Mischgeweben

Die Versuche wurden mit folgenden Materialien durchgeführt:

- Reine Baumwollfaser (**CO**)
- Reine Lyocellfaser (**CLY**)
- Reine Viskosefaser (**CV**)
- Salesianer, zerkleinert (**Sal. klein**, PET-CO-Mischgewebe)
- Salesianer (**Sal.**, PET-CO-Mischgewebe)
- Modal (**CMD**; PET-Modal -Mischgewebe)

Für jede Probe wurden ca. 5 g des jeweiligen Materials verwendet, bei den Mischgeweben entspricht das einem Stück mit den ungefähren Maßen 15 cm mal 20 cm. 10 kg 7,8%-iger Natronlauge wurden vorbereitet und im Kühlschrank auf 1 °C (± 3 °C) temperiert.

Von jedem Material wurden sechs Proben vorbereitet, gewogen und in verschließbare Kunststoffgefäße, mit einem Fassungsvermögen von 500 mL, gegeben. Es wurden jedem Gefäß 300 mL der gekühlten Natronlauge beigefügt. Da die meisten Gewebe an der Oberfläche schwammen, wurden diese mit einer Kunststoffpinzette in die Lösung gedrückt und somit im unteren Drittel des Gefäßes fixiert. Anschließend wurden die Probengefäße im Kühlschrank auf 1 °C (± 3 °C) gekühlt und unterschiedlich lang in der Natronlauge behandelt. Von jedem Material wurde jeweils eine Probe für ½, 1, 2, 3, 4, und 24 Stunden im Kühlschrank quellen gelassen.

Die Proben wurden nach ihrer jeweiligen Behandlungsdauer aus dem Kühlschrank genommen und über einem Analysensieb, mit einer Maschenweite von 32 μm , von der Natronlauge getrennt. Die Proben mit Baumwollfasern sahen unverändert aus und waren noch sehr kompakt. Wie sich später in der Massenbilanz zeigte, wurde auch keine Cellulose aus den Fasern bzw. den Geweben herausgelöst. Sie wurden zweimal in ungefähr 200 mL Wasser gewaschen und anschließend im Sieb mit ungefähr 1,5 L Wasser gespült. Die Proben mit Lyocell- und Viskosefasern waren stark gequollen und hatten eine gelartige Konsistenz, sie wurden daher nur im Sieb mit ca. 2 L Wasser gespült. Da es während des Waschvorgang, durch die von der Natronlauge gelöste Cellulose, zu einer Verstopfung der Siebmaschen kam, wurde für diese Proben ein Gummischaber verwendet, um das Waschwasser vorsichtig durch das Sieb zu drücken. Durch das Waschen mit Wasser wurde die Natronlauge aus der gequollenen Cellulose verdrängt, wodurch sie wieder in eine feste Form regeneriert wurde. Dies funktionierte jedoch nur bei den Lyocellfasern. Die Viskoseproben blieben trotz mehrmaligem Waschen mit Wasser bei ihrer gelartigen Konsistenz. Alle Proben wurden für ein bis zwei Tage an der Luft getrocknet und im trockenen Zustand abgewogen. Die überstehende Probendispersion (die Natronlauge, in

der die Probe gequollen wurde) wurde mit Wasser verdünnt und die gelöste Cellulose flockte sichtlich wieder aus.

Parallel wurde getestet, ob die Kühlung der Proben auf ca. 1 °C eine Auswirkung auf die Quellung hat. Dafür wurde eine Lyocellprobe für eine Stunde bei Raumtemperatur in 7,8-%-iger Natronlauge behandelt. Die Fasern quollen wie bei den anderen Proben sofort auf, nach der Trocknung konnte aber kein Massenverlust festgestellt werden (siehe Tabelle 2 in Kapitel 4.1.1). Die wärmere Natronlauge scheint die Cellulosefasern gleich stark aufquellen zu lassen wie die gekühlte Natronlauge, löst jedoch die Cellulose nicht.

Ebenfalls getestet wurde, ob das Rühren der gekühlten Probe eine Auswirkung auf die Quellung bzw. Lösung der Cellulose hat. Dafür wurde eine Lyocellprobe mit 500 mL gekühlter Natronlauge in eine Kristallisierschale gegeben und in einer Kühlbox auf ca. 3 °C gekühlt. Da die Schale im Kühlbad an die Oberfläche auftrieb, wurde sie mit einer Stativklemme beschwert (Abbildung 8). Ein Kreuzbalkenrührorgan mit 4 Rührblättern wurde in die Probenlösung getaucht und über eine Rührwelle mit dem Rührmotor verbunden. Die Probe quoll wie gewohnt in der Natronlauge, sie begann jedoch, aus der Lösung hinaus, sich an der Rührwelle empor zu winden. Dieses Verhalten kann beschrieben werden durch den Weissenberg-Effekt. Die Rührfrequenz wurde daher auf 10 Umdrehungen pro Minute gedrosselt. Nach drei Stunden wurde die Probe aus der Dispersion genommen und vorsichtig von der Rührwelle abgezogen. Die Probe wurde wie oben beschrieben gewaschen und getrocknet. Optisch und durch die Massenbestimmung konnte kein Unterschied zur nicht gerührten Probe festgestellt werden.



Abbildung 8: Aufbau der gekühlten Rührvorrichtung

3.1.2. *Behandlung der reinen Baumwollfasern*

Wie schon oben beschrieben zeigte sich bei den Proben mit Baumwollfasern keine Veränderung durch die Behandlung mit Natronlauge. Um ausschließen zu können, dass die möglicherweise noch immer vorhandene Wachs- und Proteinschicht der Baumwolle einen

Einfluss auf die Behandlung hat, wurde versucht, diese über mehrere Methoden zu entfernen. Es wurden folgende Lösemittelsysteme dafür verwendet:

1. Wasser: Eine Baumwollprobe wurde für sechs Stunden in 250 mL Wasser gekocht.
2. Polysorbat 20: Es wurde dieses Tensid verwendet, da Lösungen hiervon gute Benetzbarkeit aufweisen und es als Lösungsvermittler fungiert. Eine Probe wurde ebenfalls für sechs Stunden in 250 mL Wasser, welches mit 2 mL Polysorbat 20 versetzt wurde, gekocht.
3. Ethanol: Wie beschrieben bei Conrad et al. (1944) wurde die Baumwollfaserprobe über Nacht in 250 mL Ethanol stehen gelassen, am nächsten Tag für 6 Stunden im Soxhlet-Extraktor extrahiert und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Die Extraktion wurde noch einmal wiederholt.
4. Natronlauge: Wie bei Chen et al. (2014) beschrieben, wurde eine Baumwollprobe in 8%-iger Natronlauge über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag für 6 Stunden bei 80 °C behandelt.
5. Dichlormethan: Statt wie bei Conrad (1944) beschrieben wurde Dichlormethan anstelle von Chloroform verwendet, da es ebenfalls als Lösungsmittel in der organischen Chemie verwendet wird, jedoch eine geringere Toxizität aufweist. Die Baumwollprobe wurde für sieben Stunden in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert und über Nacht auf Raumtemperatur gekühlt.
6. Aceton/Toluol/NaOH: Nach Staudinger und Mohr (1941) wurden jeweils 100 mL Aceton, Toluol und Natronlauge (2%-ig) gemischt. Es wurde Toluol statt dem in der Literatur beschriebenen Benzol verwendet, da beide sehr ähnliche Eigenschaften besitzen, Toluol jedoch nicht die kanzerogenen Eigenschaften des Benzols hat.
Es wurde versucht die Baumwollprobe in einem Soxhlet-Extraktor, unter starkem Rühren des Zweiphasengemisches, zu extrahieren. Da dies aufgrund der zu unterschiedlichen Siedepunkte nicht funktionierte, wurde die Probe durch mehrmaliges Ausschütteln extrahiert.

Jede Probe wurde am darauffolgenden Tag für fünf Stunden mit der vorbereiteten, gekühlten Natronlauge behandelt, anschließend an der Luft getrocknet und gewogen. Nur die in Natronlauge behandelte Probe zeigte Ansätze einer gelartigen Konsistenz, sonst

konnte bei keiner Probe optisch ein Unterschied festgestellt werden. Die Massenbilanz zeigte ebenfalls keinen Unterschied zwischen den Baumwollproben.

3.1.3. Parametervariation bei der Rückgewinnung von Lyocellfasern

Da die Versuche die Baumwolle stärker quellen zu lassen keine Erfolge zeigten, wurde der Lyocellprobe mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Nachdem das Sieb bei der Trennung der Lyocellprobe und der Natronlauge immer verstopfte, wurden andere Methoden getestet, um die Fasern leichter und vollständiger zurückzuerhalten. Dafür wurde eine Lyocellprobe für eine Stunde in der gekühlten Natronlauge behandelt und anschließend auf vier 100-mL-Glasgefäße aufgeteilt und in einer Zentrifuge bei einer Beschleunigung von 1000 g zentrifugiert. Die ersten zwei Gefäße wurden für 10 Minuten zentrifugiert, die anderen beiden für 30 Minuten und die überstehenden Lösungen wurde danach jeweils abdekantiert. Die für 10 Minuten zentrifugierten Proben konnten durch Zugabe von Wasser wieder aufgeschlämmt werden und wurden abermals für 10 Minuten zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde sechsmal wiederholt, bis die überstehende Lösung nur mehr einen pH-Wert von 8-9 hatte. Die für 30 Minuten zentrifugierten Proben konnten durch Wasserzugabe nicht wieder aufgeschlämmt werden. Durch die längere Zentrifugationsdauer kompaktierten die Rückstände so stark, dass sie sich auch durch mechanische Einwirkung nicht wieder aufschlämmen ließen. Einer dieser kompakten Rückstände wurde so gut es ging mit Wasser gewaschen, während der andere zur weiteren Beobachtung im gequollenen Zustand gelassen wurde. Alle Rückstände wurden über Nacht an der Luft getrocknet und am nächsten Tag gewogen (Abbildung 9).

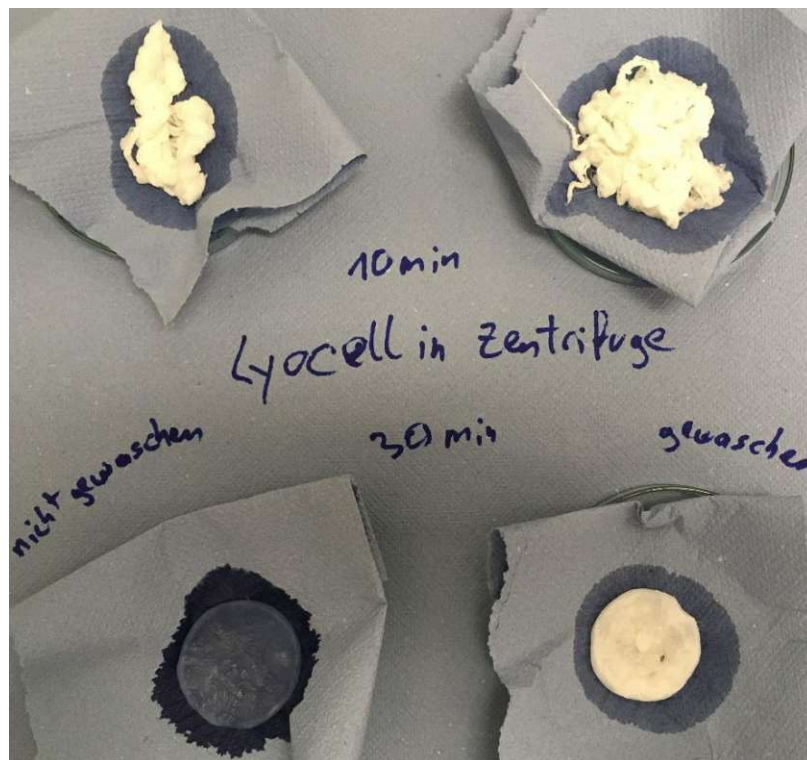


Abbildung 9: Rückgewonnene Lyocellfasern nach einstündiger Behandlung in NaOH und anschließender mehrmaliger Reinigung mit Wasser und Zentrifugation. Oben befinden sich die für 10 Minuten, unten die für 30 Minuten zentrifugierten Proben, wobei die Probe rechts unten neutral-gewaschen wurde, die Probe links unten nicht.

Die Zentrifugate der beiden für 10 Minuten zentrifugierten Proben nach dem ersten Mal Zentrifugieren wurden mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6-7 angesäuert, um in Lösung gegangene Cellulose auszufällen. Diese gefällte Cellulose wurde ebenfalls mittels Zentrifugieren getrennt und getrocknet. Jedoch wurde diese, auch nach mehrtägigem Trocknen an der Luft, nicht ganz wasserfrei (Abbildung 10).

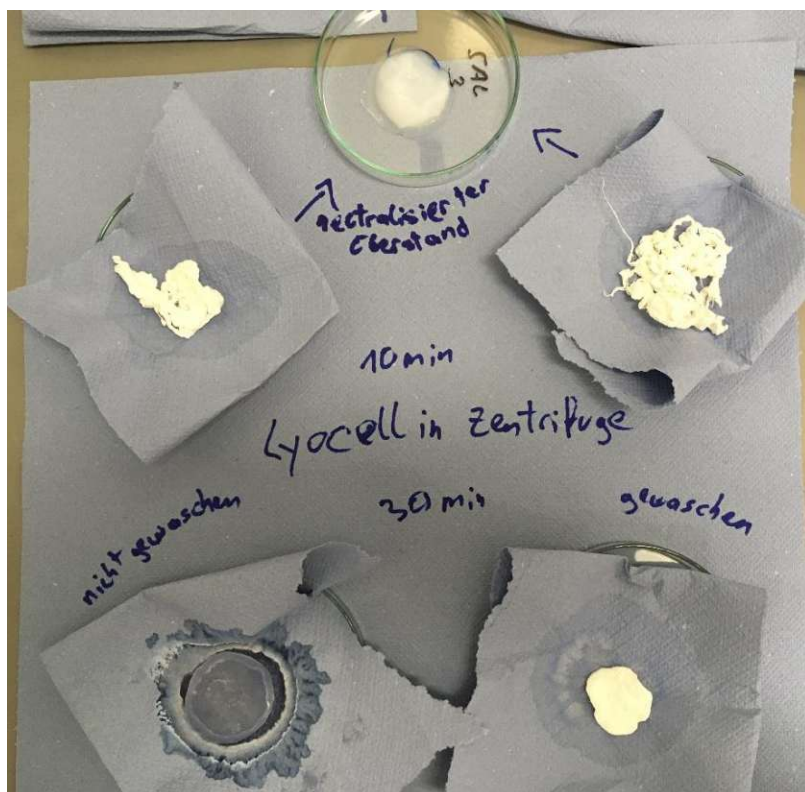


Abbildung 10: Rückgewonnene Lyocellfasern aus Abbildung 9 nach mehrtägigem Trocknen an der Luft. Oben befindet sich nun auch der Niederschlag der Zentrifugate der für 10 Minuten zentrifugierten Proben, nachdem diese mit Essigsäure neutralisiert wurden.

Dieser Versuch wurde zweimal wiederholt, jedoch wurde diesmal, anstatt die Proben mit Wasser neutral zu waschen, mit Zitronensäure angesäuert. Bei der ersten Wiederholung wurde die Dispersion auf vier Gefäße aufgeteilt, jedes Probenäquivalent unterschiedlich stark mit Zitronensäure angesäuert und anschließend für 10 Minuten zentrifugiert. Eines dieser Probeäquivalente wurde auf pH 7 gebracht, eines auf pH 8, die restlichen beiden blieben auf pH 14. Die Überstände wurden abdekantiert und die Sedimente trocknen gelassen. Es konnte festgestellt werden, dass die rückgewonnenen Fasern in den Sedimenten immer feiner wurden, je niedriger der pH-Wert sank.

Bei der zweiten Wiederholung hingegen wurde zuerst für 10 Minuten zentrifugiert, danach das Dekantat vom Sediment getrennt, beides separat auf einen pH-Wert von 7-8 angesäuert und trocknen gelassen.

3.1.4. Cellulose-Rückgewinnung aus Mischgestriken (T-Shirts)

Die Versuche wurden mit folgenden Gestriken (T-Shirts) durchgeführt:

- Baumwolle, 100 % CO
- Baumwolle-Viskose, 90/10 CO/CV
- Baumwolle-PET, 60/40 CO/PET
- Lyocell-recycelter PET, 36/64 CLY/rPET
- Viskose-PET, 35/65 CV/PET

Wie schon bei den oben beschriebenen Versuchen wurden für jeden Versuch 5 g Probe und 7,8%-ige Natronlauge vorbereitet.

Für das 100 % CO Gestrick wurden fünf Proben vorbereitet und in einer Schneidmühle zerkleinert. Diese wurden für ½, 1, 2, 3 und 4 Stunden im Kühlschrank bei ca. 1 °C behandelt. Von dem 90/10 CO/CV Material wurden drei unzerkleinerte Proben, für ½, 2 und 5 Stunden, und von dem 35/65 CV/PET Material eine unzerkleinerte Probe vorbereitet, welche für 5 Stunden behandelt wurde. Für die Gestricke 60/40 CO/PET und 36/64 CLY/PET wurden jeweils vier Proben vorbereitet und je zwei für 6 Stunden bzw. 24 Stunden behandelt, wobei jeweils eine Probe davor in einer Schneidmühle zerkleinert wurde (Abbildung 11). Nach ihrer jeweiligen Behandlungsdauer wurden die Proben aus dem Kühlschrank genommen und es wurde versucht gequollene Cellulose, falls vorhanden, aus dem Gewebe abzupressen. Für die zerkleinerten CO/PET und CLY/PET Proben wurde hierfür eine Kartoffelpresse verwendet, in die ein feines Gewebe gelegt wurde, damit der Feststoff nicht durch die Poren gedrückt werden konnte. Die 100 % CO Probe wurde in der Zentrifuge von der Natronlauge getrennt. Sowohl die Rückstände, als auch die abgetrennten Lösungen, wurden mit Zitronensäure auf einen pH-Wert von 6-7 angesäuert. Bei den Lösungen wurde überprüft, ob gelöste Cellulose ausfiel. Allein die CLY/PET Probe trübte sich etwas, es fielen aber keine Cellulose-Flocken aus. Die Feststofffraktionen wurden im Sieb mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die nicht zerkleinerten Gestricke wurden, so gut es möglich war, per Hand ausgepresst. Es war jedoch keine gequollene Cellulose abpressbar. Anschließend wurden sie mit Wasser gewaschen und trocknen gelassen. Die Überstände wurden ebenfalls mit Zitronensäure auf pH 6-7 gebracht, jedoch fiel auch hier keine Cellulose aus.



Abbildung 11: Vergleich 36/64 CLY/rPET nicht zerkleinert (links) und zerkleinert (rechts)

3.2. Zweiter Teil, Hydrolyse

Nachdem die Versuche zur Rückgewinnung der Cellulose abgeschlossen waren, sollte nun getestet werden, welchen Einfluss die Vorbehandlung der Materialien in Natronlauge auf eine nachfolgende enzymatische Hydrolyse hat. Verwendet wurde eine Enzymzubereitung aus kommerziell verfügbaren Enzymdispersionen des Unternehmens Novozymes, die, abhängig von den Versuchen, zu unterschiedlichen Massenanteilen gemischt wurden. Die verwendeten Enzymdispersionen sind wässrige Dispersionen aus einer Reihe von Enzymen aus der Gruppe der Cellulasen.

Für die Versuche wurden folgende Materialien verwendet:

- Gestrick aus 100 % Baumwolle
- CO/PET-Gestrick (60/40)
- CLY/rPET- Gestrick (36/64)
- Reine Lyocellfasern
- Viskose (FR)-Aramid-Mischgewebe (Intimmischung, 50/50)

Das Viskose-Aramid-Mischgewebe wurde als Referenzgewebe (Ipsmiller et al., 2019) eingesetzt, um die Enzymaktivität zu überprüfen. Für alle folgenden Versuche wurden immer 10 g des jeweiligen Probematerials vorbereitet, das entspricht ungefähr den Maßen an textilen Flächengebilde von 30 cm mal 20 cm.

Als erstes sollte getestet werden, welchen Einfluss die Vorbehandlung auf zerkleinerte und nicht zerkleinerte Proben hat, im Vergleich zu nicht vorbehandelten Proben. Dafür wurden jeweils eine Probe der CO/PET-, CLY/rPET- und 100 % CO-Gestricke in einer Schneidmühle zerkleinert. Des Weiteren wurden von jedem Material, außer vom Referenzgewebe, zwei nicht zerkleinerte Proben vorbereitet; jeweils eine Probe für einen Test mit Vorbehandlung und eine Probe für einen ohne Vorbehandlung. Als letztes wurde noch eine nicht zerkleinerte Probe des Referenzgewebes vorbereitet. Demnach wurden insgesamt zwölf Proben vorbereitet, vier ohne Vorbehandlung und acht mit Vorbehandlung, vier davon nicht zerkleinert, drei zerkleinert und das nicht zerkleinerte Referenzgewebe (siehe Tabelle 6). Die acht Proben wurden für 6 Stunden in 7,8%-iger Natronlauge und bei 1 °C im Kühlschrank vorbehandelt. Währenddessen wurde die Enzymmischung vorbereitet. Diese bestand zu 75 % aus der Enzymdispersion NS 59116 und zu 25 % aus der Enzymdispersion NS 59109. Ebenfalls vorbereitet wurden 6 Liter 0,1 M Zitronensäure, ausgehend vom Zitronensäuremonohydrat, und 50-%-ige Natronlauge, um damit später einen pH-Puffer für die Enzymmischung herzustellen. Für jede Probe wurde ein halber Liter 0,1 M Zitronensäure vorgelegt und mit 10 g der Enzymmischung versetzt. Nach den 6 Stunden wurden die Proben aus dem Kühlschrank genommen, mit Wasser gewaschen und in die vorbereiteten sauren Enzymdispersionen gegeben. Der pH-Wert wurde auf 4,8-5 eingestellt, die Dispersion in ein verschließbares Glasgefäß geleert und mit deionisiertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt. Es lag nun eine gepufferte Enzymdispersion vor, mit einem pH-Wert von ca. 4,9, einem Pufferstärkeäquivalent von 50 mmol/L Zitronensäure, in der die Probe ebenfalls vorgelegt war. Mit einem Glasstab wurden restliche Luftbläschen aus der Probe entfernt und die Gewebe und Fasern so gut es ging in die Dispersion getaucht, um eine homogene Hydrolyse durch die Enzyme zu gewährleisten. Die Deckel der Glasgefäße wurden locker aufgesetzt und so wurden die Proben für 24 Stunden in die Hydrolysekammer, welche auf 53 °C temperiert wurde, gegeben. Zwischen den Gefäßen wurde etwas Platz gelassen, damit die Temperierflüssigkeit gleichmäßig um alle Gefäße zirkulieren konnte, wie in Abbildung 12 ersichtlich ist. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben sind ein Temperaturbereich um 53 °C und ein pH-Wert von 4,8-5 die optimalen Bedingungen für die verwendeten Enzyme. Nach 16 Stunden wurde jede Probe einmal mit einem Glasstab etwas gerührt. Da nach 24 Stunden kein merklicher Abbau der Cellulose am Referenzgewebe feststellbar war, wurde die Versuchsdauer auf 90 Stunden erhöht. Danach wurden die Proben, sofern noch vorhanden, den Gefäßen entnommen, in ungefähr 500 mL Wasser gewaschen, anschließend mit Wasser gespült, an der Luft getrocknet und am übernächsten Tag gewogen.

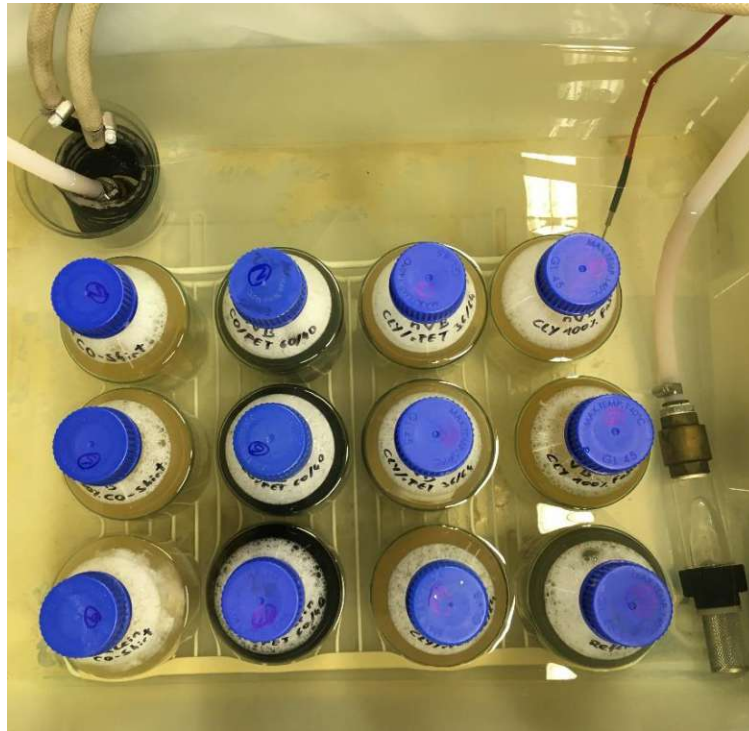


Abbildung 12: Glasgefäße mit den Proben und der sauren Enzymdispersion in der Hydrolysekammer

Nach 90 Stunden war die Cellulose des Referenzgewebes nun doch vollständig hydrolysiert, nach Ipsmiller et al. (2019) hätte dies, mit den für diesen Versuch verwendeten Enzymen, jedoch schon nach 24 Stunden der Fall sein sollen. Daraufhin wurde eine weitere Testreihe durchgeführt, bei der anstelle der Enzymdispersion NS 59109 eine ähnliche, frischere Enzymdispersion verwendet wurde, nämlich NS 59143. Hintergrund war, zu testen, ob andere Mischverhältnisse der Enzymdispersionen zu einem höheren Hydrolyse-Umsatz der Cellulose nach 24 Stunden führen. Als Testmaterial wurde für die nächsten Versuche das CO/PET-Gestrick (60/40) verwendet, da es nach den ersten Tests den geringsten Anteil an hydrolysiertes Cellulose aufwies (siehe Tabelle 6). Es wurden vier Proben vorbereitet, für 5 Stunden in 7,8%-iger Natronlauge bei 1 °C vorbehandelt und danach in die vorbereiteten, bei pH 4,8-5 gepufferten, Enzymdispersionen in 50-millimolare (mM) Zitronensäure-Lösung, gegeben. Die vier Enzymdispersionen hatten folgende Mischverhältnisse: 75/25, 50/50, 25/75 und 0/100 NS 59116/NS 59143. Nach 24-stündiger Hydrolyse bei 53 °C wurden die Proben mit Wasser gewaschen, zwei Tage an der Luft getrocknet und gewogen.

Wie man aus den Ergebnissen in Tabelle 7 entnehmen kann, hatte die neue Enzymdispersion einen positiven Effekt auf die Depolymerisation der Cellulose im Mischgestrick. Trotzdem konnte immer noch keine vollständige Hydrolyse der Cellulose aus dem Baumwollanteil erreicht werden.

3.2.1. Variation der Vorbehandlungsparameter

Um die Hydrolyse der Cellulose im CO/PET-Gestrick (60/40) zu steigern, sollte nun getestet werden, ob die Variation der Versuchsparameter der Vorbehandlung, in Hinsicht auf Temperatur und Natronlaugekonzentration, einen positiven Effekt auf diese hat. Für diesen Versuch wurden fünf Proben vorbereitet und bei den folgenden Bedingungen behandelt:

- 20%-ige Natronlauge bei -30 °C, 0 °C und 25 °C
- 40%-ige Natronlauge bei 16 °C und 53 °C

Für alle weiteren Hydrolysen wurden die Enzymdispersionen NS 59116/NS 59143 mit dem Mischverhältnis 75/25 verwendet, da bei diesem Verhältnis der größte Anteil an hydrolysiertes Cellulose verzeichnet werden konnte.

Ausgangslage für die verwendeten Bedingungen war das Diagramm von Cohen-Adad et al. aus Budtove & Navard (2016) (Abbildung 5). Es sollte jeweils ein Test möglichst nahe an der Liquiduskurve durchgeführt werden, 20%-ige Natronlauge und -30 °C wären sogar nahe des eutektischen Punktes. Die höheren Temperaturen wurden so gewählt, wie sie im Labor leicht zu realisieren waren. 0 °C konnten im Kühlschrank erreicht werden, 25 °C war die Raumtemperatur und 53 °C die Hydrolysetemperatur. Die Proben wurden für sechs Stunden bei ihren jeweiligen Umgebungsbedingungen auf Basis der Parametervariation vorbehandelt und dann bei 53 °C für 24 Stunden, wie oben beschrieben, hydrolysiert. Danach wurden die verbleibenden Gestrickreste gewaschen und an der Luft getrocknet. Das bei 53 °C in 40%-iger Natronlauge vorbehandelte Gestrick wurde während des Versuchs vollständig hydrolysiert, es konnte kein Gewebe rückgewonnen werden. Man konnte aber einen festen Rückstand im Probengefäß erkennen, welchen die anderen Proben nicht erzeugten (Abbildung 13). Die überstehende Lösung wurde daraufhin



Abbildung 13: Vergleich der Proben 40%-NaOH bei 16 °C (links) und 53 °C (rechts). Sediment bei der rechten Probe.

abdekantiert, das Sediment mit deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und die Suspension zentrifugiert. Dies wurde einmal wiederholt, das Sediment in 20 mL Isopropanol aufgenommen und dieser abgedampft. Der Rückstand wurde für mögliche weitere Analysen aufgehoben.

Um etwas einschränken zu können, bei welchen Parametern der Polyester ebenfalls hydrolysiert wird, wurden vier weitere Versuche mit Vorbehandlung mit folgenden Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt: 25 °C, 53 °C, 100 °C mit 7,8%-iger und 53 °C mit 20%-iger Natronlauge. Nach der Vorbehandlung wurden die Proben in die vorbereiteten, bei pH 4,8-5 gepufferten, Enzymdispersionen in 50-millimolare Zitronensäure, gegeben, für 24 Stunden bei 53 °C hydrolysiert und anschließend gewaschen und an der Luft getrocknet. Wie man aus den Ergebnissen entnehmen kann (Abbildung 20 bzw. Tabelle 10), scheint der Polyester sowohl bei höherer Temperatur, als auch bei höherer Natronlaugekonzentration hydrolysiert zu werden. Es wurden insgesamt dreizehn weitere Versuche mit den untenstehenden Parametern durchgeführt und alle Ergebnisse in einer Grafik zusammengefasst (siehe Kapitel 4.2.3).

- 100 % dest. Wasser bei 53 °C und 100 °C
- 7,8%-ige Natronlauge bei -10 °C
- 10%-ige Natronlauge bei 53 °C
- 15%-ige Natronlauge bei 25 °C
- 20%-ige Natronlauge bei 100 °C
- 30%-ige Natronlauge bei 25 °C, 53 °C und 100 °C
- 35%-ige Natronlauge bei 25 °C, 53 °C und 100 °C
- 40%-ige Natronlauge bei 25 °C

Parallel wurden noch vier Tests mit einer Hydrolyse ohne Enzyme durchgeführt. Es sollte damit überprüft werden, ob auch ohne Abbau der Cellulose eine vollständige Hydrolyse des Polyesters möglich wäre. Dafür wurden vier Proben für sechs Stunden bei 53 °C in 40%-iger Natronlauge vorbehandelt und anschließend gründlich gewaschen. Zwei Gestrückproben kamen jeweils in ein Gefäß mit nur deionisiertem Wasser, die anderen beiden wurden in eine, bei pH 4,8-5 gepufferte, 50-millimolare Zitronensäurelösung gegeben. Die Proben wurden für 24 Stunden bei 53 °C hydrolysiert und anschließend gewaschen, an der Luft getrocknet und abgewogen.

3.2.2. Überprüfung der Zusammensetzung der rückgewonnenen Gestricke

Der Grad der Depolymerisation des Cellulose- und des Polyestersanteils des Mischgewebes wurde bei allen Versuchen durch Ermitteln der Massendifferenz über Wägung bestimmt. Nun musste noch überprüft werden, zu welchem Verhältnis diese beiden Anteile, bei allen verwendeten Parametern für die Vorbehandlung, entfernt wurden. Dies sollte ebenfalls gravimetrisch ermittelt werden, nachdem gezielt der Cellulose- bzw. den Polyesteranteil der rückgewonnenen Gestricke entfernt worden war. In Anlehnung an AATCC (1977) wurden zur Depolymerisation der Cellulose 70%-ige Schwefelsäure und für den Polyester reinen m-Kresol verwendet.

Dafür wurden von jedem rückgewonnenen Gestrick, wie in Kapitel 3.2.1. dargestellt, ein Probenäquivalent mit einer ungefähren Masse von 0,3 g ausgeschnitten. Diese Proben wurden in zwei Gruppen aufgeteilt. Die eine Gruppe beinhaltete die Proben, bei denen ein höherer Celluloseanteil vermutet wurde, die andere Gruppe die, mit einem höheren Polyesteranteil. Die Proben mit einem höheren Celluloseanteil, sowie eine Referenzprobe aus einem reinen Polyestergewebefiltertuch, wurden nacheinander in 400 mL reinen m-Kresols für jeweils 10 Minuten bei 130 °C behandelt. Die Dauer der Behandlung wurde anhand der Referenzprobe ermittelt. Es wurde die Zeitdauer verwendet, nach der das Referenzgewebe komplett depolymerisiert war. Danach wurden die Proben zweimal mit vergälltem Ethanol und Wasser gewaschen, getrocknet, abgekühlt und abgewogen. Für die Proben mit einem höheren Polyesteranteil, sowie für ein Referenzgewebe aus reiner Baumwolle, wurden 400 mL 70%-ige Schwefelsäure vorbereitet. Die jeweiligen Proben wurden nacheinander für 30 Minuten bei 40 °C in dieser Lösung behandelt, die Behandlungsdauer wurde hier ebenfalls über das Referenzgewebe ermittelt. Anschließend wurden die Proben mit Wasser gewaschen, getrocknet, abgekühlt und abgewogen.

Alle durch Wägung bestimmten Ergebnisse, die in Kapitel 3.2.1. dargestellt sind, wurden mit den soeben an den Probenäquivalenten ermittelten Ergebnissen hinsichtlich der Abbaurate der Cellulose bzw. des Polyesters verglichen und entsprechend gewichtet.

4. Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

4.1. Erster Teil, Cellulose-Rückgewinnung

4.1.1. Ergebnisse der Cellulose-Rückgewinnung aus Reinfasern und Mischgeweben

Die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse stammen alle aus den Versuchen zur Quellung in 7,8%-iger NaOH bei ca. 1 °C, außer der Datenpunkt mit der Bezeichnung „1h, Behandlung bei Raumtemperatur“, dieser repräsentiert die Behandlung in 7,8%-iger NaOH bei ca. 23 °C.

Tabelle 2: Prozentueller Anteil der aus den verwendeten Fasern und Geweben entfernten Cellulose nach unterschiedlicher Behandlungsdauer

Behandlungs- dauer in Stunden	Verwendete Testmaterialien, Reduktion der Cellulosemasse in %					
	CO	Sal. klein	Sal.	CLY	CV	CMD
½	4	0	2	34	-	60
1	5	0	1	35	81	68
2	5	0	0	38	83	62
3	6	0	1	37	74	72
4	5	0	1	33	82	56
24	4	0	0	39	55	74
3h, Behandlung unter Rühren				42		
1h, Behandlung bei Raumtemperatur				1		

Tabelle 2 zeigt die Reduktion der Cellulosemasse von verschiedenen Reinfasern oder Mischgeweben in Natronlauge. Baumwollfasern weisen sowohl eine sehr geringe Reduktion auf, als auch ein relativ schlechtes Quellverhalten (siehe Abbildung 14). Dies kann damit begründet werden, dass die Baumwollfaser, im Vergleich zu Lyocell- und Viskosefasern, eine hohe Kristallinität besitzt. Die amorphen Bereiche der Cellulose sind aufgrund ihrer geringeren Anzahl und unstrukturierten Verteilung an intermolekularen H-Brückenbindungen suszeptiver gegenüber H-Brückenbindungen mit anderen Molekülen/Atomen, als die kristallinen Bereiche der Cellulose. Die Natriumionen und Wassermoleküle können sich demnach, bei diesen Bedingungen, nur in den weniger vorhandenen amorphen Bereichen einlagern und diese aufquellen lassen. Es scheint jedoch einen Unterschied zu geben zwischen der Reinfaser und den Mischgeweben. Bei den Mischgeweben konnte vor und nach der Behandlung mit Natronlauge optisch kein Unterschied festgestellt werden. Dies kann wahrscheinlich dadurch begründet werden, dass die wenigen gequollenen Teile der Cellulosefasern in den Mischgeweben stark genug von der Webstruktur zusammengehalten werden, wodurch keine offensichtliche Quellung beobachtet werden kann. Die Baumwolle hingegen war nach der Behandlung schon etwas

aufgequollen, wie man in Abbildung 14 sehen kann. Der äußere Bereich der Baumwolle war stark gequollen, während der Großteil der Baumwolle die Flüssigkeit nur aufgesogen hatte.

Die Menge der entfernten Cellulose hängt nicht nur von der Quellbarkeit ab, sondern auch vom Polymerisationsgrad. Davidson (1934) beschrieb, dass, um Cellulose lösen zu können, erst die kohäsiven Kräfte durch Quellung überwunden werden müssen. Danach kann Cellulose gelöst werden, wobei kurze Celluloseketten leichter in Lösung gehen, als längere. Aufgrund dieser beiden Phänomene kann erklärt werden, warum die Baumwollfasern eine vergleichsweise geringe Reduktion der Cellulosemasse aufweisen.

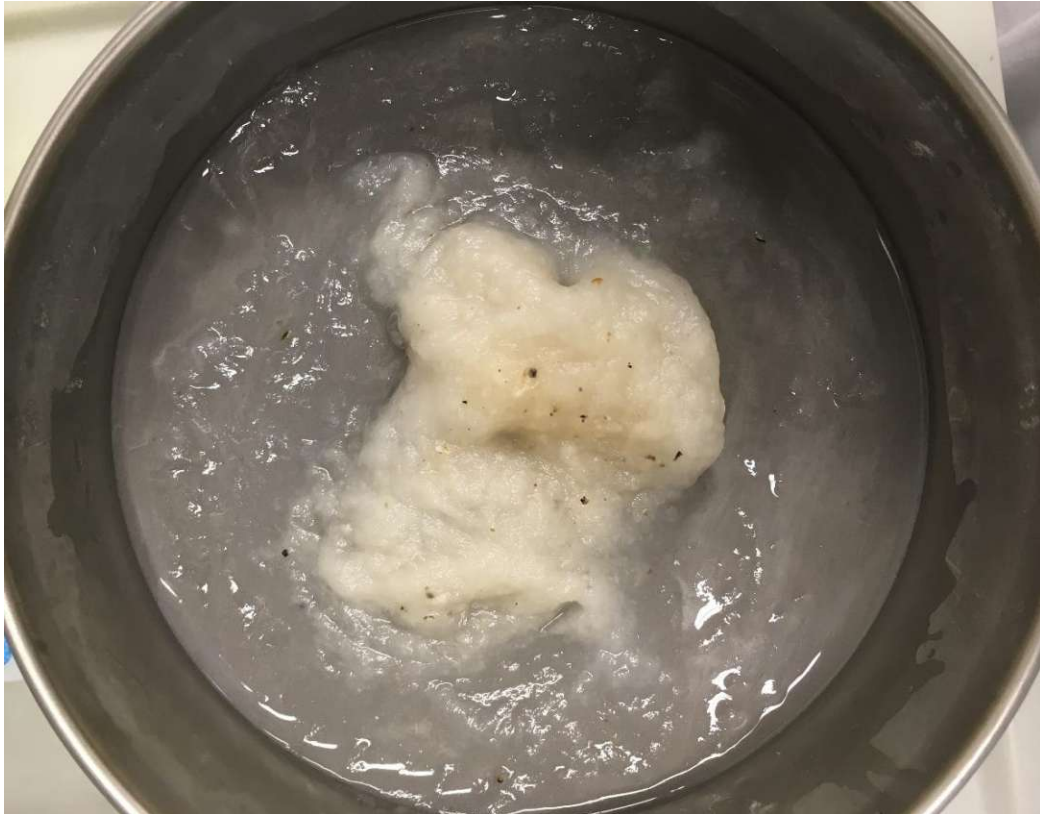


Abbildung 14: Baumwollfasern nach der 4h-Behandlung in 7,8-%iger NaOH bei 1 °C, nur der äußere Bereich war etwas gequollen.



Abbildung 15: Vergleich gequollener Lyocellfasern (links) und Viskosefasern (rechts) nach vierstündiger Behandlung in 7,8-%iger NaOH bei 1 °C.

Die restlichen Fasertypen aus Tabelle 2 weisen eine viel größere Reduktion der Cellulosemasse auf, am wenigsten noch die Lyocellfasern, gefolgt von den Modalfasern und mit der größten Reduktion die Viskosefasern. Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls durch die oben genannte Begründung erklären und wird durch die Daten aus Tabelle 1 bestätigt. Ein weiteres Indiz für die Entfernung von Cellulose aus dem Faserverbund war die Verstopfung des Siebs beim Trennen von flüssiger und fester Phase. Während bei den Baumwollfasern die Dispersion problemlos durch das Sieb durchging, tropfte sie bei den anderen Fasern nur sehr langsam, bis gar nicht, durch, wobei die Reaktionsmasse der Viskosefasern das Sieb am stärksten verstopfte. In Abbildung 15 sind eine filtrierte Lyocellprobe (links) und Viskoseprobe (rechts) gegenübergestellt. Beide sind im Vergleich zur Baumwollfaser beinahe komplett gequollen, die Lyocellprobe hat nur vereinzelt ein paar weiße Stellen, in die die Natronlauge anscheinend nicht eingedrungen ist. Die Viskoseprobe hat mittig einen Bereich der weniger gequollen wirkt und ist generell weniger gelartig als die Lyocellprobe.

Keine große Auswirkung auf die Entfernung der Cellulose und auf das Quellverhalten scheinen die unterschiedlichen Behandlungsdauern zu haben. Sowohl die Lyocell-, Modal- als auch die Viskosefasern quollen sofort auf, nachdem sie in die Natronlauge überführt wurden. Die Schwankung der Ergebnisse innerhalb einer Fasertestreihe, wie z.B.: die 24-Stunden-Probe der Viskosefaser, kann mehrere Gründe haben. Zum einen haben die verwendeten Faserarten keine völlig einheitlichen DP- und Kristallinitätswerte, sondern liegen innerhalb eines Wertebereiches. Es kommt daher zu einer gewissen Inhomogenität innerhalb der untersuchten Proben und dies kann sich auf die Zugänglichkeit der NaOH auswirken. Ein weiterer Punkt könnte sein, dass, obwohl alle Proben mehrere Tage bei Raumtemperatur getrocknet wurden, bei manchen Proben immer noch ein Restanteil an Wasser oder Natronlauge eingelagert war. Dies würde die Probe bei der Auswaage wasserreicher erscheinen lassen, wodurch eine geringere Entfernung der Cellulose verzeichnet wird, als eigentlich der Fall ist. Zuletzt kam es auch zu Verlusten bei der Versuchsdurchführung, wie zum Beispiel beim Transferieren der Probe vom Sieb zur Trocknungsschale oder beim Durchpressen der Natronlauge durch das verstopfte Sieb.

Eine Lyocellprobe wurde in 7,8%-iger NaOH auch bei Raumtemperatur für eine Stunde behandelt. In Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Reduktion der Masse dieser kaum vorhanden ist. Den gleichen Effekt beobachtete auch Davidson (1934) bei seinen Versuchen mit Hydrocellulose. Wie beschrieben quollen die Fasern, ebenso wie die anderen Lyocellproben, sofort auf, aber anscheinend nicht stark genug, dass sich Cellulose lösen konnte. Grund für diesen Effekt könnte sein, dass die Hydrathülle, die sich um die gelösten Natrium- und Hydroxidionen bildet, bei tieferen Temperaturen größer ist, als bei höheren Temperaturen. Demnach zu schließen würden die Celluloseketten bei niedrigeren Temperaturen mehr auseinander gedrückt werden, was wiederum ein Lösen der Cellulose fördern würde.

Das Rühren der Probe während der Vorbehandlung bei 1 °C hatte keinen großen Einfluss auf die Entfernung der Cellulose aus der Lyocellprobe. Wie aber in Kapitel 3.1.1 beschrieben wand sich die gelartige Cellulose um das Rührorgan und an der Rührwelle

empor. Die Probe war demnach nicht während der kompletten Behandlungsdauer in der Quelllösung, wodurch keine eindeutige Aussage über den Grad der Entfernung getroffen werden kann. Es ist möglich, dass ein Rühren der Probe, bei dem die gesamte Probe im permanenten Kontakt mit der Lösung steht, einen positiven Einfluss auf die Entfernung der Cellulose haben könnte. Dies konnte aber mit den im Labor vorhandenen Mitteln vorerst nicht realisiert werden und bedarf weiterer Tests.

4.1.2. Ergebnisse der Behandlung der reinen Baumwollfasern

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Behandlung von Baumwollfasern in NaOH nach vorheriger Extraktion in unterschiedlichen Lösungsmittelsystemen zu sehen. Man sieht, dass die prozentuelle Entfernung der Cellulose bei allen Proben fast gleich ist, die Art der Extraktion scheint demnach keinen Unterschied gemacht zu haben. Optisch war zwischen den Proben ebenfalls kein Unterschied zu erkennen (siehe Abbildung 16).

Tabelle 3: Prozentueller Anteil der aus den verwendeten Baumwollfasern entfernten Cellulose nach unterschiedlichen Extraktionsmethoden und anschließender Behandlung in 7,8%-iger Natronlauge bei 1 °C

Lösungsmittel für die Extraktion	Reduktion der Cellulosemasse in Prozent
Wasser	7
Polysorbat 20 (in Wasser)	8
Ethanol	7
Natronlauge	8
Dichlormethan	7
Aceton/Toluol/NaOH	7

Wenn man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen für die Baumwollfasern in Tabelle 2 vergleicht sieht man, dass die Reduktion der Cellulosemasse im Schnitt um zwei Prozent gestiegen ist. Nach Wakelyn et al. (2007) besteht eine entkörnte und mechanisch gereinigte Baumwollfaser durchschnittlich zu 1,3 % aus Proteinen und zu 0,6 % aus Wachsen. Damit kann der zweiprozentige Massenverlust der Baumwollproben erklärt werden. Es kann daher mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, dass die Wachs- und Proteinschicht der Baumwolle einen Einfluss auf die Quellung und Lösung der Cellulosefasern haben.



Abbildung 16: Vergleich der Baumwollfasern nach Extraktion in Dichlormethan (links) und Aceton/Toluol/NaOH (rechts) mit anschließender Behandlung in NaOH.

4.1.3. Einfluss der Zentrifugation auf die Rückgewinnung von Lyocellfasern

Die letzten Versuche der Testreihe mit Reinfasern beschäftigten sich mit der Untersuchung der Variation verschiedener Parameter auf die Rückgewinnung von sowohl gequollener als auch gelöster Cellulose. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben wurden hierfür nur die Lyocellfasern verwendet, da die Baumwollfasern sich bei diesen Bedingungen nicht quellen ließen. Ziel war es die gesamte Cellulose möglichst vollständig zurückzugewinnen und den Zustand der rückgewonnenen Fasern für eine mögliche Weiterverarbeitung zu evaluieren.

Die variierten Parameter waren die Dauer der Zentrifugation, Unterschiede in der Neutralisierung mit Wasser und Zitronensäure und der Zeitpunkt der Neutralisierung bzw. Einfluss des Ansäuerns vor und nach der Zentrifugation.

Für die Variation der Dauer der Zentrifugation wurden vier Proben vorbereitet, wovon jeweils zwei für 10 Minuten und zwei für 30 Minuten bei einer Beschleunigung von 1000 g zentrifugiert wurden. Wie man in den Abbildung 10 sieht, wurden die für 30 Minuten zentrifugierten Proben viel stärker kompaktiert und ließen sich auch nicht mehr aufschlämmen. Sowohl die neutral gewaschene Probe als auch die noch alkalisierte Probe behielten diese Form bei, nach dem Trocknen verlor die neutralgewaschene Probe jedoch deutlich mehr Volumen als die alkalisierte Probe. Diese kompakten Proben könnten theoretisch wieder in einen Prozess rückgeführt werden, durch die Kompaktierung könnte sich jedoch der Zerkleinerungsaufwand erhöhen. Ein weiteres Problem ist, dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob das gewaschene kompaktierte Sediment komplett von Natronlauge befreit wurde, was für eine Rückführung in den Lyocellprozess jedoch Voraussetzung ist. Für den Viskoseprozess hingegen könnte es wiederverwendet werden,

da hier die Cellulose ohnehin in Natronlauge gequollen wird. Hierfür könnten unter Umständen sogar die nicht neutralisierten Proben verwendet werden, da man errechnen kann, wieviel Natronlauge sich noch in der gequollenen Probe befindet und diese nicht extra dem Prozess hinzugefügt werden muss. Außerdem würde hier der Reinigungsschritt zur Entfernung der Natronlauge entfallen, welcher im Schnitt bei diesen Versuchen einen Liter Wasser pro Gramm Probe benötigt. Auch sollte eine Verringerung des DP kein Problem darstellen, da die Viskosefasern einen geringeren DP besitzen als die Lyocellfasern.

Die für 10 Minuten zentrifugierten Proben konnten ohne Probleme wieder aufgeschlämmt werden und wurden neutral gewaschen. Da diese Proben viel faseriger waren als die kompaktierten und dadurch eine größere Oberfläche besitzen, kann davon ausgegangen werden, dass nach dem Waschvorgang mit Wasser die komplette NaOH entfernt wurde. Dadurch könnten sie wieder in einen Lyocell- oder Viskoseprozess rückgeführt werden, solange der DP durch die Behandlung nicht zu sehr verändert wurde. Außerdem würde hier kein Zerkleinerungsschritt benötigt werden. Der abdekantierte Zentrifugenüberstand nach dem ersten Zentrifugierschritt wurde neutralisiert und das Fällgut trocken gelassen. Da es auch nach mehrtägigem Ruhen nicht ganz trocken wurde, konnte keine rückgewonnene Cellulosemasse bestimmt werden, nach dem Ergebnis in Tabelle 2 zu schließen, können es aber höchstens 35 % der eingewogenen Masse sein. Man konnte aber erkennen, dass die Fasern feiner waren als die des Sediments, was man auf der Basis bisher getroffener Aussagen damit erklären könnte, dass die kürzeren Celluloseketten leichter dispergierbar sind als die längeren. Der DP des Fällguts aus dem Zentrifugenüberstand würde demnach geringer sein als der des initialen Sediments, weshalb die Sinnhaftigkeit der Wiederverwendung dieser Fasern sowohl aufgrund des geringen DP als auch der geringen Menge fraglich ist.

Als nächstes wurde die Art der Neutralisierung der alkalisierten Probe variiert, indem anstelle von Wasser Zitronensäure zur Neutralisation verwendet wurde. Für die erste Wiederholung wurde die Probe, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, zuerst auf vier Äquivalente aufgeteilt, unterschiedlich stark angesäuert und anschließend zentrifugiert. Nach dem Abdekandieren wurden die gewonnenen Zentrifugate vereint und nochmals mit etwas Säure versetzt, um zu überprüfen, ob die Fällung der Cellulose vollständig erfolgte. Die Dispersion trübte sich mit der Säurezugabe, was auf ein Vorhandensein noch gelöster Cellulose hinweist. Dies war zu erwarten, da die Hälfte der Probenäquivalente noch einen pH-Wert von 14 hatte. Da das nun ausgefallene Faserkonvolut, im Vergleich zu den in den vorherigen Versuchen ausgefallenen Fasern, viel feiner waren und man keine großen Flocken sehen konnte, wurden diese nicht extra abfiltriert. Die vorherigen Versuche zeigten auch, dass diese ausgefallenen Fasern nur einen geringen Teil der Gesamtmasse ausmachen und sich außerdem an der Luft nicht vollständig trocken ließen.

Wie im linken Bild der Abbildung 17 zu sehen ist, werden das ausgefallene Faserkonvolut mit sinkendem pH-Wert immer feiner bzw. weniger gelartig, da sie nicht

mehr durch die Natronlauge gequollen sind. Es ist auch davon auszugehen, dass bei den Probenäquivalenten mit pH 14 auch nach dem Trocknen noch Natronlauge oder Natriumkationen, in Form von Alkalicellulose, vorhanden sind und sie sich bei einem erneuten Aufschlännen wieder in einem basischen Milieu befinden. Diese Fasern könnten möglicherweise in einen Viskoseprozess rückgeführt werden. Zwar war das Resultat dieses Versuches keine kompaktierten „Cellulose-Platten“ wie bei dem vorherigen Versuch, die Fasern besaßen aber trotzdem einen guten Zusammenhalt und gute Stabilität, was auf eine unproblematische Handhabung schließen lässt.

Für die zweite Wiederholung wurde die Probe zuerst zentrifugiert und das Sediment sowie das Zentrifugat mit Zitronensäure neutralisiert bzw. gefällt (siehe Kapitel 3.1.1). Die zurückgewonnene Cellulose, welche im rechten Bild der Abbildung 17 zu sehen ist, unterschied sich äußerlich und haptisch nicht von jener der vorangegangenen Versuche. Die gefällte Cellulose aus dem Überstand schien voluminöser und flockiger zu sein, als die rückgewonnene Cellulose aus der ersten, mit Wasser neutralisierten Probe, dies könnte aber auch allein an der eingesetzten Probenmenge gelegen haben. Da die gefällte Cellulose aus dem Überstand sich an der Luft ebenfalls nicht komplett trocknen ließ, konnte keine Cellulosemasse bestimmt werden. Nach Überprüfung durch Wägung des getrockneten Sediments kann es sich hierbei aber höchstens um 35 % der eingewogenen Trockenmasse handeln. Dies ist das gleiche Ergebnis, wie bei der mit Wasser neutralisierten Lyocellprobe, es scheint hier demnach keinen Unterschied zu geben, ob mit Wasser oder Zitronensäure neutralisiert wird.

Einen Unterschied gibt es jedoch bei der Variation des Zeitpunktes der Neutralisierung. Die rückgewonnene Cellulose aus dem Sediment der vor dem Zentrifugieren neutralisierten Probe wird einen höheren DP haben, als die Probe welche nach dem Zentrifugieren neutralisiert wurde. Durch die Quellung und dem darauffolgenden Dispergieren der Cellulose gehen einzelne Celluloseketten in Dispersion, wobei hier zuerst kürzere Ketten in Dispersion gehen, da diese nicht so fest in der Cellulosestruktur verankert sind. Deshalb wird die gequollene Cellulose mit steigender Vorbehandlungsdauer im Schnitt einen immer höheren DP bekommen. Die gefällte Cellulose aus dem Überstand wird dementsprechend einen geringeren DP haben, welcher mit der Zeit ebenfalls steigt, da mit steigender Zeit immer mehr Masse dispergiert vorliegt. Man könnte möglicherweise, durch die Variation der Dauer der Vorbehandlung, mit diesem Schritt den DP der rückgewonnenen Cellulose anpassen bzw. durch das Mischen mit der aus dem Zentrifugat gefällten Cellulose auf einen gewünschten DP bringen. Dies könnte für Recyclingprozesse, in die die Cellulose möglicherweise rückgeführt wird, von großer Bedeutung sein. Wird jedoch schon vor der Zentrifugation neutralisiert, wäre das nicht mehr möglich. Da im Zuge dieser Arbeit keine Messung des DP durchgeführt werden konnte, wurde diese Schlussfolgerung auf Basis der in Kapitel 2.4 verwendeten Literatur gezogen.

Wie oben beschrieben hatte die Dauer der Zentrifugation einen großen Einfluss auf die Art der rückgewonnenen Cellulose. Mit längerer Zentrifugationsdauer kompaktiert das Sediment immer stärker, bis es so fest ist, dass ein Aufschlännen nicht mehr möglich ist. Diese „Cellulose-Platten“ könnten eine leichtere Handhabung und Dosierung für eine Rückführung in einen Spinnprozess bedeuten. Man bräuchte jedoch eine vorgeschaltete, mechanische Zerkleinerung, was einen weiteren Prozessschritt bedeuten würde, mit den damit verbundenen Energiekosten, technischen Erschwernissen, etc. Da diese Schritte jedoch auch Standardprozesse im Lyocell- und Viskoseprozess sind, sollten sie kein Hindernis darstellen. Aufgrund der Kompaktheit der „Cellulose-Platten“ ist aber nicht sicher, ob sie tatsächlich neutral gewaschen werden können, dadurch wäre eine Rückführung in einen Lyocellprozess ohne weitere Analyse auszuschließen.

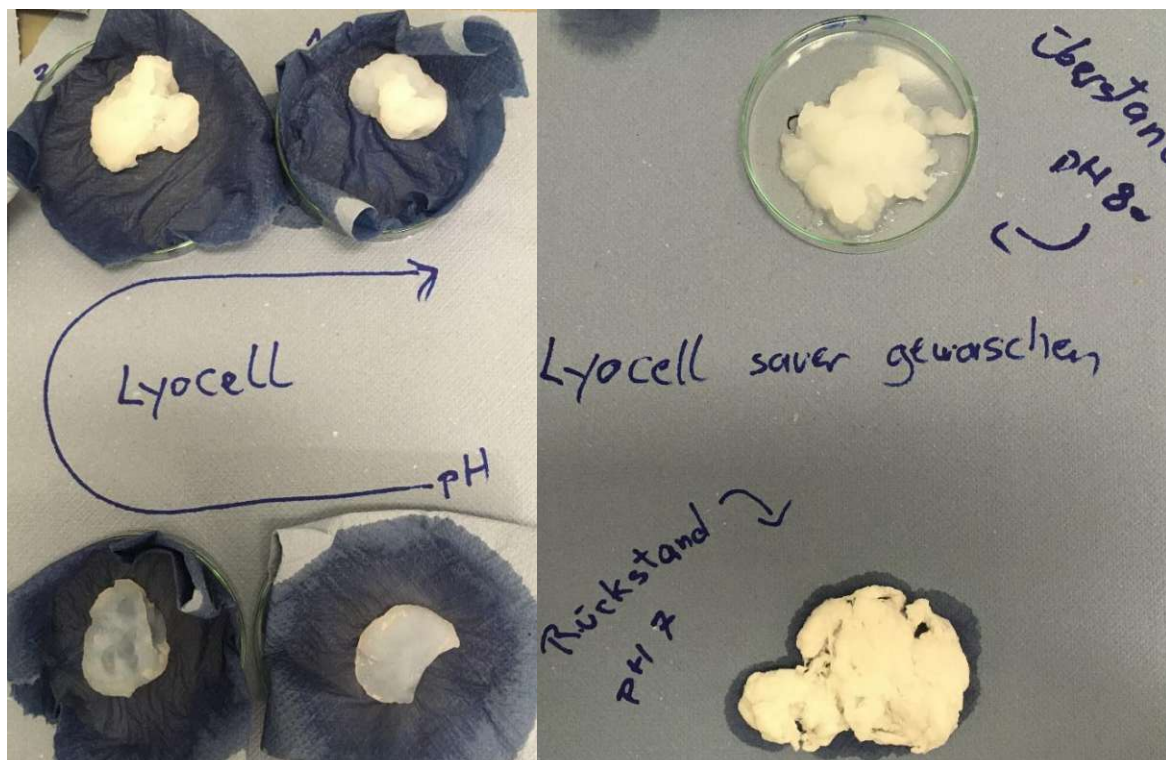


Abbildung 17: Gegenüberstellung der Versuche der Ansäuerung mit Zitronensäure vor der Zentrifugation (linkes Bild) und nach der Zentrifugation (rechtes Bild).

4.1.4. Ergebnisse der Cellulose-Rückgewinnung aus Mischgestriken (T-Shirts)

Im vorherigen Kapitel ging es hauptsächlich um das Verhalten unterschiedlicher Reinfasern in der NaOH-Lösung und um die Beschaffenheit der durch unterschiedliche Methoden rückgewonnenen Cellulose. Dieser Abschnitt behandelt nun den Einfluss der Natronlauge auf Mischgewebe unterschiedlicher Zusammensetzung sowie den Einfluss der Gewebestruktur der Mischgewebe auf das Quell- und Löseverhalten der Cellulosefasern.

Als erstes soll das Löseverhalten von Geweben mit unterschiedlichen Anteilen an Baumwolle miteinander verglichen werden. Wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben wurden sowohl ein CO/PET-Mischgewebe im Verhältnis 60/40, als auch ein reines Baumwollgewebe benutzt. Das reine Baumwollgewebe wies nach vierstündiger Behandlung einen Masseverlust von 7 % auf (siehe Tabelle 4), während das Mischgewebe nach 6 Stunden keinen und nach 24 Stunden einen Massenverlust von 2 % aufwies (siehe Tabelle 5). Wie auch bei den Ergebnissen in Tabelle 2 zu sehen ist, gibt es hier wiederum keinen großen Unterschied im Dispersionsverhalten der Baumwolle zwischen Reinmaterial und Mischgewebe.

Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben wurden ebenfalls CLY/rPET- und CV/PET-Mischgewebe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 denen für die Reinfasern gegenübergestellt. Bei den Lyocellfasern war zu erkennen, dass bei der Reinfaser, bei gleicher Behandlungsdauer, mehr Cellulose in Lösung ging als bei dem Mischgewebe. Dies kann sowohl daran liegen, dass die Fasern im Gewebe besser stabilisiert sind als in der Reinfaser, als auch am Vorhandensein der PET-Fasern. Da diese bei diesen Bedingungen nicht angegriffen werden, bleibt die Struktur des Gewebes erhalten und erschwert ein Eindringen der NaOH sowie ein Lösen der Cellulosefasern. Bei der Viskosefaser hingegen scheint es fast keine Differenz zu geben zwischen den beiden Materialien. Das liegt wahrscheinlich am geringen DP-Wert der Viskosefasern, wodurch die Cellulose, trotz des besseren Zusammenhalts der Viskosefasern durch die enge Verwebung mit den PET-Fasern, genauso leicht in Lösung geht, wie bei der Reinfaser.

Tabelle 4: Vergleich der dispergierten Cellulose in Massenprozent aus reinen CO-, CLY- und CV-Fasern und Cellulose/PET-Mischgeweben

Behandlungsdauer	Verwendete Textilien, Reduktion der Cellulosemasse in Prozent					
	CO	CO/PET	CLY	CLY/rPET	CV	CV/PET
24h	4* / 7**	2	39	23	-	-
4h	-	-	-	-	82	79

* Reduktion der Masse der Reinfaser

** Reduktion der Masse des Gewebes

Ebenfalls untersucht wurden der Einfluss einer mechanischen Vorzerkleinerung auf das Lösen der Textilien bei 6- und 24-stündiger Behandlung. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Versuche mit den CO/PET- und rPET/CLY-Mischgeweben (Massenverhältnisse: 60/40 und 64/36) gegenübergestellt. Sowohl die Vorzerkleinerung als auch die längere Behandlungsdauer hatten einen positiven Einfluss auf das Löseverhalten der Lyocellfasern in NaOH, für die Baumwollfasern konnte jedoch keine Verbesserung festgestellt werden. Durch die Zerkleinerung bekamen die Mischgewebe mehr Oberfläche bzw. Angriffsfläche, an der die Natronlauge das Gewebe aufquellen und lösen konnte. Die längere Behandlungsdauer gab dem Natronlauge-/Wasser-Gemisch mehr Zeit tiefer in die Kristallstruktur der Cellulose einzudringen und Cellulose in Dispersion zu bringen. Diese Erkenntnisse sind bei den Ergebnissen des rPET/CLY-Gewebes gut zu sehen. Wie oben erwähnt schienen sowohl die Behandlungsdauer als auch die Vorzerkleinerung keine signifikante Steigerung der Reduktion der Cellulosemasse zu bewirken. Zwar weisen die zerkleinerte Probe bei 6-stündiger Behandlung und die unzerkleinerte Probe bei 24-stündiger Behandlung einen geringen Anteil an reduzierter Masse auf, dies könnte aber möglicherweise auf einen Wägefehler oder auf potentielle Restfeuchte im getrockneten Mischgewebe zurückgeführt werden. Des Weiteren können die Baumwollfasern innerhalb desselben Textiles eine Inhomogenität bezüglich des DP und der Kristallinität aufweisen, was ebenfalls ein Grund für diese Ergebnisse sein kann.

Tabelle 5: Massenprozent der in Dispersion gegangenen Cellulose, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandenen Cellulosefasern

Verwendete Textilien	Anteil an desintegrierter Cellulose in Massenprozent			
	Unzerkleinertes Textilgewebe		Zerkleinertes Textilgewebe	
	6h	24h	6h	24h
CO/PET	0	2	4	0
rPET/CLY	1	23	6	46

4.2. Zweiter Teil, Hydrolyse

4.2.1. Einfluss der Vorbehandlung

Ziel der Versuche war es den Einfluss der Vorbehandlung auf die enzymatische Hydrolyse von Mischtextilien und reinen Cellulosefasern zu untersuchen. Ebenfalls sollte untersucht werden, ob eine Zerkleinerung der Textilien vor der Vorbehandlung einen positiven Effekt auf die enzymatische Hydrolyse der cellulosischen Fasern hat. Es wurden die Enzymdispersionen NS 59116 und NS 59109 im Verhältnis 75/25 verwendet. Der Grund für die Verwendung einer Mischung aus Enzymdispersionen war die Annahme, dass durch die Kombination von Enzymdispersionen für unterschiedliche Anwendungsgebiete eine schnellere und vollständigere Hydrolyse erzielt werden kann. Deshalb wurde sowohl eine Enzymdispersion verwendet, welche als Hilfsmittel beim Reinigen von Textilien verwendet wird und eine, die in der Bioraffinerie ihre Anwendung findet.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Versuche zur enzymatischen Hydrolyse aus Kapitel 3.2 angegeben. Die Spalte „nVB“ gibt die Ergebnisse der Hydrolyse ohne Vorbehandlung wieder, „VB“ die Ergebnisse der Versuche mit Vorbehandlung und „VB und klein“ die Ergebnisse der vor der Vorbehandlung zerkleinerten Proben.

Tabelle 6: Prozentueller Massenanteil der depolymerisierten Cellulose aus unterschiedlichen Textilien bzw. Fasern mit verschiedenen Behandlungsmethoden, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandene Cellulosemasse

Verwendete Textilien/Fasern	Verwendete Vorbehandlungsmethoden, Anteil an hydrolysiertes Cellulose in Massenprozent		
	nVB	VB	VB und klein
CO	28	49	80
CO/PET	1	1	15
rPET/CLY	59	92	98
CLY	100	100	-

Abermals konnte beobachtet werden, dass reine Cellulosefasern, im Vergleich zu Cellulose/PET-Mischgeweben, stärker angegriffen werden und eine höhere Massereduktion aufweisen. Dadurch, dass die beiden Fasertypen im Gewebe eng miteinander verwoben sind, haben die verwendeten Cellulasen weniger freie Angriffsfläche, an der sie die Hydrolyse der Cellulose katalysieren können. Die Cellulosefasern, welche sich im Inneren des Textiles befinden, sind auch aufgrund der vorhandenen PET-Fasern noch schlechter zugänglich für die Cellulasen. Des Weiteren scheinen die beiden Fasertypen um die Cellulasen zu konkurrieren. Nach Vasconcelos & Cavaco-Paulo (2006) adsorbieren sowohl Cellulose- als auch Polyesterfasern Cellulasen an ihrer Oberfläche, wobei die Autoren feststellten, dass Polyesterfasern um 30 % mehr Cellulasen adsorbieren als Cellulosefasern. Durch diese Adsorption steht dementsprechend

weniger Cellulase zur Katalyse der Cellulosehydrolyse zur Verfügung und sie erschwert ebenfalls das tiefere Eindringen der Cellulasen in das Textil. Diese soeben beschriebenen Effekte beeinflussen sich auch alle gegenseitig und können erklären, wieso die enzymatische Hydrolyse bei Mischtextilien mit Polyesterfasern langsamer und unvollständiger abläuft als bei Textilien, die ausschließlich aus Cellulosefasern bestehen.

Wie auch schon in Tabelle 5 ersichtlich kann hier wiederum gezeigt werden, dass eine Zerkleinerung der Textilien vor der Vorbehandlung zu einem höheren Hydrolyseumsatz führt. Die daraus resultierende größere Oberfläche der Textilien gewährleistet ein leichteres Quellen durch die Natronlauge, sowie eine leichtere Zugänglichkeit für die Cellulasen. Vor allem auf die Hydrolyse des reinen Baumwollgewebes schien die Zerkleinerung der Fasern einen großen Einfluss zu haben. Es wurden ca. 30 % mehr Cellulose bei der zerkleinerten Probe hydrolysiert als bei der nicht zerkleinerten. Das Baumwoll-/PET-Mischgewebe weist dadurch ebenfalls einen deutlich besseren Hydrolyseumsatz auf, auch wenn generell nur ein Umsatz von 15 % erzielt werden konnte. Bei den Lyocellfasern wurde keine starke Steigerung der Hydrolyse der Cellulose festgestellt, der Umsatz betrug auch ohne Zerkleinerung schon 92 % und stieg hierbei lediglich um 6 %. Der Grund dafür liegt an der geringeren Kristallinität der Lyocellfasern verglichen mit den Baumwollfasern; die Cellulasen greifen die amorphen Bereiche der Cellulose einfacher und schneller an als die kristallinen Bereiche. Dies kann man vor allem bei den nicht vorbehandelten Proben sehen; während das reine Baumwollgewebe nur einen Umsatz von 30 % aufweist, wurden die Lyocellfasern in der gleichen Zeit schon komplett hydrolysiert.

An manchen Textilien konnten nach Beendigung der Hydrolyse helle Flecken entdeckt werden (Abbildung 18). Am besten zu sehen waren diese bei den nicht vorbehandelten CO/PET – Proben. Nach 16 Stunden Vorbehandlung wurden die Proben mit einem Glasstab umgerührt, um die Dispersion wieder zu mischen. Diese Flecken deuten auf eine erhöhte, lokale Reduktion der Cellulose an diesen Stellen hin und könnten durch die Reibung des Glasstabs beim Umrühren der Textilien entstanden sein. Möglicherweise hilft eine mechanische Bearbeitung der Textilien während der Hydrolyse den Enzymen, besser die Cellulosefasern zwischen den synthetischen Kunstfasern zu erreichen. Aus dieser Sicht könnte es sinnvoll sein, eine dauerhafte mechanische Durchmischung während der enzymatischen Hydrolyse zu implementieren. Dies könnte sowohl zu einer vollständigeren Hydrolyse, als auch zu einer Verkürzung der Hydrolysedauer führen. Weitere Analysen in diese Richtung wären jedoch nötig.



Abbildung 18: Entfärbte Stellen bzw. Stellen mit erhöhter Cellulosehydrolyse von nicht vorbehandeltem CO/PET-Mischgewebe (links) und nicht vorbehandeltem rPET/CLY-Mischgewebe (rechts).

4.2.2. Variation der Enzymdispersionen bzw. deren Mischverhältnisse

Nach den Vorversuchen aus Kapitel 3.2 wurde wie schon beschrieben eine der Enzymdispersionen gegen eine andere ausgetauscht, um herauszufinden, ob diese einen positiveren Effekt auf die Hydrolyse der Baumwolle hätte. Die neue Enzymmischung hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie die zuvor verwendete Dispersion. Das CO/PET-Mischgewebe wurde verwendet, da es vorbehandelt und nicht zerkleinert den mit Abstand geringsten Hydrolyseumsatz aufwies. Des Weiteren sollten auch die Auswirkungen eines anderen Mischverhältnisses der Enzymdispersionen getestet werden. Da die unterschiedlichen Enzymdispersionen jeweils eine andere Zusammensetzung an Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen besitzen, sollte überprüft werden, ob für den vorherigen Versuch schon das optimale Mischverhältnis verwendet wurde. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der enzymatischen Hydrolyse mit unterschiedlichen Enzymdispersionen und Mischverhältnissen aufgelistet. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurde in die untenstehende Tabelle auch das Ergebnis der enzymatischen Hydrolyse des vorbehandelten CO/PET-Gewebes aus Tabelle 6 eingefügt (Wert bei der Enzymdispersion-Zusammensetzung 75/25 NS 59116/NS 59109).

Tabelle 7: Prozentueller Massenanteil der depolymerisierten Cellulose aus einem Mischgewebe nach 24-stündiger Hydrolyse mit verschiedenen Enzymdispersionen bzw. Mischverhältnissen der Enzymdispersionen, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandenen Cellulosemasse.

Zusammensetzung der Enzymdispersionen in Prozent			Anteil hydrolysierter Cellulose in Prozent
NS 59116	NS 59143	NS 59109	
75	25	0	61
50	50	0	59
25	75	0	55
0	100	0	49
75	0	25	1

Die größte Differenz konnte zwischen 75/25 NS 59116/NS 59143 und 75/25 NS 59116/NS 59109 beobachtet werden. Der Austausch dieser einen Enzymdispersion, ohne Änderung des Mischverhältnisses, steigerte den Hydrolyseumsatz um 60 %. Dies könnte mehrere Gründe haben. Die beiden Enzymdispersionen stammen zwar aus derselben Produktionslinie und sind dadurch in ihrer Zusammensetzung recht ähnlich aber nicht gleich. Sie könnten deshalb ein anderes Verhältnis an Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen aufweisen. Ein anderer, wahrscheinlicherer Grund könnte die Frische der Enzyme sein und damit die Enzymaktivität. Es wurde ein Teil der Enzymdispersion NS 59109 schon für ein früheres Projekt verwendet und der nicht verwendete Anteil in einer Kühlkammer bei ca. 5 °C gelagert, während die Enzymdispersion NS 59143 frisch für diese Versuche benutzt wurde. Novozymes, der Hersteller der genannten Enzymdispersionen, weist in den Anwendungsblättern zu den Enzymen ebenfalls darauf hin, dass die Enzymaktivität auch bei optimaler Lagerung über die Zeit

abnimmt (Novozymes, 2021). Um das zu kompensieren könnte eine größere Menge an Enzymen verwendet werden. Mittels eines Enzymassays kann eine Enzymaktivität bestimmt werden, dies war jedoch im Zuge dieser Arbeit, aufgrund zeitlicher Einschränkungen und COVID-19-Restriktionen, nicht möglich. Wie man aber aus Tabelle 6 entnehmen kann, scheint die Enzymaktivität für Reinfasern, vor allem für die reinen Lyocellfasern, noch in ausreichender Stärke vorhanden zu sein. Durch eine höhere Dosierung der Enzyme und einer längeren Hydrolysedauer könnten die Baumwollgewebe mit der Enzymdispersion NS 59109 ebenfalls komplett hydrolysiert werden, aus praktischer Sicht wurden die weiteren Versuche aber mit der Enzymdispersion NS 59143 fortgeführt.

Aus den in Tabelle 7 beschriebenen Ergebnissen der Hydrolyseversuche mit der Enzymdispersion NS 59143 kann man erkennen, dass es abhängig von der eingesetzten Menge NS 59116 einen positiven Trend bezüglich des Hydrolyseumsatzes gibt. Bei einem Einsatz von 100 % NS 59143 (Wert bei 0/100) wurde innerhalb von 24 Stunden ein Umsatz von 49 % festgestellt. Dieser stieg mit der eingesetzten Menge der Enzymdispersion NS 59116, bis bei einer eingesetzten Menge von 75 % ein Umsatz von 61 % verzeichnet werden konnte.

Laut Angaben des Herstellers besitzen alle Enzymdispersionen eine Mischung aus Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen, wobei die Dispersion NS 59116 mehr β -G enthält und die Dispersionen NS 59109 und NS 59143 mehr EG und CBH besitzen (Janser, 2020). Dies lässt vermuten, dass eine größere Menge an eingesetzten β -G einen positiven Effekt auf die Vollständigkeit der Hydrolyse innerhalb des festgesetzten Zeitrahmens hat. Ein Grund dafür könnte an der höheren Verfügbarkeit der CBH liegen, wenn die β -G an deren Stelle die Hydrolyse der freien Celluloseoligomere katalysieren. Des Weiteren herrscht eine kompetitive Inhibition der Cellulasen durch Cellobiose und Glucose vor (Zhang & Lynd, 2004). Zhang & Lynd (2004) beschreiben, dass EG und CBH durch Cellobiose inhibiert werden, dies jedoch durch β -G behoben wird, da sie die Cellobiose in Glucose umwandeln. Durch die größere Anzahl an β -G in der Mischung wird die Inhibition der anderen Cellulasen schneller aufgehoben, welche dann zur weiteren Hydrolyse der Cellulosepolymere zur Verfügung stehen. Jedoch herrscht dann in weiterer Folge eine Inhibition der β -G durch die Glucose vor.

4.2.3. Ergebnisse der Variation der Vorbehandlungsparameter

Wie schon beschrieben wurden von allen Proben sowohl die Masse (Kapitel 3.2.1) als auch die exakte Zusammensetzung der rückgewonnen Mischtextilien (Kapitel 3.2.2) bestimmt. Ziel der Versuchsreihen war es verschiedene Vorbehandlungsbedingungen, nämlich Temperatur und NaOH-Konzentration, für eine nachfolgende Hydrolyse auszutesten. Es sollte herausgefunden werden, ab welchen Bedingungen die Baumwoll- und PET-Fasern beginnen in Dispersion zu gehen bzw. bei welchen sie sich komplett in Dispersion befanden und ob es einen Bereich gibt, bei dem gezielt nur eine der beiden Komponenten, möglichst komplett, hydrolysiert wurde. Der jeweilige prozentuelle Anteil der hydrolysierten Baumwoll- bzw. PET-Komponente ist in den untenstehenden Tabellen (Tabelle 8 bis Tabelle 10) aufgelistet.

Tabelle 8: Prozentueller Massenanteil der depolymerisierten Cellulose aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40) nach 24-stündiger enzymatischer Hydrolyse mit unterschiedlichen Bedingungen für die Vorbehandlung und anschließender Verifizierung der Masse der in Dispersion gegangenen Fasern, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandenen cellulosischen Fasern (Teil 1).

NaOH-Konzentrationen in Prozent	Anteil hydrolysierter Cellulose in Massenprozent		
	Vorbehandlungstemperaturen in °C		
	25	53	100
0	-	0	1
7,8	36	77	68
10	-	92	-
15	96	-	-
20	100	100	100
30	100	100	100
35	96	100	100
40	71	100	-

Tabelle 9: Prozentueller Massenanteil der depolymerisierten Cellulose aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40) nach 24-stündiger enzymatischer Hydrolyse mit unterschiedlichen Bedingungen für die Vorbehandlung und anschließender Verifizierung der Masse der in Dispersion gegangenen Fasern, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandenen cellulosischen Fasern (Teil 2).

NaOH-Konzentrationen in Prozent	Anteil hydrolysierter Cellulose in Massenprozent			
	Vorbehandlungstemperaturen in °C			
	-30	-10	0	16
7,8	-	71	61	-
20	93	-	94	-
40	-	-	-	70

In diesen beiden Tabellen sind die Ergebnisse bezüglich der enzymatischen Hydrolyse zusammengefasst, wobei Tabelle 9 einige zusätzlich ausgewählte Punkte enthält. Die Datenpunkte bei -30 , -10 und 16 °C wurden gewählt, da sie sich sehr nahe an der Liquidus-Kurve des NaOH-Wasser-Gemisches befinden (Abbildung 5), während die Datenpunkte bei 0 °C für eine vollständigere Betrachtung der Datenreihen verwendet wurden. Generell kann erkannt werden, dass die Temperatur der Vorbehandlung keinen großen Einfluss auf die Hydrolyse zu haben scheint, außer bei geringen (<10 %) und relativ hohen (>40 %) NaOH-Vorbehandlungskonzentrationen.

Bei NaOH-Konzentrationen von unter $7,8$ % konnte bei -10 °C ein hydrolysiertes Celluloseanteil von 71 % bestimmt werden, welcher mit steigender Temperatur immer weiter abnahm und dann ab 25 °C wieder zu steigen begann, bis bei 53 °C wieder ein hydrolysiertes Anteil von 77 % verzeichnet werden konnte. Für die Abnahme des Wertes bei 100 °C konnte kein plausibler Grund gefunden werden, diese könnte durch Verluste beim Waschen oder anderen Versuchsschritten entstanden sein. Der Grund für die bessere Hydrolysierbarkeit bei Temperaturen unter 0 °C bei $7,8$ -%iger NaOH liegt an der Quelleigenschaft der Cellulose bei diesen Bedingungen, wie in Abbildung 6 in Kapitel 2.4 zu sehen ist. Durch das Aufbrechen der inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen entstehen größere Räume zwischen den Celluloseketten und die benutzten Cellulasen können leichter in das Cellulose-Netzwerk eindringen. Ein weiterer Effekt der Cellulose-Quellung ist die Vergrößerung der Oberfläche, wodurch mehr Cellulasen gleichzeitig die Cellulose hydrolysieren und dadurch in der gleichen Behandlungszeit mehr Cellulose hydrolysieren können. Wie man sehen konnte, steigerte sich die Hydrolyserate mit sinkender Temperatur, jedoch konnten unter -10 °C keine Versuche gemacht werden, da sich hier die Phasenübergangsgrenze des $7,8$ -%igen NaOH-Wasser-Systems von fest zu flüssig befindet. Dadurch, dass bei steigender Temperatur die Quellung der Cellulose wieder abnimmt, kann erklärt werden, warum auch der Anteil an hydrolysiertes Cellulose abnimmt. Die erneute Zunahme der Hydrolyse bei 53 °C kann dadurch erklärt werden, dass bei höheren Temperaturen die Celluloseketten stärker durch die Natronlauge angegriffen werden und dadurch konsequenterweise auch der DP abnehmen wird. Dies führt abermals zu einer größeren Oberfläche und dadurch zu einer größeren Hydrolyserate bei gleicher Behandlungsdauer.

Für eine hohe NaOH-Vorbehandlungskonzentration konnte ebenfalls beobachtet werden, dass die Hydrolyserate bei höheren Temperaturen steigt. Einer der Gründe hierfür könnte die relativ hohe Viskosität der Natronlauge ab einer bestimmten Konzentration liegen. Die Viskosität der 40 -%igen NaOH ist mit ca. 40 mPa·s um ein Vielfaches größer als die der beispielsweise 13 -%igen NaOH mit ca. 2 mPa·s (Krings, 1948). Durch die erhöhte Viskosität dringen die NaOH- und Wassermoleküle schwerer in die Cellulose ein, wodurch auch für die Cellulasen keine leichtere Zugänglichkeit geschaffen wird. Wie man bei Krings (1948) sieht, nimmt die Viskosität bei höheren Temperaturen stark ab, was die bessere Hydrolyserate bei 53 °C erklären könnte. Ein weiterer Grund für die unvollständige Hydrolyse kann das Fehlen von ausreichend Wassermolekülen in der Hydrathülle des

Natriumions sein. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben ist die Hydrathülle maßgeblich bei der Brechung der H-Brückenbindungen beteiligt. Durch die hohe NaOH-Konzentration befinden sich bei den einzelnen Natriumionen weniger Wassermoleküle in der Hydrathülle, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass ein monomolekulares Wassermolekül aus der Hydrathülle tritt und die H-Brückenbindung aufbricht, viel geringer ist als bei niedrigeren Konzentrationen. Durch die Steigerung der Temperatur könnte es auch wieder zu einer Verringerung des DP kommen, was wiederum einen positiven Effekt auf die enzymatische Hydrolyse hätte.

Wie man in Tabelle 8 sehen kann, hat die Konzentration der Natronlauge einen größeren Einfluss auf die nachfolgende Hydrolyse als die Vorbehandlungstemperatur. Dies ist vor allem bei den Versuchen bei 25 °C gut zu sehen. Es scheint ein Optimum zu geben bei Natronlaugekonzentrationen zwischen 10 % und 35 %, da hier bei allen Vorbehandlungstemperaturen ein guter Umsatz der enzymatischen Hydrolyse zu sehen ist. Jiao & Xiong (2014) fanden in ihrer Arbeit, dass die Kristallinität mit steigender NaOH-Konzentration abnimmt. Die kristallinen Bereiche werden dabei in amorphe Bereiche umgewandelt. Dies könnte die bessere Hydrolysierbarkeit der Cellulose erklären, jedoch nur bis zu einer NaOH-Konzentration von bis zu 15 %, laut Jiao & Xiong (2014) steigt die Kristallinität ab dort wieder. Der Grund dafür liegt darin, dass mit steigender NaOH-Konzentration die Cellulose zu depolymerisieren beginnt und das ausgehend von den amorphen Bereichen des Cellulosepolymers. Wenn nun die amorphen Bereiche, sowohl die anfänglich vorhandenen, als auch die vorher umgewandelten kristallinen Bereiche, depolymerisiert werden, dann steigt in Relation dazu die Kristallinität wieder, obwohl insgesamt die kristallinen Bereiche abnehmen. Im Zuge dessen sinkt auch der DP, es entstehen mehrere Celluloseketten mit kürzeren Kettenlängen, was den Cellulasen wiederum mehr Angriffsfläche für die enzymatische Hydrolyse bietet.

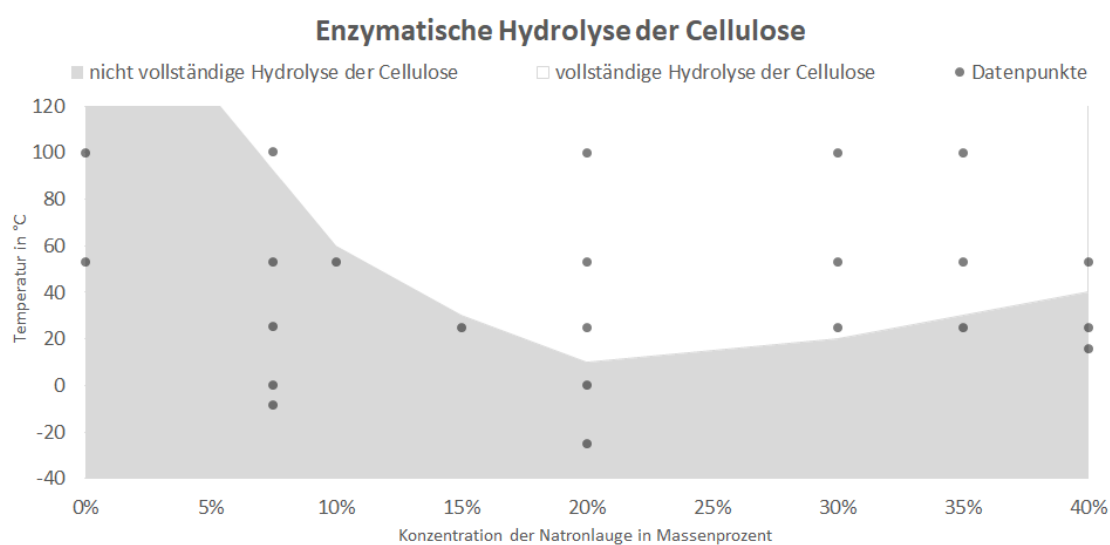


Abbildung 19: Bedingungen für eine sechsstündige, alkalische Vorbehandlung, bei der die Cellulose aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40), bei einer anschließenden, 24-stündigen enzymatischen Hydrolyse, vollständig und nicht vollständig hydrolysiert wird.

Die Grafik in Abbildung 19 zeigt die vorgeschlagenen Bedingungen, ab denen die Cellulose des CO/PET-Mischgewebes vollständig hydrolysiert wird. Die untere, dunkel gefärbte Fläche beschreibt die Parameter der Vorbehandlung, bei denen noch keine vollständige Hydrolyse erreicht werden kann, die obere, weiße Fläche jene, bei denen die Cellulose vollständig hydrolysiert wurde. Die Datenpunkte entsprechen den in Tabelle 8 und Tabelle 9 abgebildeten Werten.

Tabelle 10: Prozentueller Massenanteil des depolymerisierten Polyesters aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40) nach 24-stündiger enzymatischer Hydrolyse mit unterschiedlichen Bedingungen für die Vorbehandlung und anschließender Verifizierung der Masse der in Dispersion gegangenen Fasern, gewichtet auf die in der eingesetzten Menge vorhandenen Polyesterfasern

NaOH- Konzentrationen in Prozent	Anteil hydrolysierter Polyester in Massenprozent		
	Vorbehandlungstemperaturen in °C		
	25	53	100
0	-	0	0
7,8	0	6	100
10	-	12	-
15	6	-	-
20	7	36	100
30	18	76	100
35	19	100	100
40	15	100	-

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der alkalischen PET-Hydrolyse zusammengefasst. Die zusätzlichen Datenpunkte der enzymatischen Hydrolyse, welche in Tabelle 9 aufgelistet sind, wurden auch bezüglich der Hydrolyse des PET betrachtet. Diese Ergebnisse werden hier nicht extra aufgelistet, da sich bei diesen Bedingungen keine PET-Fasern hydrolysieren ließen (in Abbildung 20 ersichtlich). Unter 25 °C scheint die Hydrolyse, falls überhaupt, nur langsam abzulaufen. Nach sechsstündiger Vorbehandlung und 24-stündiger, enzymatischer Behandlung im leicht sauren liegenden pH konnte keine Reduktion der PET-Masse aus dem Mischgewebe festgestellt werden. Wie man auch aus Tabelle 10 entnehmen kann, spielt die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Hydrolyse der PET-Fasern und sie hat einen größeren Einfluss darauf, als die NaOH-Konzentration der Vorbehandlung. Während bei den Versuchen bei Raumtemperatur maximal 19 % der PET-Fasern in Dispersion gingen, konnte bei höheren NaOH-Konzentrationen durch eine Erhöhung auf 53 °C eine signifikante Umsatzsteigerung festgestellt werden. Für geringere NaOH-Konzentrationen, bis zu ca. 20-%-iger NaOH, war eine noch höhere Behandlungstemperatur für eine vollständige Hydrolyse nötig. Bei 100 °C war das gesamte PET-Fasermaterial der alkalisch vorbehandelten Proben hydrolysiert.

Die Ergebnisse der Versuche zur alkalischen Hydrolyse des PET ohne Verwendung der Enzymmischung weisen keinen Unterschied zu den Ergebnissen in Anwesenheit der

Enzyme auf, ein qualitätsmindernder Einfluss der enzymatischen Hydrolyse der Cellulose auf den PET kann daher ausgeschlossen werden.

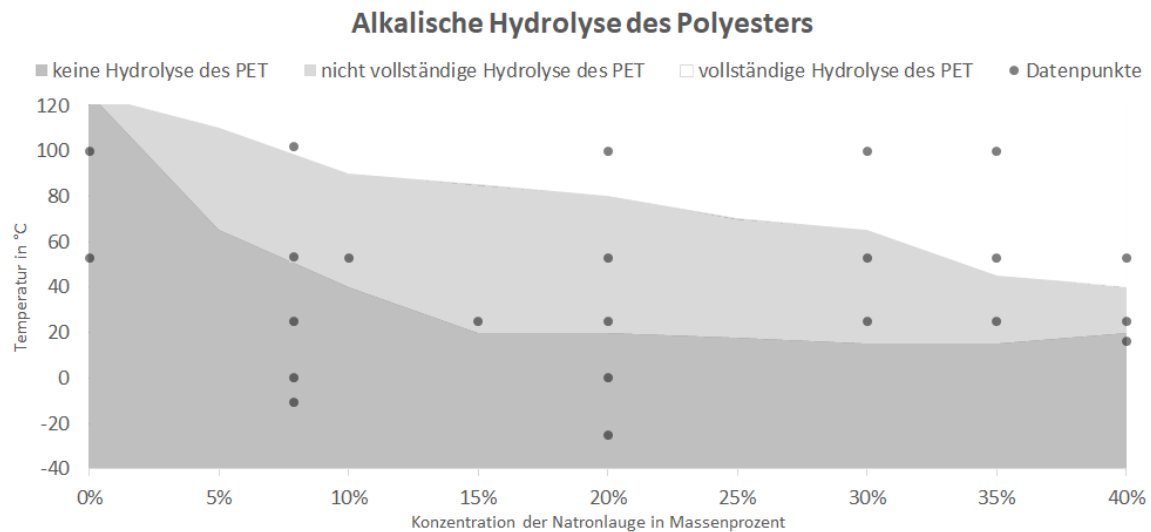


Abbildung 20: Bedingungen für eine sechsstündige, alkalische Vorbehandlung, bei denen die PET-Fasern aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40), mit einer anschließenden, 24-stündigen enzymatischen Hydrolyse, vollständig hydrolysiert werden sowie die Bedingungen, bei denen die Hydrolyse des PET einsetzt

Die Grafik in Abbildung 20 zeigt die vorgeschlagenen Bedingungen, ab denen sowohl eine beginnende, als auch eine vollständige alkalische Hydrolyse der PET-Fasern zu beobachten ist. Die untere Fläche zeigt die Grenze, ab der eine alkalische Hydrolyse des PET einsetzt, während die obere, weiße Fläche die Parameter einer vollständigen Hydrolyse beschreibt. Die Datenpunkte entsprechen den Werten in Tabelle 10.

In Abbildung 21 ist die Kombination der enzymatischen Hydrolyse der Cellulose und der alkalischen Hydrolyse der PET-Fasern in einer Grafik dargestellt.

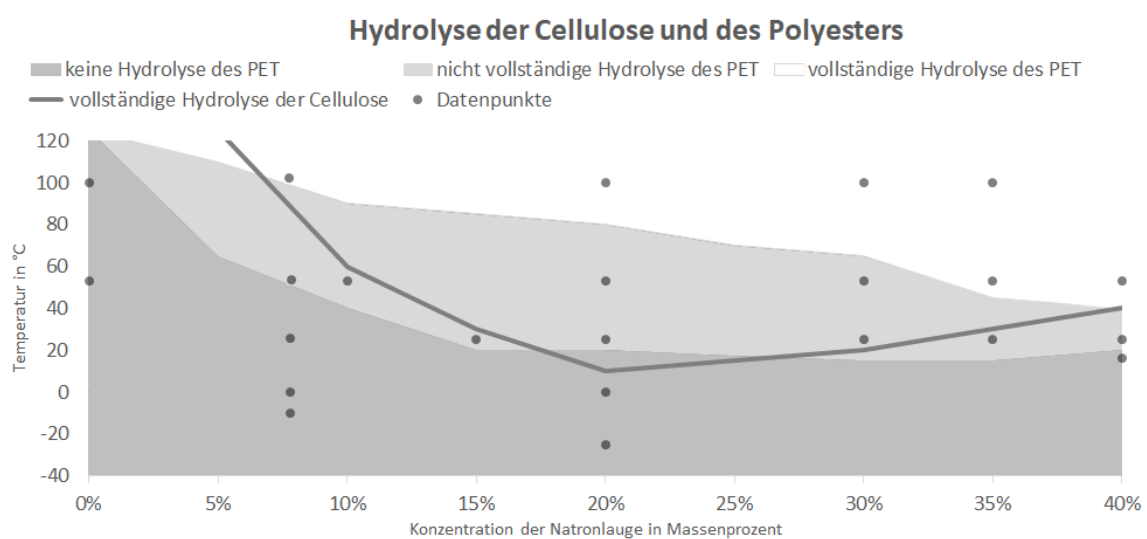


Abbildung 21: Bedingungen für eine sechsstündige, alkalische Vorbehandlung, bei denen die Cellulose- und PET-Fasern aus dem Mischgewebe CO/PET (60/40), mit einer anschließenden, 24-stündigen enzymatischen Hydrolyse, vollständig hydrolysiert werden sowie die Bedingungen, bei denen die Hydrolyse des PET einsetzt

Man kann erkennen, dass der Start der PET-Hydrolyse fast bei allen Parametern schon vor der vollständigen enzymatischen Hydrolyse der Cellulose einsetzt. Es gibt nur einen kleinen Bereich bei einer NaOH-Konzentration von ca. 20 % und Temperaturen um die 15 °C, bei dem die Cellulose vollständig hydrolysiert vorliegt, bevor der PET angegriffen wird. In diesem Bereich wäre es demnach möglich, die Cellulose komplett abzutrennen und die PET-Fasern ohne Verluste zurückzugewinnen. Die verlustfreie Rückgewinnung der Baumwollfasern ist durch alleinige Behandlung in NaOH bei höheren Temperaturen möglich, wenn die PET-Fasern rückstandslos hydrolysiert wurden. Der hier angegebene Bereich bezieht sich aber nur auf die Hydrolyse der Fasern nach sechsständiger Vorbehandlung und 24-stündiger enzymatischer Hydrolyse. Längere Behandlungsdauern könnten dazu führen, dass eine vollständige Hydrolyse schon bei mildereren Bedingungen stattfindet.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es die Auswirkungen der Natronlauge auf verschiedene cellulose Reinfasern und Cellulose-PET-Mischgewebe zu betrachten, in Hinblick auf die Quell- und Löseeigenschaften der Cellulose und deren Aktivierung bzw. Vorbehandlung für eine nachfolgende enzymatische Hydrolyse. Im Zuge dessen wurde auch die Hydrolyse der PET-Fasern im Mischgewebe betrachtet.

Zuerst wurde das Quell- und Löseverhalten verschiedener Fasern und Mischgewebe untersucht. Von jeder Faser und einigen Mischtextilen wurden zu diesem Zweck Proben zu jeweils 5 g vorbereitet und für unterschiedliche Behandlungsdauern in 7,8%-iger NaOH bei ca. 1 °C behandelt. Es konnte gezeigt werden, dass cellulose Fasern mit einem relativ geringem DP, in diesem Fall Lyocell- und Viskosefaser, sich gut quellen ließen und ein Teil der Fasern auch in Dispersion ging. Temperatur und Behandlungsdauer haben hierbei keinen Einfluss auf das Quellverhalten, auf das Dispergieren der Cellulose in der NaOH hat die Temperatur jedoch sehr wohl einen starken Einfluss. Bei einer Behandlung bei Raumtemperatur sank der Anteil der hydrolysierten Lyocellfasern von ca. 40 % auf 1 %. Durch die Beschaffenheit der Baumwolle quellen diese Fasern nicht bzw. nur minimal und gehen auch nicht in Dispersion. Dies ist durch den hohen DP und die Kristallinität der Baumwollfasern begründet und nicht durch eine möglicherweise noch vorhandene Wachsschicht, wie gezeigt werden konnte.

Zur Rückgewinnung der dispergierten und der gequollenen Fasern, durchgeführt an Lyocellfasern, wurden verschiedene Ansätze erprobt, wie das Neutralisieren der Fasern mit Wasser oder verdünnter Zitronensäure und die Rückgewinnung durch Trennung mittels eines Siebs oder einer Zentrifuge. Es konnte gezeigt werden, dass die Abtrennung der Fasern von der Natronlauge sich durch Zentrifugation bei 1000 g für 10 Minuten gut realisieren ließ. Bei einer längeren Zentrifugation beginnen die gefällten Fasern stark zu kompaktieren und lassen sich nur unzureichend neutral waschen. Unterschiede bei der Art der Neutralisation zeigten sich nur bei der benötigten Menge an Neutralisationslösung. Durch das getrennte Neutralisieren des Zentrifugats und des Niederschlags können zudem zwei Fraktionen mit voraussichtlich unterschiedlichem DP rückgewonnen werden.

Die Behandlung von jeweils 5 g Cellulose/PET-Mischtextilien mit denselben Bedingungen zeigte für Baumwolle und Viskose keine Veränderung in deren Löseverhalten, für Lyocell konnte eine Abnahme festgestellt werden. Sowohl die Erhöhung der Behandlungsdauer, als auch die Vorzerkleinerung des Textils zeigten nur bei dem Mischtextil welches Lyocellfasern enthielt eine erhöhte Dispersion der Cellulosefasern in NaOH. So konnte durch Zerkleinerung des Gewebes bei gleicher Behandlungsdauer die doppelte Menge an Lyocellfasern in Dispersion gebracht werden. Weitere Versuche zur Bestätigung der Ergebnisse sollten durchgeführt werden.

Die Versuche zur enzymatischen Hydrolyse der Gewebe konnten zeigen, dass eine Vorbehandlung mit NaOH einen positiven Effekt auf die Hydrolyse der Cellulose hat,

welcher durch eine zusätzliche Zerkleinerung des Gewebes nochmals gesteigert werden kann. So konnte der Anteil an hydrolysiertes Cellulose aus einem reinen Baumwollgewebe von 30 % ohne Vorbehandlung auf 80 % mit Vorbehandlung und Zerkleinerung des Gewebes gesteigert werden. Nach Adjustierung der Enzymmischung konnte die Menge an hydrolysiertes Cellulose auch bei dem CO/PET-Mischgewebe von 1 % auf 60 % erhöht werden. Die verwendete Enzymmischung setzte sich aus zwei Enzymdispersionen zusammen, wobei die Dispersion mit einem höheren Anteil an β -Glucosidasen 75 % der Masse der Mischung ausmachte.

Um eine vollständige enzymatische Hydrolyse der Cellulose innerhalb von 24 Stunden zu erzielen, wurden die Bedingungen der Vorbehandlung, nämlich Temperatur und NaOH-Konzentration, variiert. Man konnte sehen, dass die Konzentration einen größeren Einfluss auf die Hydrolyse hat als die Temperatur. Bei NaOH-Konzentrationen zwischen 20 und 30 % konnte schon bei Raumtemperatur eine vollständige, enzymatische Hydrolyse erzielt werden, während bei Vorbehandlungen mit höheren Konzentrationen eine höhere Temperatur benötigt wird. Bei Vorbehandlungskonzentrationen von unter 10 % konnte keine vollständige Hydrolyse erreicht werden.

Im Zuge dieser Versuche wurde auch die Hydrolyse des PET untersucht. Es war im Gegensatz zur Vorbehandlung und enzymatischen Hydrolyse der Cellulose festzustellen, dass eine hohe Vorbehandlungstemperatur eine vollständige Hydrolyse mehr fördert, als hohe NaOH-Konzentrationen. Die Hydrolyse der PET-Fasern setzte generell erst bei Temperaturen ab 25 °C ein und auch bei einer Konzentration von 40 Massenprozent NaOH konnten bei Raumtemperatur nur 15 % hydrolysiert werden.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Versuche konnten die Bereiche der beginnenden und vollständigen Hydrolyse der PET-Fasern sowie die der vollständigen enzymatischen Hydrolyse der Cellulosefasern, zwischen -30 und 100 °C und zwischen 0 und 40 Massenprozent NaOH, bestimmt werden. Es konnte dadurch bei ca. 20-%-iger NaOH und 15 °C ein Bereich definiert werden, bei dem eine vollständige enzymatische Hydrolyse der Baumwolle möglich ist ohne die PET-Fasern anzugreifen, wodurch diese vollständig rückgewonnen werden können.

Diese Arbeit gibt einen ersten Überblick zu möglichen Methoden zur Rückgewinnung von Cellulose- und PET-Fasern aus Mischtextilien, die vor allem diese beiden Polymere enthalten. In weiterer Folge, um diese Fasern in einen Kreislauf zu integrieren, muss die Qualität des jeweils rückgewonnenen Materials analysiert werden. Im Falle von PET wäre dies mittels dynamischer Differenzkalorimetrie möglich, für Cellulose wird hierbei eine genormte Methode zur Bestimmung der Grenzviskosität, und in weiterer Folge des DP, verwendet, sowie spektroskopische Methoden zur Messung des Kristallinitätsgrades.

Des Weiteren wurden für alle Hydrolyseversuche die Behandlungsdauern konstant gehalten, während Temperatur und NaOH-Konzentration der Vorbehandlung variiert wurden. Durch Untersuchungen zur Variation der Behandlungsdauern, sowohl die der Aktivierung/Hydrolyse in NaOH, als auch die der enzymatischen Hydrolyse der Cellulose, könnten die Versuchsbedingungen noch optimiert werden. Auch das Einführen einer

konstanten Bewegung bzw. Durchmischung der NaOH und der Enzym-Puffer-Dispersion könnte zu einer Verbesserung der Hydrolyserate führen. Ebenfalls können in weiterführenden Experimenten Gewebe mit anderen Komponenten, wie Polyamid, Wolle, Elasthan und anderen Cellulosefasern, untersucht werden.

6. Literatur

AATCC Committee. (1977). Fibers in Textiles: Identification. *AATCC Technical Manual*, 53, 57-72.

Bali, G., Meng, X., Deneff, J. I., Sun, Q., & Ragauskas, A. J. (2014). The Effect of Alkaline Pretreatment Methods on Cellulose Structure and Accessibility. *ChemSusChem*, 8(2), 275-279. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402752>

Bayer, E.A., Chanzy, H., Lamed, R., & Shoham, Y. (1998). Cellulose, cellulases and cellulosomes. *Current Opinion in Structural Biology*, 8(5), 548-557. [https://doi.org/10.1016/S0959-440X\(98\)80143-7](https://doi.org/10.1016/S0959-440X(98)80143-7)

Berlin, A., (2013). No Barriers to Cellulose Breakdown. *Science*, 342(6165). 1454-1456. <https://doi.org/10.1126/science.1247697>

Borbély, E. (2008). Lyocell, the New Generation of Regenerated Cellulose. *Acta Polytechnica Hungarica*, 5(3). abgerufen am 26.07.2021 von http://acta.uni-obuda.hu/Borbelyne_15.pdf

Bsve. (2020). *Demand, Consumption, Reuse and Recycling of Clothes and Textiles in Germany*. G.F.A.f.S.R.M.a.W.M.(b. e. V.). abgerufen am 21.07.2021 von https://www.bvse.de/dateien2020/2-PDF/02-Pressse/06-Textil/2020/bvse-Textilstudie_2020_eng.pdf

Budtova, T., & Navard, P. (2016). Cellulose in NaOH-water based solvents: a review. *Cellulose*, 23, 5-55. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0779-8>

Chapagain, A. K., Hoekstra, A. Y., Savenije, H. H. G., & Gautam, R. (2005). The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries. *Ecological Economics*, 60(1), 186-203. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2005.11.027>.

Chen, J. (2015). Chapter 4 – Synthetic Textile Fibers: Regenerated Cellulose Fibers. In R. Sinclair (Eds.), *Textiles and Fashion* (pp. 79-95). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00004-0>

Chen, W., Abe, K., Uetani, K., Yu, H., Liu, Y., & Yano, H. (2014). Individual cotton cellulose nanofibers: Pretreatment and fibrillation technique. *Cellulose*, 21, 1517-1528. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0172-z>

Chow, N., & Wu, J. H. D. (2017). Chapter 10 – The Cellulosome: A Supramolecular Assembly of Microbial Biomass-Degrading Enzymes. In G. Brahmachari (Eds.), *Biotechnology of Microbial Enzymes* (pp. 243-266). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803725-6.00010-8>

CIRFS (2021). *Statistical Yearbook* (56th edition).

Conrad, C. M. (1944). Determination of Wax in Cotton Fiber – A new Alcohol Extraction Method. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 16(12), 745-748. <https://doi.org/10.1021/i560136a007>

Cotton Incorporated. (2021). *Cotton for Nonwoven Technical Guide: Cotton Morphology and Chemistry*. abgerufen am 20.07.2021 von <https://www.cottoninc.com/quality-products/nonwovens/cotton-fiber-tech-guide/cotton-morphology-and-chemistry/>

Credou, J., & Berthelot, T. (2014). Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *Journal of materials chemistry B, Royal Society of Chemistry*, 2, 4767-4788. <https://doi.org/10.1039/c4tb00431k>

Crow. (2021). *Polyester Fibers*. Polymer Properties Database. abgerufen am 26.07.2021 von <https://polymerdatabase.com/Fibers/Polyester.html>

Das, K., Ray, D., Bandyopadhyay, N. R., & Sengupta, S. (2010). Study of the Properties of Microcrystalline Cellulose Particles from Different Renewable Resources by XRD, FTIR Nanoindentation, TGA and SEM. *J Polym Environ*, 18, 355-363. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0167-2>

Davidson, G. F. (1934). 12 – the Dissolution of Chemically Modified Cotton Cellulose in Alkaline Solutions. Part I – In Solutions of Sodium Hydroxide, Particularly at Temperatures below the Normal. *Journal of the textile Transactions*, 25(5), 174-196. <https://doi.org/10.1080/19447023408661621>

De, S., & Luque, R. (2015). Integrated enzymatic catalysis for biomass deconstruction: a partnership for a sustainable future. *Sustain chem process*, 3(4). <https://doi.org/10.1186/s40508-015-0030-9>

Deopura, B. L., & Padaki, N. V. (2015). Chapter 5 – Synthetic textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres. In R. Sinclair (Eds.), *Textiles and Fashion* (pp. 97-114). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00005-2>

Dimarogona, M., Topakas, E., & Christakopoulos, P. (2012). Cellulose degradation by oxidative enzymes. *Computational and structural biotechnology journal*, 2(3). <https://doi.org/10.5936/csbj.201209015>

EU. (2018), *Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018 amending Directive 2008/98/EG on waste*. Official Journal of the European Union, 2018. 61(L150), 109-140.

EU. (2008), *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives*. Official Journal of the European Union, 2008. L312, 3-30.

Gardner, K. H., & Blackwell, J. (1974). The Structure of Native Cellulose. *Biopolymers*, 13(10), 1975-2001. <https://doi.org/10.1002/bip.1974.360131005>

Hall, M., Bansal, P., Lee, J. H., Realff, M. J., & Bommarius, A. S. (2010). Cellulose crystallinity – a key predictor of the enzymatic hydrolysis rate. *FEBS Journal*, 277(6), 1571-1582. <https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2010.07585.x>

Henkel, M. (2017, April 18). *Baumwolle II – Von der Rohware zum Stoff*. Carlmarie Magazin. <https://www.carlmarie.de/magazin/wissen/baumwolle-teil2-verarbeitung/>, abgerufen am 22.07.2021

Hosseine Ravandi, S. A., & Valizadeh, M. (2011). 2 – Properties of fibers and fabrics that contribute to human comfort. *Improving Comfort in Clothing* (pp. 61-78). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9780857090645.1.61>

Ipsmiller, W., Piribauer, B., Vecchiato, S., Bartl, A., Gübitz, G., & Ruppert, G. (2019, June). Circular economy solution for flame-retardant protective clothing. *Technical Textiles*, 3, 185-188.

IVC. (2017). *Chemiefasern 2017*. Industrievereinigung Chemiefaser e. V. abgerufen am 21.07.2021 von http://213.83.8.8/live/index.php?page_id=42

Jaffe, M., East A. J., Feng, X. (2020a). 2 – Fiber process-structure-property relationship. In M. Jaffe, J. D. Menczels (Eds.), *Thermal Analysis of Textiles and Fibers* (pp.7-15). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100572-9.00002-1>

Jaffe, M., East A. J., Feng, X. (2020b). 2 – Polyester fibers. In M. Jaffe, J. D. Menczels (Eds.), *Thermal Analysis of Textiles and Fibers* (pp.133-149). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100572-9.00008-2>

Janser, E. (2020). Besprechung: Enzyme zur Verwendung in der Textilhydrolyse. (P. Kählig, Interviewer). Wien, ICEBE.

Jiao, C., & Xiong, J. (2014). Accessibility and Morphology of Cellulose Fibres Treated with Sodium Hydroxid. *BioResources*, 9(4), 6504-6513. <https://doi.org/10.15376/biores.9.4.6504-6513>

Khajavi, R., Berendjichi, A., Moghaddam, M. B., & Akhiani, M. (2015). Ultrasound-Assisted Mercerizing Process of Cotton Fabric: A Numerical Model Based on Response Surface Methodology (RSM). *Fibers and Polymers*, 16(6), 1281-1288. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-1281-5>

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: faszinierendes Biopolymer und nachhaltiger Rohstoff. *Angewandte Chemie*, 117(22), 3422-3458. <https://doi.org/10.1002/ange.200460587>

Korolkow, J. (2015). Konsum, Bedarf und Wiederverwendung von Bekleidung und Textilien in Deutschland. Studie, bvse e. V. Bonn, https://www.bvse.de/images/pdf/Leitfaeden-Broschueren/150914_Textilstudie_2015.pdf, abgerufen am 21.07.2021

Koslowski, H.-J. (2012). *Chemiefaser-Lexikon* (12th ed.). Deutscher Fachverlag GmbH, Frankfurt am Main. ISBN 978-3-87150-876-9

Krässig, H., Schurz, J., Steadman, R. G., Schliefer, K., Albrecht, W., Mohring, M., & Schlosser, H. (2004). Cellulose. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. <https://doi.org/10.1002>

Kreze, T., Strnad, S., Stana-Kleinschek, K., & Ribitsch, V. (2001). Influence of aqueous medium on mechanical properties of conventional and new environmentally friendly regenerated cellulose fibers. *Materials Research Innovations*, 4(2-3), 107-114. <https://doi.org/10.1007/s100190000089>

Krings, W. (2004). Die Viskosität und die Dichte von Natronlaugen bis zu hohen Konzentrationen und bei höheren Temperaturen. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 255(4-5), 294-298. <https://doi.org/10.1002/zaac.19482550408>

Lang, H. (1986). Die Reaktion zwischen Natronlauge und Cellulose unter besonderer Berücksichtigung der Solvatationsgrade der Natrium- und Hydroxylionen. *Acta Polymerica*, 37(10), 613-620. <https://doi.org/10.1002/actp.1986.010371005>

Maxwell, J. M., Gordon, S., & Huson, M. (2003). Internal Structure of Mature and Immature Cotton Fibers Revealed by Scanning Probe Microscopy. *Textile Research Journal*, 73(11), 1005-1012. <http://doi.org/10.1177/004051750307301111>

Novozymes. (2017). *Novozymes Cellic® CTec3 HS – secure your plant's lowest cost*. https://www.novozymes.com/-/media/Project/Novozymes/Website/website/advance-your-business/05_L2_Bioenergy/Benefit-sheets/Cellic-CTec3-HS-application-sheet-NA.pdf

OUVERTES project. (2005). *Report by textile reuse and recycling players on the status of the industry in Europe*. abgerufen am 21.07.2021 von https://www.textile-recycling.org.uk/downloads/Report_Ouvertes_Project_June2005%5B1%5D.pdf

Pérez, S., & Samain, D. (2010). Structure and Engineering of Celluloses. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 64, 25-116. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(10\)64003-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(10)64003-6)

Perepelkin, K. E. (2007). Lyocell fibres based on direct dissolution of cellulose in N-methylmorpholine N-oxid: Development and prospects. *Fibre Chem*, 39, 163-172. <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0032-9>

Quiroz-Castañeda, R. E., & Folch-Mallol, J. L. (2013). Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars. In A. K. Chandel & S. S. d. Silva (Eds.), *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass – Techniques, Applications and Commercialization* (pp. 275). InTech. <https://doi.org/10.5772/53719>

Refashion. (2020). *annual report #2019*. Abgerufen am 21.07.2021 von https://refashion.fr/pro/sites/default/files/fichiers/ECO_TLC_EN_BD.pdf

Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., & Kosma, P. (2001). The chemistry of side reactions and by product formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Progress in Polymer Science*, 26(9), 1763-1837. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00023-5)

Sajn, N. (2019). *Environmental impact of textile and clothing industry*. EPRS - European Parliamentary Research Service. [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/633143/EPRS_BRI\(2019\)633143_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2019/633143/EPRS_BRI(2019)633143_EN.pdf)

Singh, S., & Murthy, Z. V. P. (2017). Study of cellulosic fibres morphological features and their modifications using hemicelluloses. *Cellulose*, 24, 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1353-3>

Singhania, R. R., Adsul, M., Pandey, A., & Patel, A. K. (2017). 4 – Cellulases. In A. Pandey, S. Negi & C. R. Soccol (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp.73-101). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00004-X>

Sinha, V., Patel, M. R., & Patel, J. V. (2010). Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *J Polym Environ*, 18, 8-25. <https://doi.org/10.1007/s10924-008-0106-7>

Shen, L., Worrell, E., & Patel, M. K. (2010). Environmental impact assessment of man-made cellulose fibres. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2), 260-274. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.10.001>

Sobue, H., Kiesing, H., & Hess, K. (1939). Das System Cellulose-Natriumhydroxid-Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 43(5), 309-326. <https://doi.org/10.1515/zpch-1939-4324>

Stana-Kleinschek, K., Strand, S., & Ribitsch, V. (2004). Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibers. *Polymer Engineering and Science*, 39(8), 1412-1424. <https://doi.org/10.1002/pen.11532>

Staudinger, H., & Mohr, R. (1941). Über den Unterschied zwischen umgefällten und merzerisierten Cellulosen von den nativen Faserzellulosen. *Journal für praktische Chemie*, 158(9-12), 233-244. <https://doi.org/10.1002/prac.19411580901>

USDA. (2021). *Cotton: World Market and Trade*. United State Department of Agriculture. abgerufen am 21.07.2021 von <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/cotton.pdf>

Vasconcelos, A., & Cavaco-Paulo, A. (2006). Enzymatic removal of cellulose from cotton/polyester fabric blends. *Cellulose*, 13, 611-618. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9063-2>

Wade, M., Ike, M., & Tokuyasu, K. (2010). Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 543-548. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.014>

Wakelyn, P.J., Bertoniere, N. R., French, A. D., Thibodeaux, D. P., Triplett, B. A., Rousselle, M.-A., Goynes, W. R., Jr., Edwards, J. V., Hunter, L., McAlister D. D., & Gamble, G. R. (2007). *Cotton Fiber Chemistry and Technology*. CRC Press. <https://swsu.ru/sbornik-statey/pdf/024543.pdf>, abgerufen am 20.07.2021

Wang, Y. (2008). *Cellulose fiber dissolution in sodium hydroxide solution at low temperature: dissolution kinetics and solubility improvement*. [Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology]. Georgia Tech Theses and Dissertations. <http://hdl.handle.net/1853/26632>

Welle, F. (2011). Twenty years of PET bottle recycling – An overview. *Ressources Conservation and Recycling*, 55(11), 865-875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>

Wendler, F., Schulze, T., Ciechanska, D., Wesolowska, E., Wawro, D., Meister, F., Budtova, T., & Liebner F. (2012). Cellulose Products from Solutions: Film, Fibres and Aerogels. In P. Navard (Eds.), *The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE)* (pp. 153-185). https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0421-7_6

Wilkes, A. G. (2001). 3 – The viscose process. *Regenerated Cellulose Fibres* (pp. 37-61). Woodhead Publishing series in Textiles. <https://doi.org/10.1533/9781855737587.37>

Yamashiki, T., Kamide, K., Okajima, K., Kowsaka, K., Matsui, T., & Fukase, H. (1988). Some Characteristic Features of Dilute Aqueous Alkali Solutions of Specific Alkali Concentration (2.5 mol l⁻¹) Which Posses Maximum Solubility Power against Cellulose. *Polymer Journal*, 20(6), 447-457. <https://doi.org/10.1295/POLYMJ.20.447>

Yu, C. (2015). Chapter 2 – Natural Textile Fibres: Vegetable Fibres. *Textile and Fashion* (pp. 29-56). Woodhead Publishing Series in Textiles. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-931-4.00002-7>

Zhang, S., Chen, C., Duan, C., Hu, H., Li, H., Li, J., Lui, Y., Ma, X., Stavik, J., & Ni, Y. (2018). Regenerated cellulose by the Lyocell process, a brief review of the process and properties. *BioResources*, 13, 1-16. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.Zhang>

Zhang, Y-P. P., & Lynd, L. R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 88(7), 797-824. <https://doi.org/10.1002/bit.20282>