



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Enzymatische Hydrolyse zellstoffbasierter Fasern

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Dr. techn. Dipl.-Ing. Andreas Bartl

Dipl.-Ing. Benjamin Piribauer

eingereicht an der Technischen Universität Wien,

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

von

Bernadette Steinacker

1425218

Wien, 23.05.2019

Bernadette Steinacker

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, 23.05.2019

Bernadette Steinacker

DANKSAGUNG

Die Versuche für diese Diplomarbeit wurden am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Benjamin Piribauer für seine laufende Hilfe bei den Laborversuchen und der Literaturrecherche. Auch die Möglichkeit, die letzten Prüfungen meines Masterstudiums während der Diplomarbeit abzuschließen, hat mir sehr geholfen.

Spezieller Dank geht an Herrn Andreas Bartl für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit zu verfassen. Außerdem würde ich auch gerne den Mitarbeitern des Instituts für die vielen guten Mittagessen, die nette Aufnahme ins Team und natürlich die wissenschaftliche Hilfe danken. Zusätzlich möchte ich auch die Firma Lenzing AG für das Bereitstellen der Fasern, Lyocell, Modal und Viskose, welche für die Versuche erforderlich waren, hervorheben.

Besonderer Dank gilt natürlich meinem Ehemann, Herrn Stephan Steinacker, für die endlose Unterstützung sowohl in meiner privaten als auch akademischen Laufbahn. Ich hätte mein Studium ohne seine Hilfe nicht auf diese Art und Weise abschließen können.

Auch bedanken will ich mich bei meinen Eltern, Frau Claudia Poosch und Herrn Franz Poosch-Böckl für die mentale und finanzielle Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums. Auch meine Geschwister, Raimund, Theresia und Leonhard Poosch waren immer für mich da. Meine Dankbarkeit gilt auch meiner Schwiegermutter Frau Irmgard Steinacker für die Wohngemeinschaft während meines Masterstudiums und das regelmäßige Power-Frühstück.

Kurzfassung

Enzymatische Hydrolyse zellstoffbasierter Fasern

Recycling von Alttextilen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Zum einen steigt der Verbrauch stark an, zum anderen ist das Thema in den Fokus der EU Kommission gerückt und in den nächsten Jahren sind strenge Quoten für Wiederverwendung und Recycling zu erwarten. Zurzeit werden Altbekleidungen primär als Secondhandware in Schwellen- und Entwicklungsländer exportiert. Recyclingverfahren, die sowohl ökonomischen als auch ökologischen Kriterien genügen, stecken noch in den Kinderschuhen. Insbesondere die Verwertung von textilen Mischgeweben aus Polyester und Baumwolle, die am Markt weit verbreitet sind, stellen eine große Herausforderung dar. Ein derzeit vielversprechender Weg stellt die enzymatische Hydrolyse dar, bei der die zellulosischen Textilbestandteile in Glukose abgebaut werden und der zurückbleibende Polyester als Sekundärrohstoff gewonnen wird. Die vorliegende Arbeit untersucht unter anderem die Haupteinflussfaktoren dieses Prozesses. Es wurde das Hydrolyseverhalten von Baumwolle, einer Naturfaser auf Zellulosebasis, und den zellulosischen Kunstfasern Viskose, Modal und Lyocell eingehend untersucht. Es konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den chemisch nahezu identen Fasern gezeigt werden, wobei der Polymerisationsgrad und die Kristallinität den entscheidendsten Einfluss haben. Die Resultate erlauben auch den Schluss, dass das enzymatische Hydrolyseverhalten weitgehend parallel mit der biologischen Abbaubarkeit einhergeht und daher die Möglichkeit für einen Schnelltest bietet.

Abstract

Enzymatic Hydrolysis of Pulp-Based Fibers

The Recycling of waste textiles is becoming increasingly important. This is due to the growing consumption and the changing focus of the EU Commission. During the next few years more severe environmental regulations must therefore be expected. Currently waste textiles are primarily exported to emerging and developing countries as second-hand goods. Recycling processes which meet the economical as well as the ecological criteria are still at the very beginning. Especially the reutilization of blended fabrics of polyester and cotton, which is widely available on the market, is a main concern. Presently the enzymatic hydrolysis seems a promising approach since the cellulosic component is transformed into glucose and the remaining polyester can be used as a secondary resource. This thesis examines the main steering parameters. Hence, the hydrolysis of cotton, a natural fiber based on cellulose, and the cellulosic man-made fibers viscose, modal and lyocell are inspected. Although those fibers are chemically almost identical a significant difference is detected. Whereby the degree of polymerization and the crystallinity have the highest impact. The results also allow the conclusion that the enzymatic hydrolysis and the biological degradability have common influencing parameters. Therefore this process also offers the possibility of operating as a quick test for the biological degradation.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	3
2	AUFGABENSTELLUNG	7
2.1	Problemstellung	7
2.2	Vorgehensweise	7
3	GRUNDLAGEN	8
3.1	Betrachtete Fasermaterialien.....	8
3.1.1	Baumwolle.....	9
3.1.1.1	Chemische Zusammensetzung.....	10
3.1.1.2	Mechanische Eigenschaften	11
3.1.1.3	Ökonomische Faktoren	12
3.1.2	Viskose.....	13
3.1.3	Lyocell.....	16
3.1.4	Modal.....	18
3.2	Enzymatische Hydrolyse.....	19
3.2.1	Enzym.....	19
3.2.2	Mechanismus.....	20
4	PRAKTISCHE UMSETZUNG	22
4.1	Enzymatische Hydrolyse.....	25
4.1.1	Enzymmenge als Einflussparameter	25
4.1.2	Fasermasse als Einflussparameter.....	26
4.1.3	Hydrolysedauer als Einflussparameter.....	27
4.1.4	Faserlänge als Einflussparameter.....	28
4.1.4.1	Zerkleinerung	28
4.1.4.2	Optische Bildanalyse.....	29
4.1.4.3	Enzymatische Hydrolyse	31
4.1.5	Vorbehandlung als Einflussparameter	32
4.1.5.1	Waschen.....	32
4.1.5.2	Natronlauge und Urea	33
4.2	Kristallinität.....	34
4.3	Polymerisationsgrad	35

5	BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT	37
6	DISKUSSION	39
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	42
8	VERZEICHNISSE	44
8.1	Literaturverzeichnis	44
8.2	Abkürzungsverzeichnis	49
8.3	Tabellen	50
8.4	Abbildungen.....	51
9	ANHANG	I

1 Einleitung

Die Verwendung von Naturfasern ist seit jeher bekannt, während die synthetischen Fasern eine jüngere Erfindung sind. Mittlerweile hat Polyester den Gebrauch der Baumwolle eingeholt und ist somit die am meisten verbreitete Faser. Während die Produktion der Baumwollfaser in den letzten 10 Jahren einigermaßen konstant verlief, stieg vor allem die von Polyester rasant an. Die Herstellung von Zellulosefasern ist leicht am Steigen, jedoch nicht annähernd wie die von Polyester. Zu sehen sind die Produktionszahlen einiger Fasern und Fasergruppen in Abbildung 1. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Baumwolle, Lyocell, Modal und Viskose. [1]

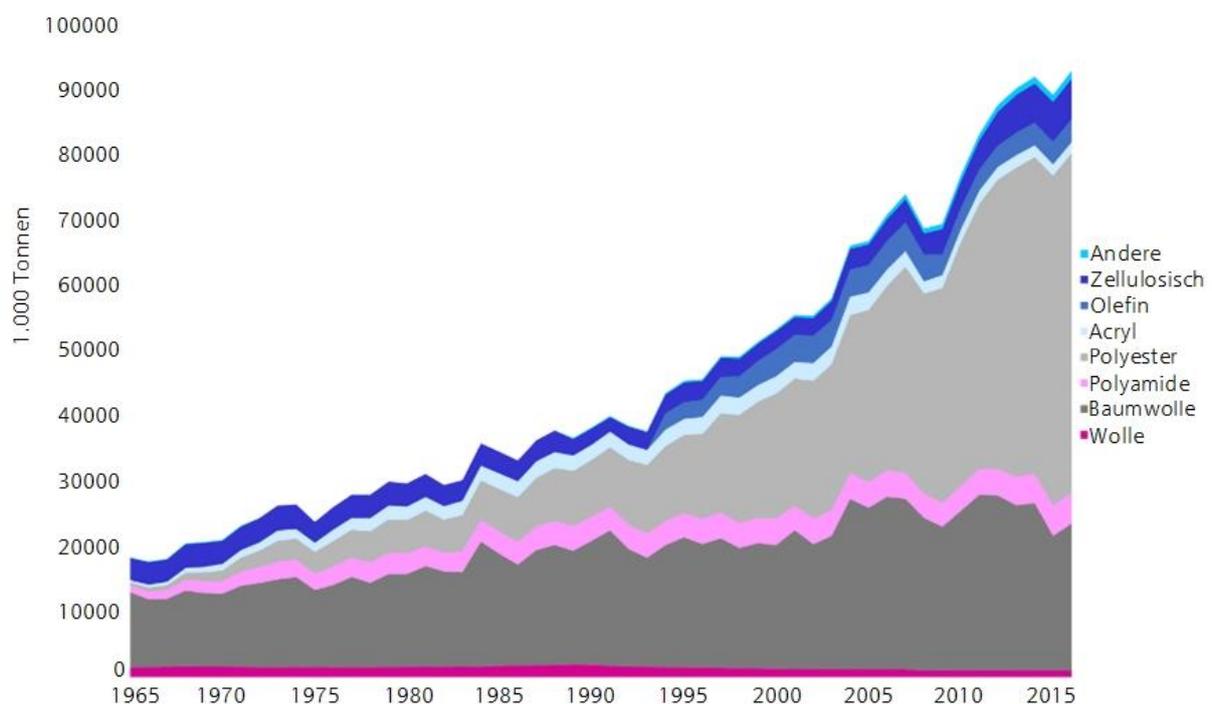


Abbildung 1: Produktion nach Faserart [1]

Vor allem die Textilien, welche aus einem Fasermix hergestellt sind, bereiten dem Recyclingprozess am meisten Probleme, da diese zuvor getrennt werden müssen. Am öftesten ist eine Kombination der synthetischen Faser Polyester mit der Naturfaser Baumwolle am Markt vertreten, da diese zwei Fasermaterialien auch am weitesten verbreitet sind.

Die erste synthetische Faser war Polyamid, besser bekannt unter dem Namen Nylon. Die Herstellung im großen Maßstab begann 1938. Kurz danach wurde 1946 das Patent für Polyester erteilt. [2] In den letzten Jahren fand eine große Weiterentwicklung der synthetischen Fasern statt, welche mittlerweile viele vorteilhafte mechanische Eigenschaften gegenüber den Naturfasern aufweisen. So sind diese zum Beispiel oft weniger dicht und dennoch steif mit hohen Festigkeiten. Naturfasern sind wiederum

komfortabler zu tragen und erneuerbar. Beide Fasern erfahren ein Wachstum am Markt und werden immer mehr außerhalb der Bekleidungsindustrie verwendet. Durch diese Zunahme steigen natürlich proportional dazu die Textilabfälle. [2]

Die sinkenden Preise der Kleidung gemeinsam mit dem Konsumverhalten der wachsenden Bevölkerung führen zu einer durchschnittlichen Nutzungsdauer der Bekleidung von 3,3 Jahren. [3] Dem Trend zufolge sinkt die Lebensdauer allerdings laufend. Laut einer Studie von Y. Hu et al. [4], die 2018 veröffentlicht wurde, fallen pro Jahr und Einwohner global durchschnittlich 32 kg Textilabfall an. Von diesen Massen landen ca. 85 % auf Deponien oder werden verbrannt, obwohl 95 % davon fürs Recycling geeignet wären. Generell wird zwischen Preconsumer und Postconsumer Recycling unterschieden. Unter Preconsumer Recycling versteht sich das Wiederverwerten eines Stoffes, z.B.: Industrieabfälle, vor dessen Auslieferung an den Konsumenten. Typischerweise erfolgt hier die Verwendung in anderen Industrien, wie z.B. dem Automotivsektor. Das Postconsumer Recycling beschreibt dagegen das Verwenden nach dem Gebrauch des Konsumenten. Dies geschieht bis jetzt hauptsächlich durch Second-Hand-Verwertung. [2-6]

Eine englische Hilfsorganisation namens WRAP – Waste and Resources Action Programme – beschäftigt sich ausführlich mit den Auswirkungen der wachsenden Textilindustrie auf die Umwelt. So untersuchte sie unter anderem die Umweltauswirkungen der Textilindustrie. Nach der Wohn-, Transport- und Lebensmittelindustrie weist die Textilindustrie den viertgrößten Einfluss auf unsere Erde auf. [5] Hier spielt auch der hohe Wasserverbrauch für das Waschen bzw. Produzieren von Fasern eine große Rolle. Für 1 kg Baumwolle werden 10.000–20.000 Liter Wasser benötigt. Diese Zahl ist abhängig vom Standort des Feldes bzw. der Produktion. Der Landverbrauch für Baumwolle wird weltweit auf ca. 3 % der Landwirtschaftsflächen geschätzt. Dabei wird allerdings ein Verbrauch an Schädlingsbekämpfungsmitteln von etwa 25 % des Weltbedarfs angenommen. Obwohl Baumwolle eine Naturfaser ist, entwickelt diese weltweit immer mehr einen negativen Ruf auf Grund des schlechten ökologischen und sozialen Einflusses. [1, 2, 5, 6]

S. S. Muthu et al. [7] sammelten Daten verschiedener Fasern und bildeten zwei verschiedene Indizes, welche die Umweltauswirkung bzw. die ökologische Nachhaltigkeit dieser beschreiben. Hierbei zogen sie verschiedene Faktoren Y_j , wie die biologische Abbaubarkeit, die CO_2 -Absorption und O_2 -Emission, den Energie- und Wasserverbrauch, uvm. in Betracht. Mit Hilfe von Gewichtungsfaktoren α_j wurden diese daraufhin addiert und sind in Abbildung 2 zu sehen. Ein höherer Index für ökologische Nachhaltigkeit (ESI) zeigt eine niedrigere Auswirkung auf die Umwelt,

anders als beim Index für die Umweltauswirkung (EI), der proportional mit dieser wächst. Mathematisch sind diese beiden Indizes wie folgt beschrieben: [7]

$$EI = \sum \alpha_j Y_j \quad \text{Formel 1-1}$$

$$ESI_k = \left(1 - \frac{EI_k}{EI_{max}}\right) \cdot 100 \quad \text{Formel 1-2}$$

Der Unterschied zwischen Baumwolle und Bio-Baumwolle ist hauptsächlich die Nutzung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und deren Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit zurückzuführen. [7]

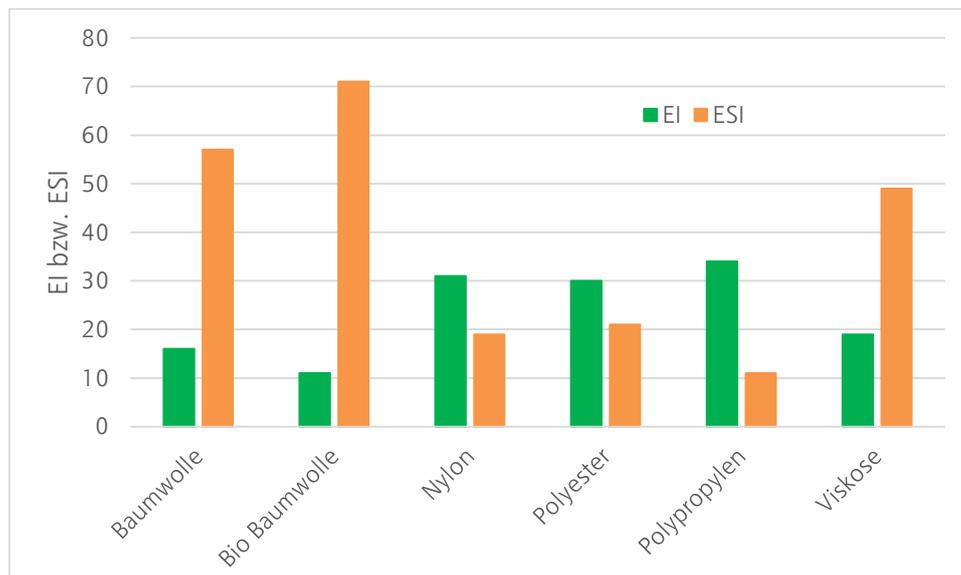


Abbildung 2: Umweltauswirkung (EI) und ökologische Nachhaltigkeit (ESI) verschiedener Fasern [7]

In den meisten Studien wird nicht zwischen verschiedenen regenerierten Zellulosen unterschieden. Die Betrachtung der Viskose erfolgt, je nach Studie, einzeln oder gemeinsam mit Modal und Lyocell als Rayon. Außerdem ist hier ein Unterschied zwischen der von der Lenzing AG in Asien und der von der Lenzing AG in Österreich produzierten Viskosefaser aufzuzeigen. Die in Österreich produzierte Viskose weist einen geringeren Index für Umweltauswirkung als die klassische Baumwolle auf, wobei die asiatische einen größeren EI besitzt. Modal und Lyocell haben beide einen geringeren Index für Umweltauswirkung als Baumwolle und Viskose, wobei letztere den kleinsten unter den regenerierten Fasern innehat. [8]

Zellulose ist einerseits hydrophil, besitzt andererseits allerdings viele inter- und intramolekulare Wechselwirkungen, vor allem Wasserstoffbrücken. Diese hindern das Auflösen der Zellulose in wässrigen Lösungen, weshalb regenerierte Zelluloseherstellungsverfahren oft auf verschiedene Lösungsmittel setzen, welche

wiederum eine Belastung für die Umwelt darstellen können. Dies ist unter anderem ein Grund für die lange Suche nach einem passenden Lösungsmittel für den Lyocell-Prozess. Die steigenden Umweltauflagen vermindern hierfür die Wirtschaftlichkeit dieser Prozesse. [9, 10]

Um diese zunehmenden Textilabfälle verwerten zu können, wird auf dem Gebiet des Recyclings dieser geforscht. Mit Hilfe von enzymatischer Hydrolyse lassen sich zellulosebasierte Fasern aus Geweben, Gestriken, usw. zu Glucose umwandeln. Ein Großteil der gekauften Textilien besteht aus einem Fasermix, welcher sich oftmals aus synthetischen Polymeren und regenerierter Zellulose zusammensetzt. Die häufigste Kombination bei diesen Textilien ist Polyester und Baumwolle, da diese zwei auch mit Abstand am meisten produziert werden. Mit Hilfe der enzymatischen Hydrolyse lässt sich die Zellulose von den synthetischen Polymeren trennen. Die Produkte dieser Hydrolyse können daraufhin weiterverarbeitet werden. Durch das Hydrolysieren der Zellulose entsteht Glukose. Diese ist eine Plattformchemikalie – eine Grundchemikalie aus nachwachsenden Rohstoffen – und wird in diesem Fall vor allem für die Produktion von Biogas und Flüssigkraftstoff weiterverarbeitet. Die übrigen Polymere des Fasermix lassen sich oftmals erneut einschmelzen und neu verspinnen. [11–14]

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

Auf Grund der vielen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen löst sich hydrophile Zellulose nur schwer auf. Um die bestehende Belastung auf die Umwelt auf Grund verschiedener Herstellungsverfahren mit Hilfe von Lösungsmitteln zu mindern und die steigenden Textilabfälle, die zum Großteil auf Deponien landen, verwerten zu können, wurde die enzymatische Hydrolyse als Recyclingverfahren gewählt. Dieser Prozess ist noch im Entwicklungsstadium und benötigt daher optimierte Prozessparameter, um die Hydrolyse der Zellulosemoleküle bestmöglich ablaufen zu lassen. Mit Hilfe der folgenden Arbeit sollen verschiedene Behandlungen von zellulosehaltigen Fasermaterialien beschrieben und das Verhalten während der enzymatischen Hydrolyse bewertet werden. Anschließend folgt ein Vergleich der enzymatischen Hydrolysierbarkeit zur biologischen Abbaubarkeit, um die Möglichkeit des Verfahrens als Schnelltester für den Abbau zu testen. [4, 9, 10, 15]

2.2 Vorgehensweise

Um die enzymatische Hydrolyse von zellulosebasierten Fasern erforschen zu können, wurden vier repräsentative Fasermaterialien ausgewählt. Dabei handelt sich um Baumwolle, als global meist verwendete Naturfaser und um die drei wichtigen Vertreter der regenerierten Zellulose: Viskose, Modal und Lyocell. Diese Kunstfasern stammen alle von der Lenzing AG.

Zu Beginn dieser Arbeit erfolgt eine Literaturrecherche zu den Herstellungsprozessen sowie der enzymatischen Hydrolyse. Diese sollen bei der Auswertung der Messergebnisse helfen. Die Experimente sind immer gleich aufgebaut. Um den Einfluss verschiedener Parameter zu vergleichen, wird pro Versuchsreihe eine Einflussgröße verändert. Zu den veränderten Parametern zählen Faser- und Enzymmenge sowie verschiedene mechanische und chemische Vorbehandlungsmethoden. Diverse chemische Behandlungen der Faser aus der Literatur wurden in Betracht gezogen und auserwählte getestet. Die Bewertung des Einflusses der Kristallinität und des Polymerisationsgrades auf die Hydrolyse der Zellulose erfolgt mit Hilfe einer Literaturrecherche.

Zusätzlich wird die Möglichkeit untersucht, die enzymatische Hydrolyse als Schnelltester für den biologischen Abbau zu verwenden. Um dies erfolgreich zu bewerten, ist im Anschluss an die Auswertung der Versuchsergebnisse ein Vergleich angeführt.

3 Grundlagen

3.1 Betrachtete Fasermaterialien

Um das Verhalten der Hydrolyse und die verschiedenen Einflüsse auf zellstoffbasierte Fasermaterialien zu untersuchen, wird einerseits die Naturfaser Baumwolle in Betracht gezogen und andererseits drei Kunstfasern der Firma Lenzing AG charakterisiert. Die verwendeten Fasermaterialien sind in Abbildung 3 farblich hinterlegt. In diesem Grundlagenteil erfolgt zunächst die Auflistung der verschiedenen Eigenschaften und Herstellungsarten dieser, um die darauffolgenden Versuche und die dazugehörigen Analysen besser nachvollziehen zu können.

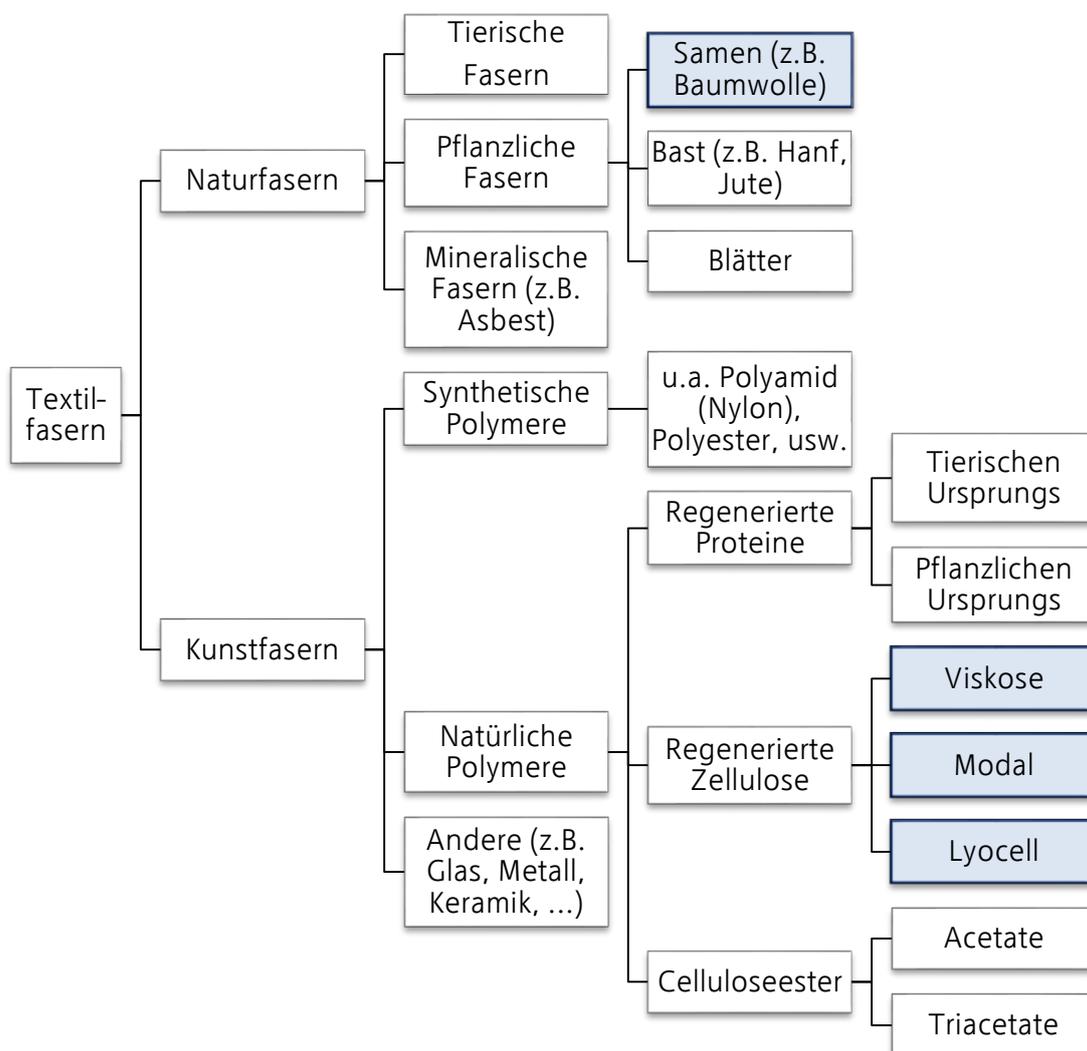


Abbildung 3: Klassifizierung der Faserarten [16]

Fasern werden grundsätzlich durch den sogenannten Titer beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Art Dichte, die in diesem Fall in Masse pro Länge angegeben wird. Traditionell fand die Einheit „denier“ Verwendung, wurde allerdings

international durch „tex“ ersetzt. Einfachheitshalber wird „tex“ oft in „dtex“ – in Gramm pro 10 Kilometer – angegeben. [2]

$$tex = \frac{1g}{km} \quad \text{Formel 3-1}$$

$$den = \frac{1g}{9000m} \quad \text{Formel 3-2}$$

Zellulose ist ein polydisperses Polymer, das aus 1.750 bis 18.000 wiederholenden Cellobiosen, zu sehen in Abbildung 4, besteht. Diese sind in der Zellulose über β -1,4-Bindungen verbunden. Es befinden sich daher je Glukose drei reaktive Hydroxylgruppen, wodurch sich starke Wasserstoffbrücken ausbilden, welche die Zellulose unlöslich in Wasser machen. Sie ist allerdings in bestimmten Lösungsmitteln löslich, woraus sich das Lösungsspinnverfahren und damit regenerierte Fasermaterialien wie Viskose entwickelt haben. [17]

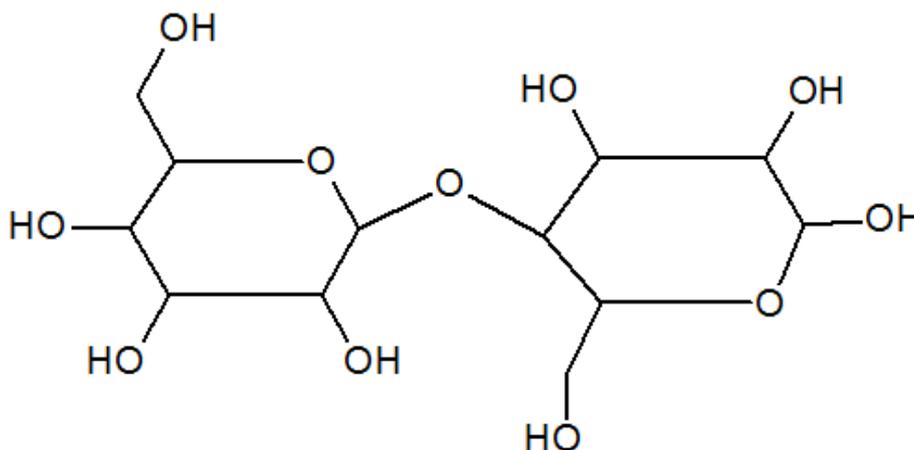


Abbildung 4: Struktur der Cellobiose

3.1.1 Baumwolle

Die Baumwollfaser wird aus der Pflanze Gossypium (Baumwollpflanze) gewonnen und ist in Abbildung 5 zu sehen.



Abbildung 5: Gossypium-Pflanze [18]

Die erste Verwendung von Baumwolle geht auf 5.000 v. Chr. im Nahen Osten zurück. Im Mittelalter wurde diese von den Arabern nach Spanien gebracht. Die moderne Baumwollverarbeitung begann jedoch erst im 18. Jahrhundert in England, von wo aus sie rasch auf die USA übergriff. Historiker zeigen, dass einer der Hauptgründe für den amerikanischen Bürgerkrieg die vom Amerikaner Eli Whitney erfundene Baumwollentkörnungsmaschine war. Um der wachsenden Nachfrage an Baumwolle gerecht zu werden, florierte nämlich wieder der Sklavenhandel. [2, 16, 19]

Trotz der Produktion von Kunstfasern ab dem 20. Jahrhundert blieben Textilien aus Baumwolle die am weitest verbreiteten. Sie weisen eine Produktion von über 25 Millionen Tonnen pro Jahr auf. Rund ein Viertel der Weltproduktion an Textilfasern geht auf die Baumwolle zurück. Einzig Polyester hat einen größeren Marktanteil. [2, 16, 19]

3.1.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die Zusammensetzung der Baumwolle hängt von verschiedenen Umwelteinflüssen, wie der Temperatur, dem Boden, usw. ab. Grundsätzlich besteht die Baumwollfaser zu 88-96 % aus Zellulose, was sie zu der reinsten natürlichen Form derselben macht. Die Baumwollfaser besteht aus mehreren Schichten. Die Äußerste und der Kern enthalten Proteine, Wachse, Pektine, anorganische und andere Substanzen und nur in etwa 30 % Zellulose, während zwischen diesen beiden, in der so genannten zweiten Zellwand, pure Zellulose zu finden ist. Auch der Polymerisationsgrad ist in dieser viel höher als in den nicht-zellulosereichen Bereichen, wobei sich dieser im Laufe des Wachstums ändert und ab 30-45 Tagen konstant bleibt. Gemeinsam mit dieser Reife nimmt auch die mittlere zellulosereiche Schicht in etwa 94 % der Faser ein. [16, 20]

In Abbildung 6 ist der charakteristische Aufbau einer Baumwollfaser abgebildet. Entlang der hohlen Röhre ordnen sich die Mikrofibrillen der Baumwollfasern helikal in Winkeln von 20° bis 35° an. Diese bilden Schichten, welche sich mit rechts- und linksgerichteten Helixwinkeln abwechseln. Die Baumwollfaser ist eine Hohlfaser, in deren Mitte sich der mit Luft gefüllte Lumen befindet. [2, 20]

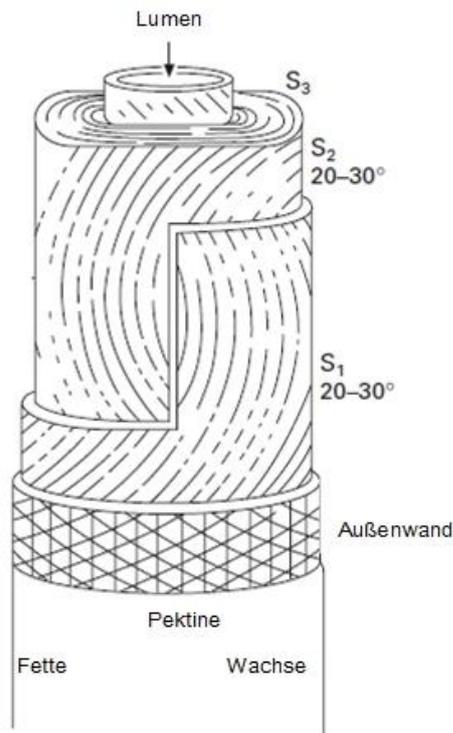


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Baumwollfaser [20]

Um die Baumwolle zu Textilien verarbeiten zu können, muss zuerst die äußere Wachsschicht entfernt werden. Vor dem Färbeprozess werden die Fasern typischerweise gebleicht. Beide Behandlungen sind in Verwendung, um eine bessere Haftbarkeit des Färbemittels zu garantieren. [6]

3.1.1.2 Mechanische Eigenschaften

Für Baumwolle lassen sich verschiedene Titer finden. Dieser ist abhängig von der Pflanzenart, den Nährstoffen im Boden, dem Bewässerungssystem und der Reife der Pflanze. Der Titer nimmt Werte für amerikanische Fasern von 1 dtex zu asiatischen Fasern mit 4 dtex an. Da es sich hierbei um ein Naturprodukt handelt, ist natürlich die Länge der Fasern ebenso von verschiedenen äußeren Faktoren beeinflusst. Von den Samen können Fasern von 3 mm bis 50 mm bezogen werden. Stapelfasern der Baumwolle nehmen typischerweise in etwa Längen von 15 mm bis 50 mm ein. Unter 15 mm hat die Faser keinen Wert für die Industrie, da diese zu kurz ist, um sie zu verspinnen. Baumwollfasern weisen eine Festigkeit von 25-50 cN/tex auf, welche unter nassen Bedingungen nochmals um 10-20 % zunimmt, was sie unter Zellulosefasermaterialien einzigartig macht. [16, 20, 21]

3.1.1.3 Ökonomische Faktoren

Die USA exportieren am meisten Baumwolle und werden diese Funktion auch in Zukunft behaupten, besagt eine Studie der OECD, der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung. [22] In Abbildung 7 wird die importierte der exportierten Masse an Baumwolle in der EU-28 gegenübergestellt, wobei die Werte ab 2017 prognostiziert sind. [22]

Auffallend ist hier der starke Abfall des Baumwollimports in der EU-28 von den Jahren 1993 bis 2008. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich die verarbeitende Textilindustrie hauptsächlich in asiatischen Ländern ansiedelt bzw. dorthin abgesiedelt ist. [22, 23]

Weiters wird auf der Sekundärachse der Erzeugerpreis von Baumwolle in der EU-28 dargestellt. Im Jahr 2010 erreichte dieser knapp über 2.500 € pro Tonne, was darauf zurückzuführen ist, dass in diesem Jahr eine große Überschwemmung Pakistan heimsuchte. Pakistan ist der viertgrößte Baumwollproduzent und der drittgrößte Baumwollkonsument der Welt. Gleichzeitig kam es auch in Griechenland und Brasilien zu Problemen mit der Baumwollpflanze. Griechenland besitzt, nach Spanien, mit 80 % die aktuell größte Anbaufläche für Baumwolle in der EU. Insgesamt erreicht die EU nur ca. 1 % der weltweiten Baumwollerzeugung. [22-25]

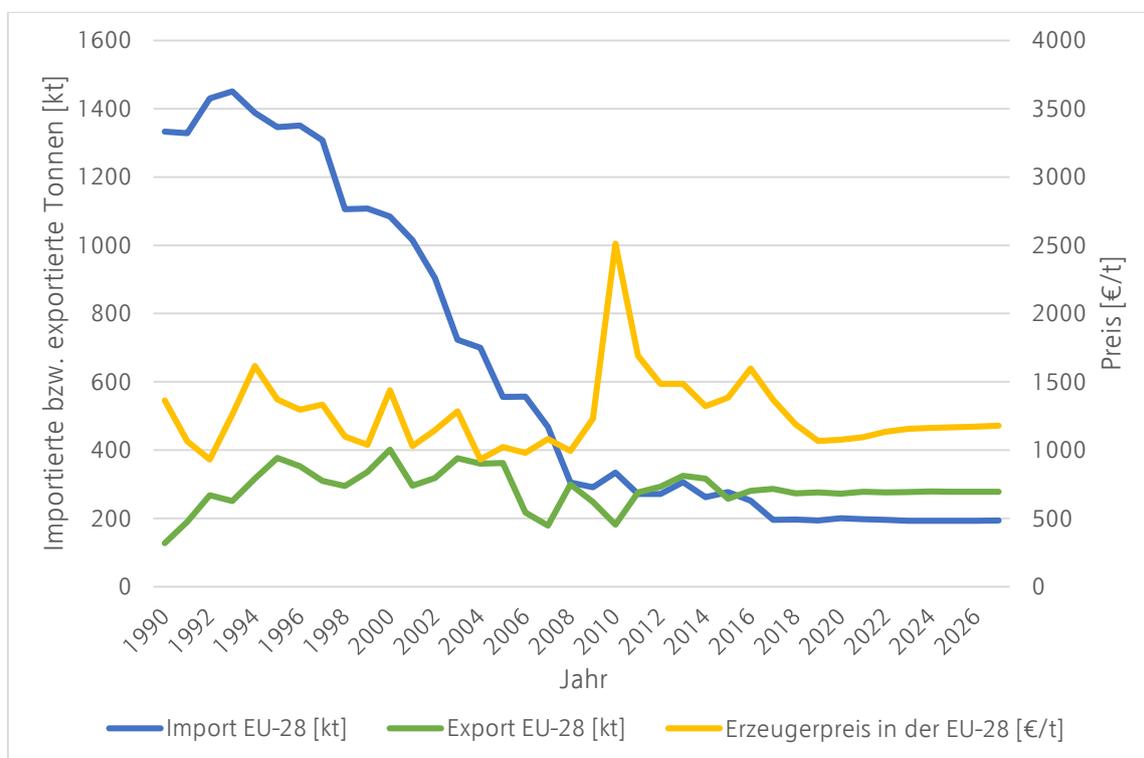


Abbildung 7: Gegenüberstellung der importierten und exportierten Baumwolle der EU-28 in Kilotonnen und der Erzeugerpreis [22]

Abbildung 8 zeigt die weltweite Produktion und den Verbrauch von Baumwolle, wobei die Werte ab 2017 wieder eine Prognose darstellen. Zusätzlich wird auch die Ausbeute der weltweit bewirtschafteten Flächen in Tonnen pro Hektar aufgezeigt. Auch diese wächst mit der Produktion und dem Verbrauch mit. Die Ausbeute von Baumwolle ist in 25 Jahren von 0,6 auf 0,8 t/ha gestiegen. Zur Maximierung der Ernte von Baumwollfasern werden verschiedenste Möglichkeiten und deren Umsetzung, unter anderem mit Maschinen, erforscht. So optimierten I. Aydin et al. [26] zum Beispiel das mechanische Stutzen der Sprossen der Baumwollpflanze. [26–29]

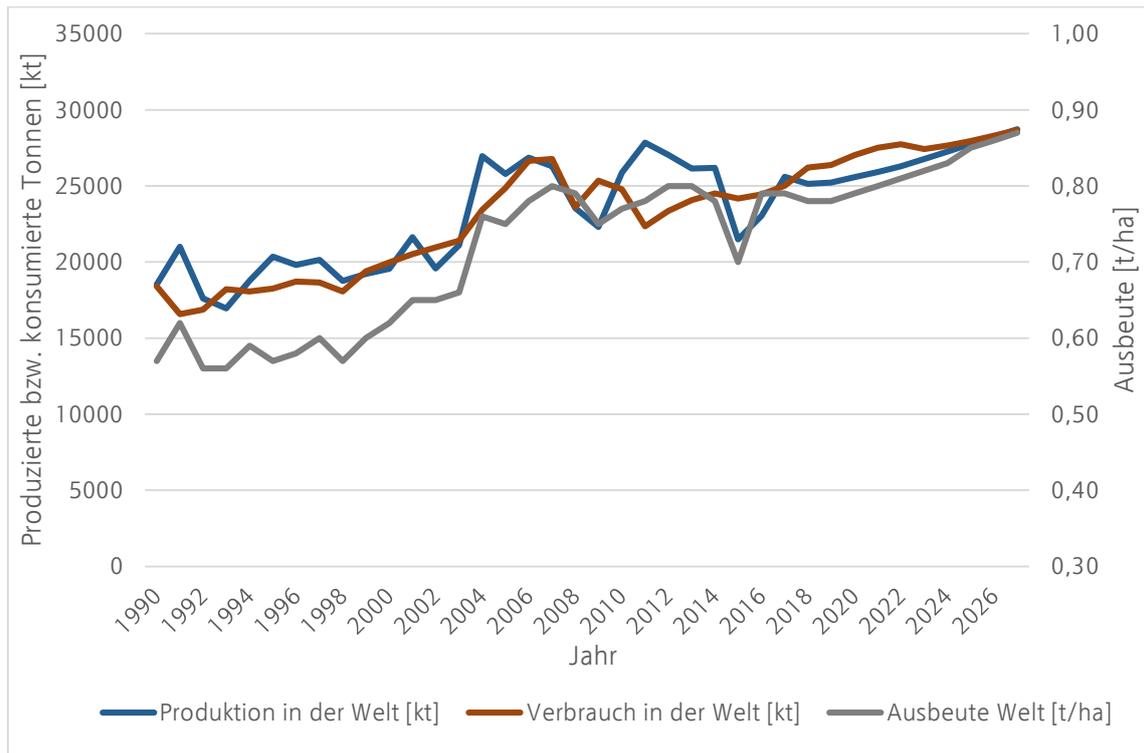


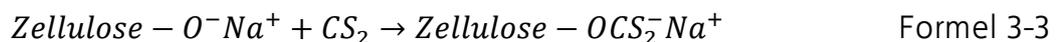
Abbildung 8: Weltproduktion und -verbrauch von Baumwolle sowie die Ausbeute der bewirtschafteten Flächen in Kilotonnen pro Hektar [22]

3.1.2 Viskose

Zellulose ist in der Natur ausgiebig vertreten, erneuerbar und biologisch abbaubar, weshalb die Gewinnung dieser immer mehr zunimmt. Viskose zählt zu einer der ältesten Kunstfasern und ist die erste der regenerierten Zellulosefasern. Das Patent [28] zu diesem Prozess wurde 1893 in England vergeben und 1908 begann schon das Spinnen der ersten Viskosefasern. [28, 29]

Für den Viskose-Prozess sind verschiedene Holzarten zulässig. Allerdings lässt sich auch Baumwoll-Linter zu Zelluloseprodukten verarbeiten. Dies sind sehr kurze Haare der Baumwollpflanze, die wenige Tage nach der Blüte gepflückt werden. Der fertige Zellstoff wird meistens in Ballen von gepressten Zellstoffplatten oder seltener als

Flock, zusammengepresste Zellstoffballen, geliefert. Typischerweise hat dieser Zellstoff einen Polymerisationsgrad von 750 bis 850. Diese Platten werden daraufhin in einem Tank mit NaOH, dem so genannten Pulper, aufgelöst. Auf Grund der hohen Viskosität befinden sich in diesem Auflösebehälter typischerweise weniger als 6 % Zellulose. Hierbei soll der Zellstoff in dessen Alkoxiderivat – Alkcell – umgewandelt werden, welches für die spätere Wandlung zum Xanthogenat wichtig ist. Um sicherzugehen, dass auch in den amorphen und kristallinen Regionen des Zellstoffs eine Umwandlung erfolgt, wird vor allem mit der Temperatur und der NaOH-Konzentration gearbeitet. Hierbei erfolgt die Entfernung von kurzkettiger Zellulose, der Hemizellulose sowie der γ -Zellulose. Im Pulper herrscht eine Temperatur zwischen 45 und 55 °C und eine NaOH-Konzentration zwischen 17 und 19 %. Hierbei handelt es sich um optimierte Parameter, bei denen der Zellstoff genügend anschwillt, um kurzkettiges Material relativ leicht herauszulösen (Maximum 11 %) und trotzdem genug NaOH, damit dieses auch zu Genüge vorliegt, um besagtes abspalten zu können. Danach wird der Slurry gepresst, um das NaOH zurückzugewinnen. Die Rückgewinnung ist einerseits von der Geschwindigkeit und dem Druck der Walzen abhängig und andererseits vom Grad der Schwellung des Zellstoffs. Nach dem Pressen sind ca. 30–36 % Zellulose und 13–17 % NaOH vorhanden. Daraufhin wird der Zellstoff zerkleinert, um das nachfolgende Altern bzw. Merzerisieren und die Reaktionen zum Xanthogenat zu unterstützen. Ziel der Merzerisierung ist, den Polymerisationsgrad durch Strukturänderungen auf 250–350 zu erniedrigen. Dies ist notwendig, um die richtige Viskosität für das Faserspinnen zu erreichen. Bei der Xanthogenat-Reaktion reagiert die merzerisierte Alkalizellulose mit CS₂-Dampf, wobei Zellulosexanthogenat entsteht. [17, 28]



Dieses Zellulosexanthogenat wird in einer verdünnten NaOH-Lösung aufgelöst, um die Viskose-Lösung zu erlangen. Vor dem eigentlichen Spinnen sollte diese allerdings noch altern, um eine gleichmäßige Verteilung des CS₂ zu garantieren. Um zu verhindern, dass die Spinn Düsen verstopfen, wird die Lösung nochmals filtriert. Typischerweise kommen hierfür drei Filtrierstufen zum Einsatz. Zusätzlich soll, um einen durchgehenden Viskosestrahl erzielen zu können, keine Luft mehr im System vorhanden sein. Diese Entlüftung wird typischerweise unter Vakuum und bei maximaler Oberfläche der Lösung vollzogen. Kurz vor dem eigentlichen Spinnen können dann verschiedene Additive hinzugefügt werden. Dabei kann es sich um Pigmente oder andere Modifiziermittel handeln, welche z.B. die Fasern glänzend

machen. Auch Spinnhilfen sind im Einsatz, welche die aktive Oberfläche vergrößern, um den Spinnprozess zu verbessern. [17, 28]

Zum Spinnen werden Düsen mit 30.000 bis 50.000 Löchern verwendet, welche typischerweise einen Durchmesser zwischen 40 und 60 μm haben. Während des Spinnens wird das Xanthogenat mittels Schwefelsäure im Spinn- und Streckbad wieder zu Zellulose, Na_2SO_4 und CS_2 umgewandelt. [17, 28]



Anders als Polyester müssen Zellulosefasern gleich nach dem Spinnen verstreckt werden, da es sich hier um keine Thermoplaste handelt. Diese könnten in einem späteren Prozessschritt nochmals durch Erwärmen gestreckt werden. Gleich nach dem Spinnen ist die Struktur der Faser noch nicht fixiert, weshalb die Zelluloseketten durch dieses Strecken ausgerichtet werden. Für diesen Prozessschritt gibt es mehrere Möglichkeiten der Ausführung. Viskosefasern können verschiedene Querschnitte besitzen. Dies ist abhängig von den Düsenformen und der Polymerisation. Da diese nicht immer regelmäßig abläuft, haben die Querschnitte der Fasern oft leicht verschiedene Formen. So besitzen zum Beispiel Fasern aus einer runden Düse oft kein gleichmäßig rundes Profil. [16, 17, 28]

Um die Reste der verschiedenen Lösungs- und Hilfsmittel zu entfernen, erfolgt anschließend das Waschen der Fasern in mehreren Stufen. Um das Strecken und Waschen zu vereinen, können die Fasern währenddessen durch ein warmes Wasserbad gezogen werden. Das Abwasser wird danach zur Wiedergewinnung der verschiedenen Stoffe aufbereitet. Beim nächsten Prozessschritt handelt es sich um die Bleiche. Hier kommt oft Wasserstoffperoxid oder Ozon zum Einsatz. Danach findet die so genannte Nachbleiche statt, in der das Bleichmittel mit Hilfe von sauberem Wasser bei Umgebungstemperaturen ausgewaschen wird. Nach der Bleiche wird die Endlosfaser auf bestimmte Längen zugeschnitten. Üblicherweise werden die Fasern nach den Waschprozessen noch geschmiert, bevor es zur abschließenden Bearbeitung kommt. Hierbei hängt die Art des Schmiermittels vom Endgebrauch ab. Abschließend erfolgen die Trocknung und die Bündelung der Fasern. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 9 dargestellt. [28]

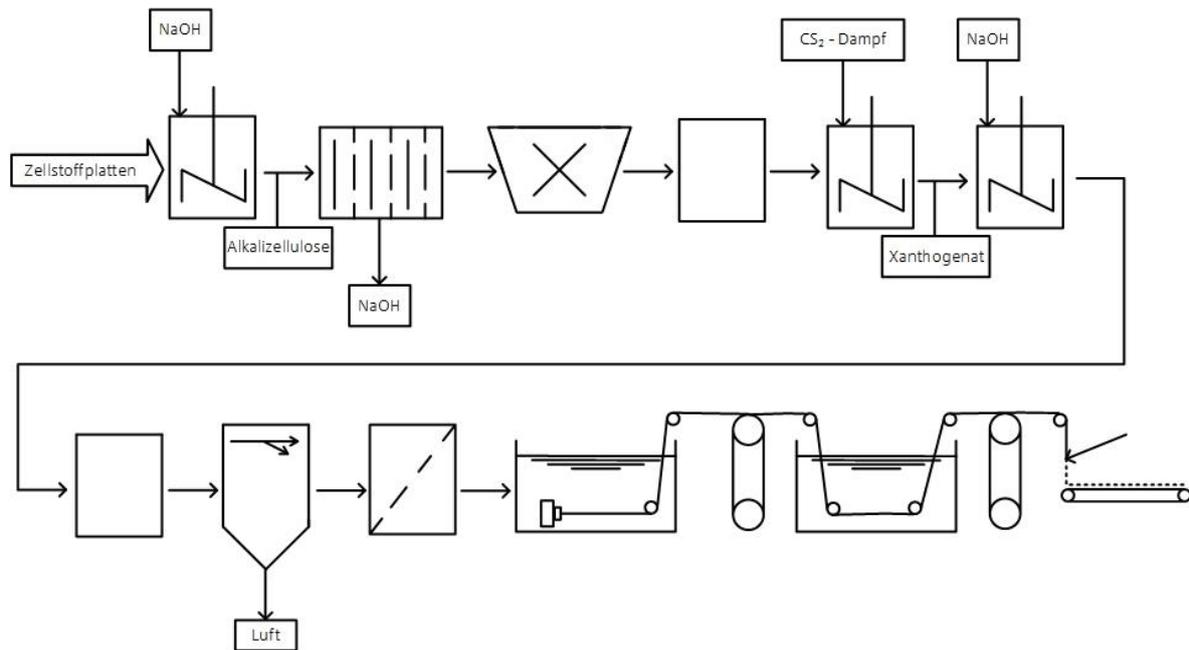


Abbildung 9: Schematischer Prozess zur Viskoseerzeugung

Die mechanischen Eigenschaften der Fasern können über den Herstellungsprozess gesteuert werden. So können Titer von ca. 0,8 bis 8,8 dtex produziert werden. Sie bestehen aus 100 % Zellulose, sind der chemischen Zusammensetzung von Baumwolle also relativ nahe und haben dennoch ein komplett anderes Nässeverhalten. Wenn Viskosefasern nass sind, sind diese mehr als 50 % dehnbarer, verlieren allerdings die Hälfte ihrer Festigkeit. Diese liegt je nach Prozess zwischen 20 und 80 cN/tex, wobei die Normaltype bis 35 cN/tex geht. Sie können außerdem bis zu 100 % ihres eignen Gewichts an Wasser absorbieren. Nach mehreren Waschgängen verlieren sie allerdings auch schnell ihre Form. [16, 21]

3.1.3 Lyocell

Die Motivation für die Weiterentwicklung des Viskoseprozesses war, den Verfahrensschritt der Xanthogenierung zu überspringen. Zur Entwicklung des Lyocell-Prozesses führte vor allem der Umweltgedanke zur Verbesserung der Viskoseherstellung. Erstmals wurde 1939 mit Hilfe eines Aminoxids im Rahmen des Lyocell-Prozesses experimentiert. Allerdings wurde erst 1969 das zyklische N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO), welches in Abbildung 10 dargestellt ist, in Verwendung gebracht. Vor allem die Lenzing AG beschäftigte sich in den 1980er-Jahren viel mit dem NMMO System. Die Firma Courtaulds, ein ehemaliger englischer Faser- und Textilproduzent, baute dazu 1982 die erste Pilot-Anlage, welche pro Woche 100 kg Fasern produzieren konnte. 1988 wurde diese Anlage schon zum zweiten Mal vergrößert und schaffte 25.000 kg pro Woche. Die erste große Produktionslinie wurde daraufhin 1992 in Alabama, USA, eröffnet und bald darauf

wurden Pläne für eine europäische und eine asiatische Produktionsstelle erstellt. So eröffnete auch die Lenzing AG 1997 am Standort Heiligenkreuz eine Produktion für Lyocellfasern. [28, 30]

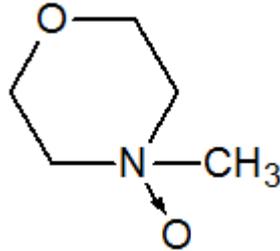


Abbildung 10: N-Methylmorpholin-N-oxid

Die Lyocellfaser besitzt eine sehr hohe Nass- und Trockenfestigkeit, wodurch die Fasern zu stabilen Garnen verarbeitet werden können und für Spezialgebiete einsetzbar werden. [8, 28]

Lyocell besteht zu 100 % aus Zellulose und wird aus Holz-Zellstoff in einem heißen NMMO-Bad gelöst. Diese Lösung wird danach gesponnen und das restliche Lösungsmittel in einem Wasch-Prozess entfernt. Der Prozess unterscheidet sich zum Viskose-Prozess durch die direkte Lösung der Zellulose in einem organischen Lösungsmittel, ohne zuvor das Zwischenprodukt Zellulosexanthogenat zu bilden. Durch das Umgehen dieser Zwischenreaktion wird das giftige CS_2 eingespart. Anstatt von NaOH wird mit dem ungiftigen NMMO gearbeitet. [28, 31–33]

Im Lyocell-Prozess findet zur Aufrechterhaltung der Qualität der Fasern ein qualitativ hochwertiger Zellstoff Verwendung. Dieser hat typischerweise einen Polymerisationsgrad von 400–1000. Die fertigen Lyocellfasern besitzen dann einen DP zwischen 500 und 600. Zunächst wird dieser Zellstoff zerkleinert und danach mit einer wässrigen NMMO-Lösung befeuchtet. Hier entsteht eine sehr hochviskose Lösung, deren Konsistenz mit Teig zu vergleichen ist. Daraufhin wird das übrige Wasser dieses Vorgemisches bei 90–120 °C unter Vakuum entfernt. Typischerweise sind hier Zelluloseanteile von 10–18 % enthalten. Zum Transport zu den ersten Filtern werden dann mehrere Pumpen verwendet, wobei sich hier auf Grund der hohen Viskosität Drücke bis zu 180 bar aufbauen können. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass sich die Aminoxide nicht zersetzen. Dies geschieht durch eine ungeeignete Anlagenführung oder durch eine chemische Verunreinigung der Lösung. Im Fall dieser Zersetzung entstehen sehr hohe Temperaturen und dadurch auch hohe Drücke, weshalb Berstscheiben anzubringen sind. Vor der Spinndüse muss die Lösung abermals filtriert werden, um etwaige Verunreinigungen, wie z.B. Sand,

zu entfernen. Diese Filtration erfolgt meistens zweistufig. Die hochviskose Lösung wird daraufhin zu mehreren Spinndüsen geführt, die jeweils aus tausenden Löchern bestehen. Diese Mischung wird durch Düsen gedrückt und noch in der Luft verstreckt, das so genannte Luftspaltspinnen. Dieser Schritt ist vor allem für die Qualität der Fasern wichtig. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Faser nicht bricht, weshalb sie auch durch einen Gasstrom gekühlt wird. Dieses Luftspaltspinnen wird vor allem durch die Gefahr limitiert, dass sich die Fasern nach den Düsen berühren und verkleben. Hierfür muss mit der Dichte der Düsen gespart werden, was allerdings zu einem Verlust in der Produktivität führt. Die Fasern werden daraufhin mit Wasser gewaschen, um das Lösungsmittel zu entfernen. Zuletzt werden die fertigen Fasern getrocknet. [28]

Verglichen zur Viskosefaser weist Lyocell eine vergleichsweise glatte Oberfläche und einen relativ gleichmäßigen Querschnitt auf. Erstere hingegen besitzt eine ovale Form mit mehr Fehlern. Der höhere Polymerisationsgrad und die Kristallinität zeichnet die Lyocellfaser mit einer größeren Trocken- und Nassfestigkeit aus. [34]

Lyocellfasern besitzen oftmals einen Titer von ca. 0,8–6,7 dtex und eine Trockenfestigkeit von bis zu 44 cN/tex. Die Nassfestigkeit macht in etwa 80 % der Trockenfestigkeit aus. [8, 28]

3.1.4 Modal

Bei der Modalfaser handelt es sich wie bei Lyocell um eine erweiterte Viskosefaser mit einer hohen Nassfestigkeit. Sie wurde in den 1930er-Jahren erstmals für Reifen und Transportbänder entwickelt. Während des Modalprozesses wird mit ähnlichen Chemikalien wie beim Viskoseprozess gearbeitet. Durch veränderte Bedingungen beim Spinnen und Ziehen allerdings reifen diese Fasern mit erhöhter Kristallinität und sind dadurch fester. Sie erreichen Trockenfestigkeiten von 30–40 cN/tex. [8, 31, 32, 35]

BISFA – das Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles – beschreibt die Modalfaser über zwei Formeln – einerseits über die Bruchkraft BF_c in cN und andererseits über den Nassmodul F_w in cN. Der Fasertiter wird hier als LD – linear density – bezeichnet. [36]

$$BF_c = 1,3\sqrt{LD} + 2\sqrt{LD} \quad \text{Formel 3-5}$$

$$F_w = 0,5\sqrt{LD} \quad \text{Formel 3-6}$$

In Tabelle 1 sind die genannten Eigenschaften der betrachteten Fasern zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Eigenschaften der betrachteten Fasern

Faser	Feinheit [dtex]	Trocken- festigkeit [cN/tex]	Nass- festigkeit [cN/tex]	rel. Nass- festigkeit [%]	Polymerisa- tionsgrad [-]	Kristallinität [%]
Baumwolle	1-4	25-50	27-60	110-120	< 10.000	65-80
Viskose	0,8-8,8	20-35	8-25	40-70	250-350	20-35
Lyocell	0,8-6,7	35-44	25-35	70-80	500-600	40-50
Modal	0,8-6,7	30-40	15-25	50-60	300-600	30-40

3.2 Enzymatische Hydrolyse

Die Hydrolyse beschreibt das Aufspalten einer chemischen Bindung durch Reaktion mit Wasser. Bei der enzymatischen Hydrolyse werden Enzyme als biologische Katalysatoren verwendet. [9]

3.2.1 Enzym

Enzyme sind meistens Proteine, die entweder nach der Verbindung der katalysierten Reaktion oder nach der Reaktion selbst benannt werden. Die meisten fallen in erstere Gruppe. Zellulase ist daher das Enzym, welches die Hydrolyse von Zellulose beeinflusst. Es ist außerdem auch das drittgrößte Enzym weltweit in Bezug auf Handelsvolumen und ist seit 1995 in der Industrie, vor allem Textil-, Lebensmittel-, Papier- und Bio-Treibstoffindustrie, stark vertreten. Die Zellulase besteht aus drei verschiedenen Enzymen: endo-1,4- β -D-glucanase, exoglucanase/exo-cellobiohydrolase und β -glucosidase. Gemeinsam arbeiten diese zusammen, um eine Zellulosekette in ihre Glukosemonomere zu hydrolysieren. Alle lebenden Organismen können bestimmte Kohlenhydrate aufspalten. Um Zellulose zu verwerten, sind Lebewesen von der Mikroflora abhängig. In der Natur wird Zellulase nur von Mikroorganismen produziert und nur diese können deswegen Zellulose hydrolysieren und verwerten. Pilze sind die meist untersuchte Quelle für Zellulase, weil sie eine sehr hohe extrazelluläre Enzymausbeute haben. Wichtig ist hierbei die Möglichkeit, die Enzyme außerhalb der Zelle zu produzieren, um diese für uns nutzbar zu machen. Eine Vielfalt an Mikroorganismen können Zellulose in der Zelle verwerten, aber nur eine Handvoll produziert Zellulase extrazellulär. In der Industrie findet hauptsächlich der Fadenpilz Anwendung für die Produktion von Zellulase. Dadurch ist das Vorhandensein jeder notwendigen Enzymart gesichert. Andere Pilzarten bilden oft eine Vielfalt an Zellulase-Komponenten. Diese unterscheiden sich zum Beispiel durch Molekulargewicht und vor allem durch die Fähigkeit, die Zellulose zu spalten.

Vor allem die β -glucosidase limitiert verschiedene Pilze bei der Produktion von Zellulase. [37]

3.2.2 Mechanismus

Hydrolyse von Zellulose ist ein chemischer Prozess, bei dem die Verbindung mit Hilfe von Wasser aufgespalten wird. Zuerst greift die endo-1,4- β -D-glucanase hierbei zufällig zwischen den Zelluloseketten an, um Angriffspunkte für die exo-cellobiohydrolase zu erstellen. Hierbei entsteht Cellobiose, welche daraufhin von β -glucosidase zum Produkt, dem Glukosemonomer, aufgespalten wird. Zu sehen ist dieser Ablauf in Abbildung 11. [37]

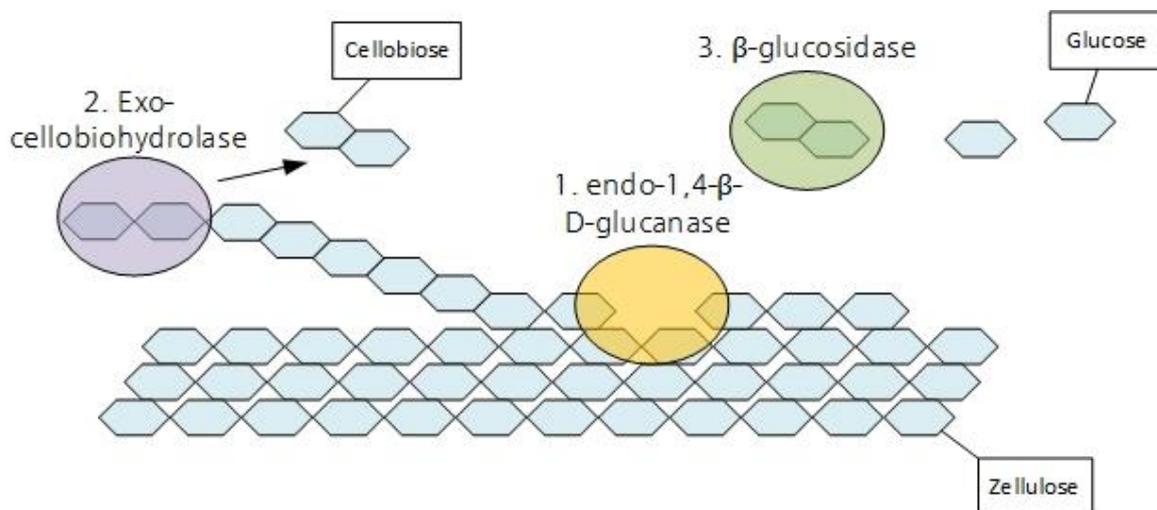


Abbildung 11: Enzymangriffe auf die Zellulose [37]

Das Lignin der Pflanzen stärkt zwar die Zellwände der Pflanzen, hindert allerdings die Hydrolyse durch zwei verschiedene Mechanismen. Dies geschieht einerseits durch die Adsorption des Enzyms auf das Lignin und andererseits durch sterische Hinderung. Zellulose und Hemizellulose lassen sich durch die enzymatische Hydrolyse in Zucker hydrolysieren. Um die Zellulose zu hydrolysieren, werden Enzyme als Katalysator benötigt. Die optimale Temperatur, um die eingesetzte Enzymmenge zu minimieren und den Glucose Anteil zu maximieren, ist ca. 50 °C. Ab 60 °C ist eine signifikante Abnahme der Reaktivität zu erkennen. Einzig spezielle thermophile Pilze produzieren Zellulase, die auch unter hohen Temperaturen (bis 90 °C) und in sehr sauren oder basischen Atmosphären stabil bleiben. Abhängig von der verwendeten Enzymmischung sollte der pH-Wert gepuffert zwischen 4 und 6 liegen. Bei der enzymatischen Hydrolyse ist daher ein konstanter pH und eine konstante Temperatur einzuhalten, um die Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. [12, 14, 37–39]

Die Zellulase greift einerseits die Fibrillen und andererseits Fehlstellen der Faser an. Auch die anatomische Struktur der Faser ist ausschlaggebend. Hier kann das Enzym in

existierende Poren eindringen und diese vergrößern. Durch Vorbehandlungen der Fasern können diese Poren erweitert bzw. erstmals hergestellt werden, um den Prozess der enzymatischen Hydrolyse zu beschleunigen. [40]

Über die Hydrolyse von vorbehandelter Zellulose mit Hilfe von Zellulase wird noch viel debattiert. Zurzeit gibt es zwei Mechanismen, über die diskutiert wird. [13]

- Einerseits besteht die Theorie, dass die Zelluloseketten in Längsrichtung Lage für Lage abgebaut werden. Dieses Modell wird auch durch das Schälen einer Zwiebel verdeutlicht. [13]
- Andererseits steht ein Mechanismus zur Debatte, der über zwei Schritte beschrieben wird. Als erstes werden die Ketten geschnitten bzw. fragmentiert und somit in kleinere Zelluloseketten geteilt. Dies resultiert in einer größeren Oberfläche, wodurch die Ketten eher angegriffen werden. Im zweiten Schritt werden die kleineren Zelluloseketten wiederum wie eine Zwiebel geschält. [13]

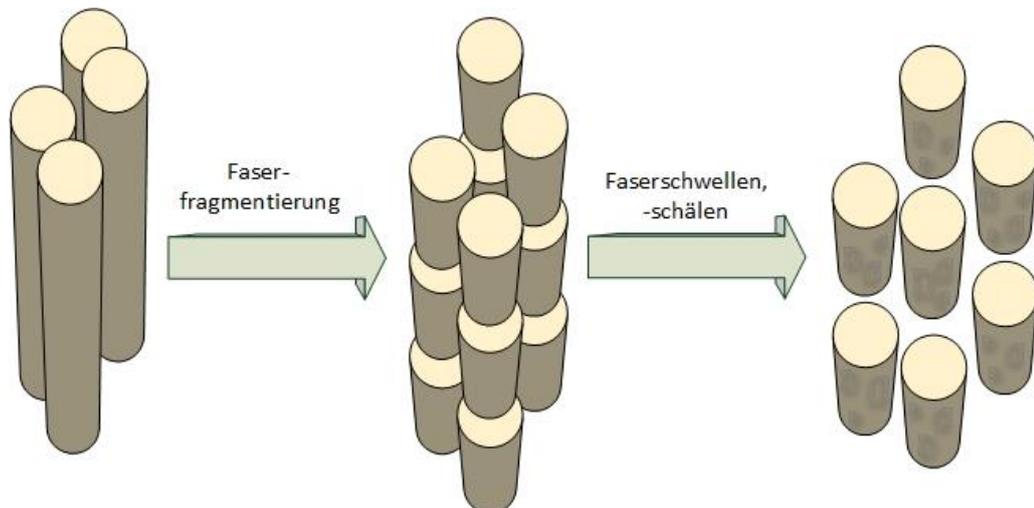


Abbildung 12: Möglicher Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse von vorbehandelten Fasern [13]

Welche Art des Angriffs stattfindet, scheint hauptsächlich von den Faserdimensionen abzuhängen. Längere Zelluloseketten werden zuerst fragmentiert, während kurze Ketten direkt geschält werden. Zusätzlich dürfen äußerlichen Faktoren bei der Wahl des Mechanismus nicht vernachlässigt werden. [13]

4 Praktische Umsetzung

Um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Hydrolyse genauer untersuchen zu können, wird eine Reihe an Versuchen durchgeführt. Durch die Änderung jeweils eines Einflussfaktors kann dessen Effekt auf den Prozess näher untersucht werden.

Für jede Versuchsreihe wurden pro Variation jeweils zwei Proben der ausgewählten Fasern in je 800 ml Puffer-Enzym-Lösung für 6 Stunden bei 54 °C in den „Reaktor“ gestellt. Dieser besteht aus einer gedämmten Box, in der mittels Temperaturregelung und einer Pumpe eine relativ gleichmäßige Temperaturverteilung erzielt wird. Der Puffer war eine Natronlauge-Zitronensäure-Lösung, die auf einen pH von 4,8–5 eingestellt wurde. Auf Grund der hohen Viskosität des Enzyms war es schwierig, jeder Versuchsflasche die genaue Enzymmenge hinzuzufügen. Um die einzelnen Versuche innerhalb einer Versuchsreihe besser vergleichen zu können, wurde daher zuerst die insgesamt benötigte Menge an Enzym abgewogen und als Enzym-Pufferlösung den Flaschen zugefügt. Dadurch hatte jede Hydrolyse der Versuchsreihe die idente Masse an Enzym. Die exakte Enzymmasse ist daher in den Diagrammen zur Auswertung der Versuchsergebnisse zusätzlich auf der Sekundärachse aufgetragen. [9]



Abbildung 13: Vorbereitete Probeflaschen

Am Ende des 6-stündigen-Versuchs wurden die Fasern sofort mit Hilfe eines 20 μm -Siebs mit Hilfe von Wasser gewaschen und zum Trocknen, Abbildung 14, aufgelegt. Nach der Trocknung erfolgte die Massebestimmung der Faserreste. Mit Hilfe dieser Methode wurde die Masse vor und nach der Hydrolyse verglichen.

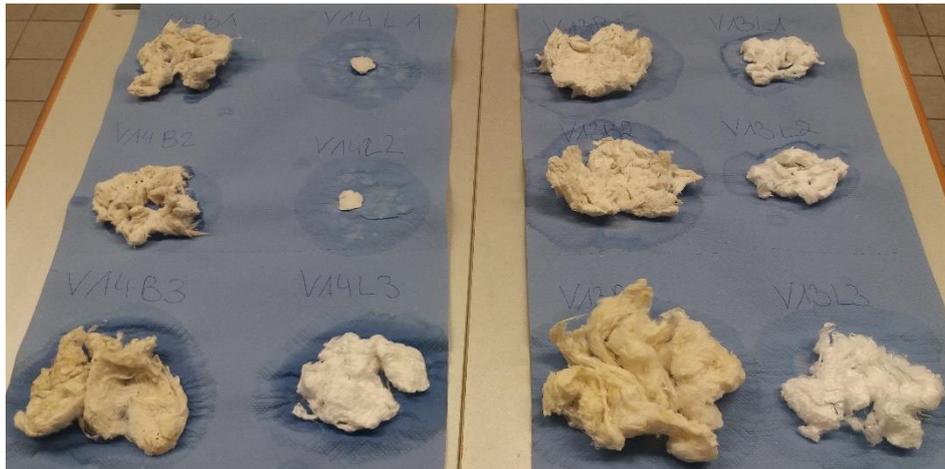


Abbildung 14: Trocknen der hydrolysierten Fasern

Ziel war, die Bewertung der verschiedenen Hydrolysemethoden und eine quantitative Hydrolyse zu vermeiden. Würde die Zellulose komplett hydrolysiert werden, könnte kein Rückschluss mehr auf die Unterschiede der Fasern gezogen werden. Dieser Versuchsaufbau war bei allen Hydrolysierversuchen ident. Die einzelnen veränderten Parameter werden nochmals einzeln beschrieben und sind zusätzlich zu deren Untersuchungsmethode in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Auflistung der untersuchten Parameter der enzymatischen Hydrolyse

<i>Veränderte Parameter</i>	<i>Verwendete Fasern</i>	<i>Methode</i>
<i>Enzymmenge</i>	Baumwolle, Lyocell, Modal, Viskose	Laborversuch
<i>Fasermasse</i>	Baumwolle, Lyocell, Modal, Viskose	Laborversuch
<i>Hydrolysedauer</i>	Baumwolle, Lyocell	Laborversuch
<i>Faserlänge</i>	Baumwolle, Lyocell, Modal, Viskose	Laborversuch
<i>Vorbehandlung: Waschen</i>	Baumwolle, Lyocell, Modal, Viskose	Laborversuch
<i>Vorbehandlung: Natronlauge</i>	Baumwolle, Lyocell	Laborversuch
<i>Vorbehandlung: Natronlauge und Urea</i>	Baumwolle, Lyocell	Laborversuch
<i>Kristallinität</i>	-	Literaturrecherche
<i>Polymerisationsgrad</i>	-	Literaturrecherche

Bei den Kunstfasern der Lenzing AG handelt es sich um Stapelfasern, die eine Länge von 38 mm aufweisen. Baumwolle besitzt als Naturfaser keine gleichmäßigen Längen,

weshalb Fasern zwischen ca. 15 mm und 5 cm Länge gefunden wurden. Die Titer der verwendeten Kunstfasern sind, wie auch die Länge, relativ exakt eingestellt. Die der Baumwolle wurde mittels eines Vibroskops von Lenzing Instruments, zu sehen in Abbildung 15, gemessen.



Abbildung 15: Messung am Vibroskop

Für die Baumwollfasern wurde ein Titer von durchschnittlich 2,00 dtex bei 20 Messungen festgestellt. Das Ergebnis sowie die Werte der Kunstfasern sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Titerbestimmung der Baumwollfasern und Vergleich zu den anderen Fasern

Faser	Titer [dtex]	Länge [mm]	Quelle
Baumwolle	2,00 ± 0,07	15–50	Messung
Lyocell	1,3	38	Herstellerangaben
Modal	1,3	38	Herstellerangaben
Viskose	1,3	38	Herstellerangaben

Eine erneute Titerbestimmung nach der enzymatischen Hydrolyse führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, da ein Großteil der Fasern einerseits zu kurz war und andererseits abbriss, bevor eine geeignete Messung durchgeführt werden konnte. Die hydrolysierten Fasern waren um einiges kürzer, weshalb beim Großteil der Fasern auf den Mechanismus der Fragmentierung geschlossen werden kann. Das darauffolgende Schälen bewirkt das Abreißen der Fasern.

4.1 Enzymatische Hydrolyse

Um zu Beginn die verschiedenen Fasern charakterisieren zu können, wurden jeweils zwei Proben mit 10 g Fasern und 10 g Enzym für 6 Stunden bei 54 °C hydrolysiert. Wie in Abbildung 16 zu sehen ist, wurde die Zellulose der Viskose beinahe vollständig hydrolysiert, während von der Baumwolle nur knapp 11 % in Lösung gehen. Auf Grund der raueren Struktur der Viskosefaser hat die Zellulase mehr Angriffspunkte. Außerdem ist die Kristallinität und der Polymerisationsgrad der Viskose am geringsten und jene der von Baumwolle am höchsten. Mehr dazu wird in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beschrieben. [40]

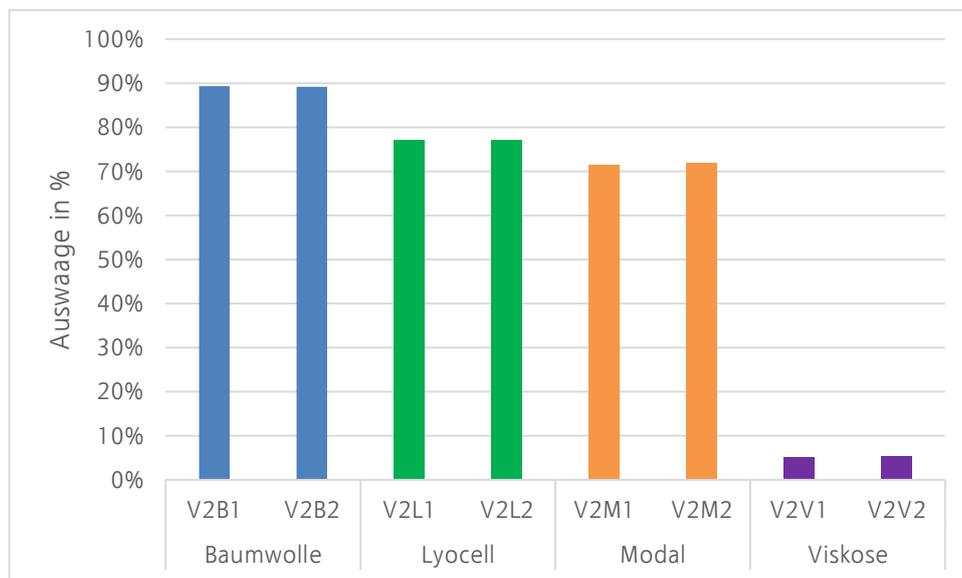


Abbildung 16: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse

Im Rahmen der Versuchsreihe erfolgte zu jedem Experiment eine Doppelbestimmung. Zur besseren Darstellung wird in den nächsten Kapiteln ein Mittelwert der beiden Versuchsergebnisse aufgezeigt.

4.1.1 Enzymmenge als Einflussparameter

Zu allererst wurde versucht, die Hydrolyse der Zellulose durch die beigesetzte Enzymmenge zu beeinflussen. Die höchste Reaktionsrate der Viskose wurde mit 9,0 g Enzym zu 10 g Fasern erzielt. Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, ändert sich die Auswaage kaum mit einer erhöhten Zugabe des Enzyms. Vor allem bei Baumwolle, Lyocell und Modal hat die Enzymmenge einen geringen Einfluss. Erst bei einer Enzymmasse von 1,1 g ist ein eindeutiger Unterschied zu den restlichen Versuchen zu erkennen. Bei den nächsten Versuchen wurde daher mit einer Enzymmenge von 9–10 g gearbeitet, während die Änderung anderer Parameter erfolgte.

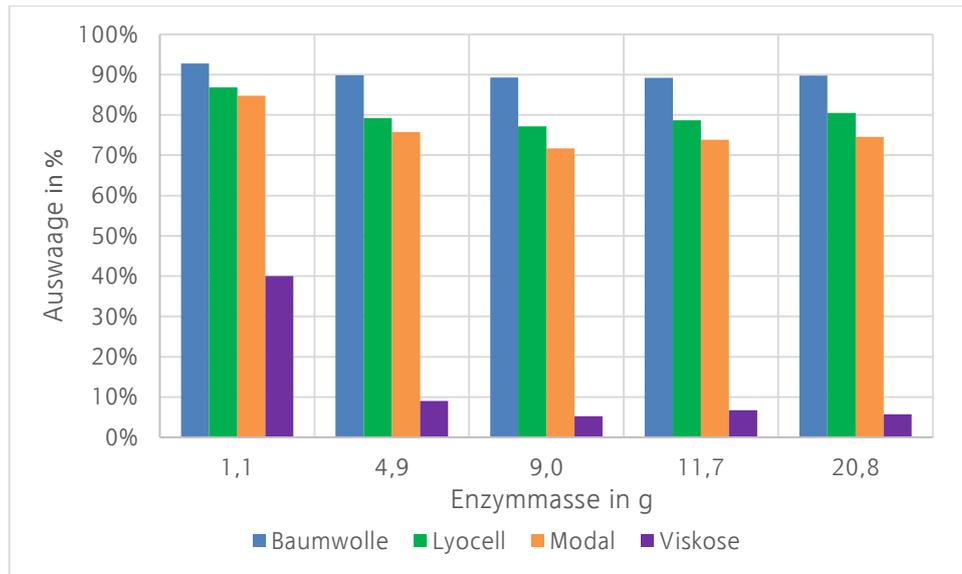


Abbildung 17: Massenprozent der ausgewogenen Fasern einer 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung der Enzymmasse als Einflussparameter

4.1.2 Fasermasse als Einflussparameter

Der Vollständigkeit halber wurde mit drei Hydrolysen auch die Fasermenge als Einflussparameter untersucht. Wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, wird auch hier das Enzym über eine Lösung hinzugefügt. Die Enzymmenge der jeweiligen Versuchsreihe ist deswegen in Abbildung 18 auf der Sekundärachse dargestellt. Die hinzugefügte Enzymmasse befindet sich zwischen 9,0 und 9,5 g. Wie im vorherigen Kapitel zu sehen, hat diese Abweichung jedoch keinen großen Einfluss auf die Hydrolyse der Fasern, weshalb die Versuchsreihen direkt vergleichbar sind. Auch hier scheint die Fasermasse keinen großen Einfluss auf die Hydrolyse zu haben.

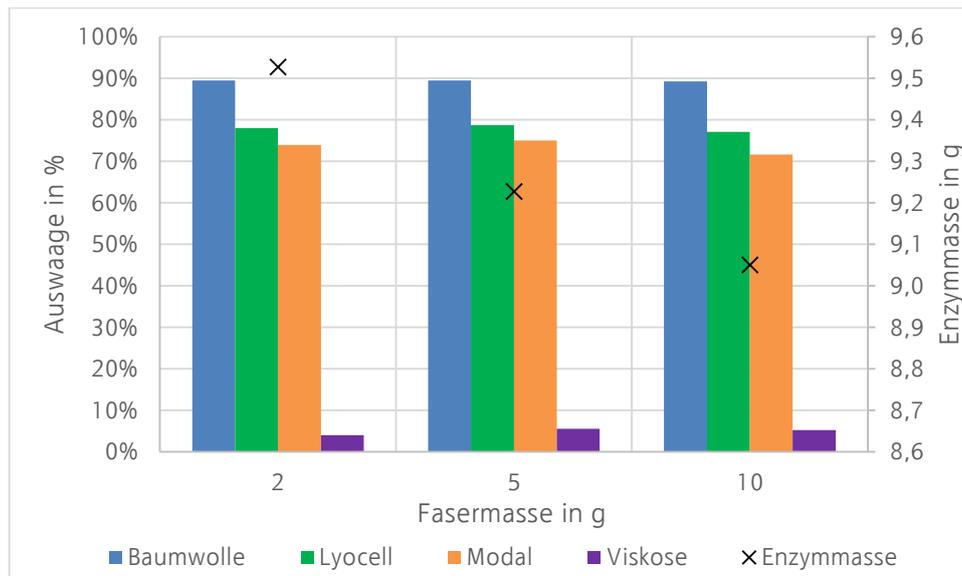


Abbildung 18: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung der Fasermasse als Einflussparameter

4.1.3 Hydrolysedauer als Einflussparameter

Um die Dauer der Hydrolyse für die nächsten Versuche einschätzen zu können, wurde mit Hilfe von Baumwolle und Lyocell ein Versuch über 48 Stunden durchgeführt. Nach 6 und nach 24 Stunden erfolgte jeweils die Entfernung zweier Faserproben, welche danach gewaschen, getrocknet und abgewogen wurden. Da die Lyocell- der Modalfaser bei der enzymatischen Hydrolyse sehr ähnlich ist, kann von der einen auf die andere geschlossen werden. Viskose hydrolysiert allerdings so schnell, dass aus der Zeitmethode keine neuen Erkenntnisse gezogen werden können. Es wurde mit einer Enzymmasse von 9,5 g und einer Fasermasse von 10 g gearbeitet. Zu erkennen ist, dass die Hydrolyse der Baumwolle annähernd linear verläuft, jene der Lyocell-Faser jedoch exponentiell. Dies ist wahrscheinlich auf die äußere Wachsschicht der Baumwolle zurückzuführen, die hemmend auf die Hydrolyse wirkt, indem sie das Enzym sterisch hindert. In der äußeren, erreichbaren Schicht sind immerhin nur 30 % der vorhandenen Zellulose enthalten. Zusätzlich ist in der Baumwollfaser, anders als in den Kunstfasern, Lignin enthalten, welches das vorhandene Enzym bei der Hydrolyse behindert.

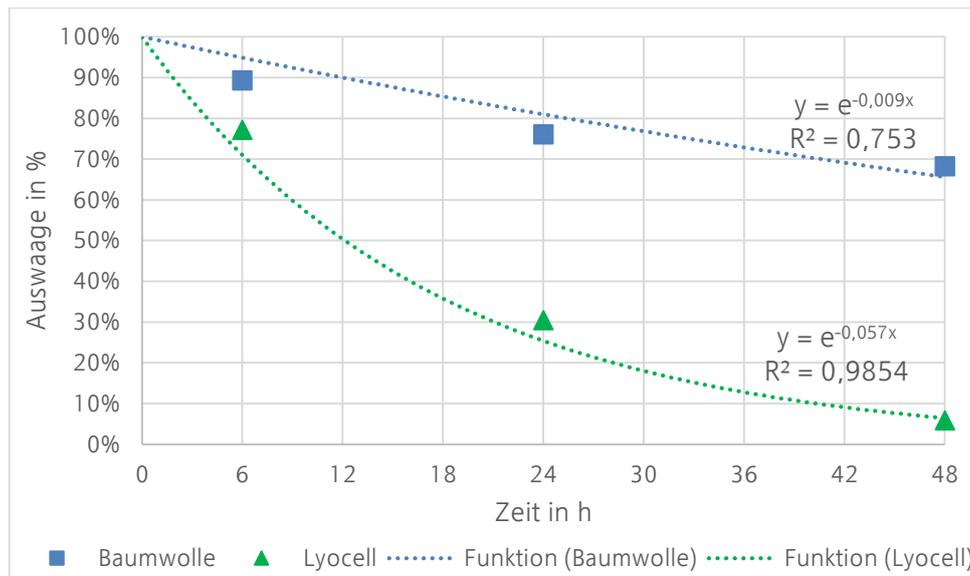


Abbildung 19: Massenprozent der ausgewogenen Fasern zur Untersuchung der Hydrolysedauer als Einflussparameter

4.1.4 Faserlänge als Einflussparameter

Danach erfolgte die Bewertung des Einflusses der Faserlänge auf die Hydrolysierbarkeit. Hierfür wurden zuerst die verschiedenen Fasern in einer Haufwerkschneidmühle zerkleinert. Zur Analyse der gemahlten Proben erfolgte die Untersuchung auf deren Faserlänge und -durchmesser mit Hilfe des Fasergrößenmessgeräts MorFi LB-01 – analyseur morphologique des fibres.

4.1.4.1 Zerkleinerung

Für die Zerkleinerung der Fasern wurde eine Schneidmühle der Firma Alpine-Hosokawa verwendet. Die Mühlenkenndaten finden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Kenndaten der verwendeten Schneidmühle der Firma Alpine-Hosokawa

Anzahl der Rotormesser	2
Anzahl der Statormesser	3
Rotordurchmesser	200 mm
Rotorbreite	120 mm
Drehzahl	max. 1500 U/min
Leistung	4 kW

Die Hydrolysierbarkeit soll bei drei verschiedenen Faserlängen, der Originallänge und zwei anderer bestimmt werden. Hierzu wurden Trapezsiebe mit den Siebweiten 3 mm und 0,5 mm gewählt, um die Fasern entsprechend zu mahlen.

4.1.4.2 Optische Bildanalyse

Die für die Hydrolyse zu untersuchende Einflussgröße ist in diesem Fall die Faserlänge, weshalb diese Messdaten genauer beschrieben werden. Zusätzlich wird auch der durchschnittliche Durchmesser der Fasern angegeben. Von jeder zerkleinerten Probe wurden zwei Messungen am MorFi LB-01 durchgeführt. [41]

Die zerkleinerten Proben wurden eingewogen, in Wasser suspendiert und danach ins Analysengerät eingefüllt. Die Parameter wurden so angepasst, dass für jede Probe 5.000 Fasern gemessen wurden.

Die Messung des MorFis funktioniert wie folgt. Die Probe wird in den Suspensionstank aufgegeben und danach zur optischen Bildanalyse gepumpt. Zuvor wird festgelegt, dass ein Objekt als Faser erkannt wird, wenn das Längen-Durchmesser-Verhältnis größer als fünf beträgt. Der MorFi LB-01 ist in der Lage, Längen von 100 μm bis 10 mm und Durchmesser von 5 μm bis 75 μm zu analysieren. Bei der Bildanalyse werden die aufgenommenen Fasern skelettiert und so über eine Pixelzählung die eigentliche Faserlänge gemessen. [41]

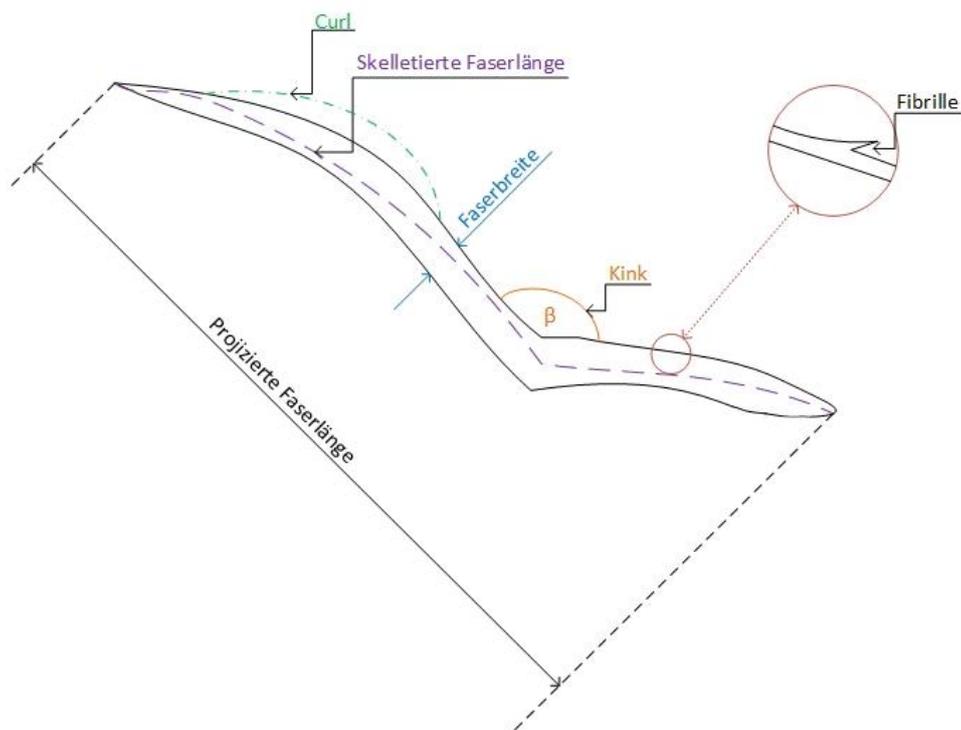


Abbildung 20: Prinzipskizze einer Faser und die dazugehörigen morphologischen Eigenschaften, die mit Hilfe des MorFi LB-01 gemessen werden können [41]

Die einzelnen Diagramme der Messergebnisse des MorFi sind im Anhang dieser Diplomarbeit zu sehen. In Tabelle 5 sind die jeweiligen Mittelwerte der Messungen aufgelistet. In den anhängenden Diagrammen ist eindeutig zu erkennen, dass die Verteilungen der Siebweite von 3 mm breiter sind. Daher kann geschlossen werden,

dass das Trapezsieb für kleinere Maschenweiten selektiver ist, wenn auch nicht genau 0,5 mm erzielt werden können.

Tabelle 5: Mittelwert-Ergebnisse der Faserlängen und -durchmesser vom MorFi LB-01

Siebweite		∅ Faserlänge [mm]	∅ Faserdurchmesser [μm]
Baumwolle	0,5 mm	1,4	14
	3 mm	1,6	17
Lyocell	0,5 mm	1,6	13
	3 mm	2,0	14
Modal	0,5 mm	1,4	13
	3 mm	2,0	15
Viskose	0,5 mm	1,8	13
	3 mm	1,9	14

Die gewonnenen Messergebnisse spiegeln nicht die exakte Größenverteilung der Fasern wieder. Da die Fasern keine gleichmäßige Suspension bildeten, ist anzunehmen, dass im Wasser Faserbündel entstanden und so teilweise an der Oberfläche trieben. Die Messungen mussten laufend unterbrochen werden, da sich diese Faserbündel innerhalb des Messbereichs verfangen. Dadurch kann nicht festgestellt werden, ob davon alle Faserlängen gleichermaßen betroffen waren, oder ob die Faserlängenverteilung in eine bestimmte Richtung verschoben wurde. Der Faserdurchmesser der Lyocell-, Modal- und Viskosefaser ist innerhalb der gegebenen Fehlerbreite. Als Naturprodukt ist bei der Baumwolle eine größere Streuung zu erwarten als bei den Kunstfasern.

Wenn Fasern in der Haufwerkschneidmühle allerdings normal auf die Sieboberfläche auftreffen, können diese das Sieb durchdringen, obwohl sie eine größere Länge als die Nennweite des Siebes aufweisen. Durch die Messungen mit Hilfe des MorFis kann jedoch ein Trend der Faserlänge gezeigt werden, der für die enzymatische Hydrolyse von Bedeutung ist. Ein feineres Sieb führt eindeutig zu kürzeren Fasern und der Faserdurchmesser wird dadurch nicht beeinflusst. Für die Maschenweite von 0,5 mm ergibt sich eine durchschnittliche Faserlänge von 1,6 mm und für die Siebweite von 3 mm erhält man eine durchschnittliche Faserlänge von 1,9 mm.

Mit Hilfe der Herstellerangaben lässt sich der theoretische Faserdurchmesser d der Lyocell-, Modal- und Viskosefasern berechnen, wie in Formel 4-1 ersichtlich ist. Dafür muss die Annahme gelten, dass die Fasern zylindrisch sind. Die Dichte der Fasern beträgt $1,52 \text{ g/cm}^3$. [21]

$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{LD \cdot L}{\rho \cdot L \cdot \pi}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{1,3dtex}{1,52 \text{ g/cm}^3 \cdot \pi}} = 10,4 \mu\text{m} \quad \text{Formel 4-1}$$

Der theoretisch berechnete Wert des Faserdurchmessers der Kunstfasern liegt mit 10,4 μm unter dem des gemessenen. Dies liegt größtenteils an der Quellung der Fasern in Wasser und am Messfehler durch die Pixelzählung des MorFi. Für die Baumwolle lässt sich diese Überprüfung nicht durchführen, da diese als Naturfaser keinen gleichmäßigen Querschnitt und keine konstante Dichte besitzt. [21]

4.1.4.3 Enzymatische Hydrolyse

Um den Einfluss der Faserlänge auf die Hydrolysierbarkeit der Fasern zu untersuchen, wurde wiederum eine Versuchsreihe durchgeführt. Da Baumwolle als Naturstoff nicht einheitlich lang ist und alle Chemiefasern einheitlich lang produziert wurden, fällt bei dem 38-mm-Versuch die Baumwolle weg. Für den Versuch erfolgte wiederum eine Einwaage der Fasern von 10 g pro Probenflasche. In Abbildung 21 ist zu erkennen, dass die Zerkleinerung keinen großen Unterschied in der Hydrolysierbarkeit darstellt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch das Zerkleinern der Fasern keine wesentliche Vergrößerung der Faseroberfläche geschehen ist. Um die Oberflächenerweiterung der Fasern zu überprüfen, lässt sich mittels Formel 4-2 die besagte Oberfläche berechnen. Als Annahme gilt wiederum, dass die Faser einem Zylinder entspricht.

$$O = \frac{d^2}{2} \pi + dL\pi \quad \text{Formel 4-2}$$

Als Vergleich wird die relative Faseroberfläche zur Faserlänge angegeben. Als Faserdurchmesser wird bei der Berechnung der theoretische Durchmesser von 10,4 μm verwendet. Zu sehen sind diese Ergebnisse in Tabelle 6. Die berechneten Werte gelten wiederum nur für die Kunstfasern Lyocell, Modal und Viskose, da die getroffenen Annahmen auf die Baumwolle als Naturfaser nicht zutreffen.

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Faseroberfläche nach der Zerkleinerung

<i>Faserlänge</i>	38 mm	1,9 mm	1,6 mm
<i>Faseroberfläche</i>	1,24 mm ²	0,06 mm ²	0,05 mm ²
<i>relative Faseroberfläche</i>	32,67 μm	32,67 μm	32,67 μm

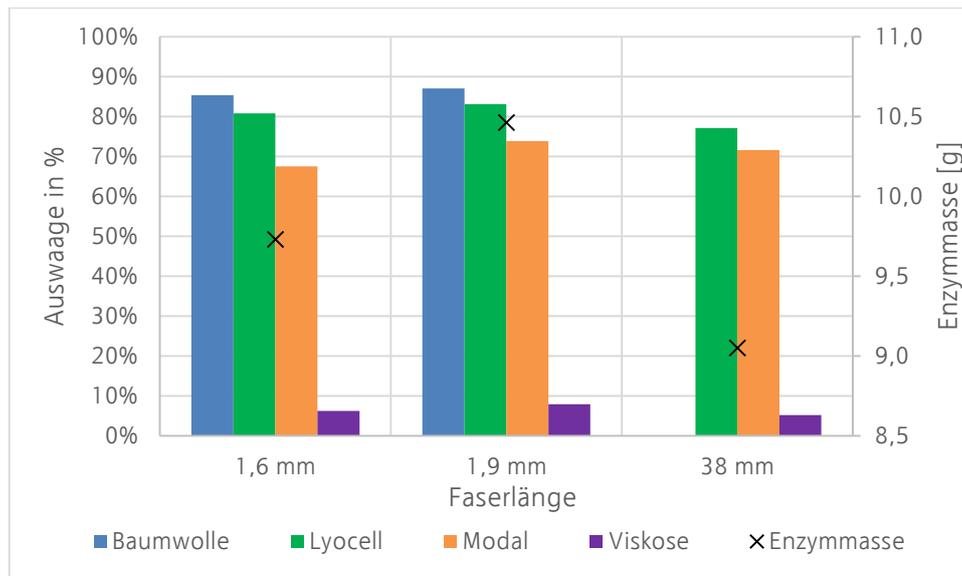


Abbildung 21: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach einer 6-stündigen Hydrolyse zur Untersuchung der Zerkleinerung als Einflussparameter

4.1.5 Vorbehandlung als Einflussparameter

Lignin sowie Hemizellulose liefern zwar einerseits Stabilität für die Pflanze, hindern allerdings die enzymatische Hydrolyse, weshalb in der Literatur schon einige chemische Vorbehandlungen angesprochen wurden. Außerdem wird so versucht, die Kristallinität der Fasern zu erniedrigen, was einerseits die enzymatische Hydrolyse beschleunigt und andererseits der Abbaubarkeit in der Umwelt hilft. [39]

4.1.5.1 Waschen

Zuerst wurden jeweils 10 g der Faserproben mit 0,3 g Waschmittel und 500 ml Wasser bei 40–45 °C für 10 Minuten unter Rühren gewaschen. Nach dem Auswaschen mit reinem Wasser wurden sie ausgepresst direkt in die vorbereiteten und vorerwärmten Probeflaschen gefüllt, um sie zu hydrolysieren. In Abbildung 22 ist die Hydrolyse von unbehandelten Fasern beigefügt, um den Vergleich zu erleichtern. Zusätzlich wurde ein Gewebe aus 100 % Baumwolle der Firma Miettex mit Hilfe der Schneidmühle zerkleinert. Um das Textil so nahe wie möglich Fasern anzugleichen, wurde die Zerkleinerung nur für 0,5 mm Stücke durchgeführt. Auch hier ist zu erkennen, dass die gewaschenen Fasern ähnlich hydrolysieren wie die unbehandelten. Das Textil von Miettex war lange Zeit als Bettüberzug in Verwendung und hat dementsprechend viele Waschvorgänge zu verzeichnen. Durchschnittlich erleben die Miettex-Textilien 50–150 Einsatzzyklen. Außerdem kann angenommen werden, dass im Herstellungsprozess der Baumwolltextilie die Wachsschicht entfernt wurde. Die Hydrolyse scheint etwas besser vonstatten zu gehen, allerdings nicht genug, wenn es zur Vielzahl an Waschvorgängen in Bezug gesetzt wird.

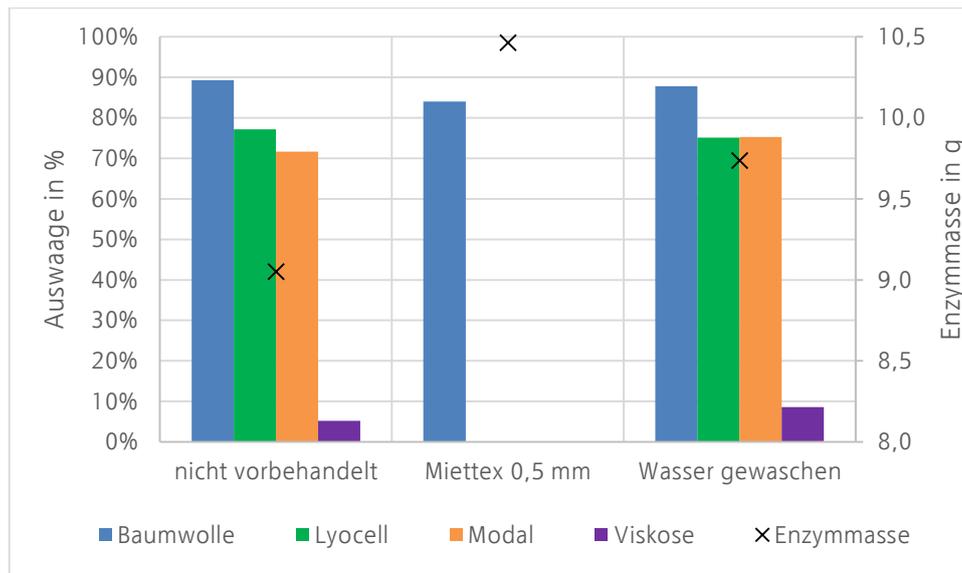


Abbildung 22: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung des Waschens mit Wasser und Waschmittel als Einflussparameter

4.1.5.2 Natronlauge und Urea

Zur Untersuchung des Einflussparameters der Vorbehandlung auf die Hydrolyse wurde wie bei Y. Wang et al. [10] mit Natronlauge und Harnstoff gearbeitet. Hier wurde jedoch bei Zimmertemperatur (24 °C) und im Kühlschrank (2 °C) vorbehandelt und nicht bei -15 °C. Die Hydrolyse mit chemischer Vorbehandlung wurde nur für Baumwolle und Lyocell durchgeführt. Nachdem sich Modal und Lyocell sehr ähnlich verhalten, kann von der einen Faser auf die andere rückgeschlossen werden. Viskose hydrolysiert auch ohne chemische Vorbehandlung sehr gut. Zusätzlich zur Probe, die hydrolysiert werden soll, wurde auch eine Blindprobe vorbehandelt, um sicherzugehen, dass die Natronlauge bzw. der Harnstoff nicht die Zellulose zersetzt. Durchschnittlich sind von der Referenzprobe noch 98,5 % von der eingewogenen Fasermasse vorhanden. Diese Abweichung lässt auf Fehler der Probenaufbereitung schließen, weshalb ein Zersetzen der Fasern während der Vorbehandlung ausgeschlossen werden kann. Die Vorbehandlung erfolgte für jeweils 10 g der Baumwolle und Lyocellfasern mit 1-molarer (4 %) Natronlauge bei Zimmertemperatur (24 °C) und im Kühlschrank (2 °C) für 24 Stunden unter mehrmaligem Rühren. Die gleiche Vorbehandlung erfolgte mit einer 3 %-igen Natronlauge, die 2 %-igen Harnstoff enthält. Abbildung 23 zeigt die Auswaage nach der 6-stündigen Hydrolyse bei 54 °C. Zu erkennen ist hier, dass die Baumwolle zwar etwas besser hydrolysiert wird, allerdings kein allzu großer Unterschied zwischen den Temperaturen und den verschiedenen Vorbehandlungen zu erkennen ist. Bei Lyocell hingegen ist eindeutig ein großer Unterschied zu den nicht vorbehandelten Fasern zu

sehen. Durch die Vorbehandlung mit Natronlauge und der Natronlauge-Urea-Lösung werden die Zelluloseketten neu ausgerichtet, wodurch sie besser zugänglich und somit reaktiver werden. Durch die Vorbehandlung wird prinzipiell die Kristallinität, der Polymerisationsgrad, die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken und die Fasermorphologie verändert. Die enzymatische Hydrolyse läuft auf Grund dieser Modifizierung der Fasern schneller ab. Bei der alkalischen Vorbehandlung der Baumwolle wird die Struktur des Lignins verändert, die Hemizellulose partiell aufgelöst und der Polymerisations- und Kristallisationsgrad ebenso verringert. Dies unterstützt die enzymatische Hydrolyse der Baumwolle. [12, 39, 42, 43]

Auffällig ist auch, dass die Hydrolyse der bei niedrigen Temperaturen vorbehandelten Fasern schneller vonstattengeht. Vor allem die Vorbehandlung mit Hilfe der 1-m-NaOH bei 2 °C erzielt bei der enzymatischen Hydrolyse die höchste Ausbeute. Auch in der Literatur werden die höheren Reaktionsraten bei tiefen Temperaturen erzielt, allerdings bei der Vorbehandlung mit NaOH und Urea. Durch die niedrigen Temperaturen bildet sich ein großer Einschlusskomplex zwischen Zellulose, Natronlauge, Urea und Wasser, wodurch die Zellulose effektiver vorbehandelt wird. [10, 43]

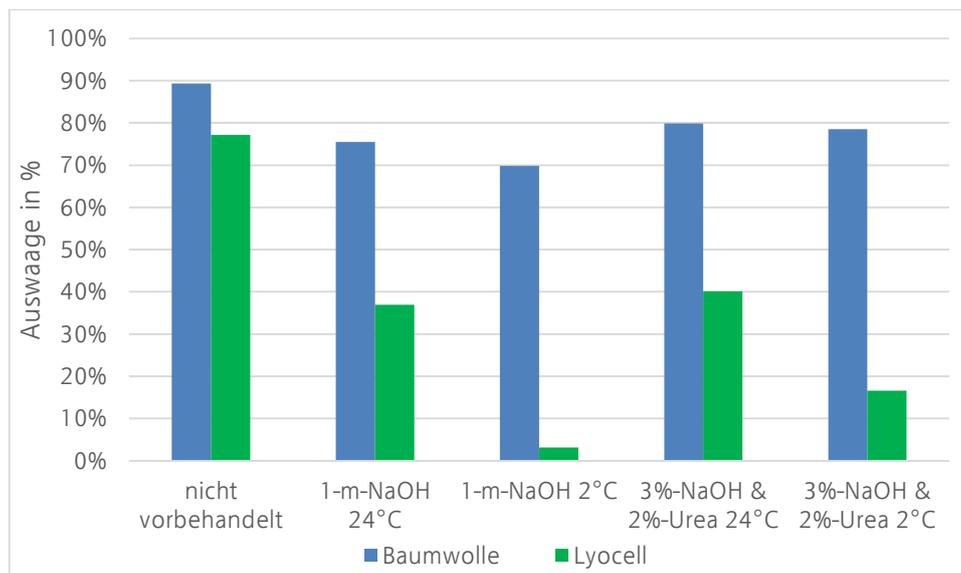


Abbildung 23: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse nach Vorbehandlung mit NaOH bzw. NaOH und Urea bei 24 °C bzw. 2 °C

4.2 Kristallinität

Zellulosen mit hoher Kristallinität und großem Polymerisationsgrad sind resistenter gegenüber der Hydrolyse und haben eine größere Reißfestigkeit. Die Kristallinität von Baumwolle liegt typischerweise zwischen 65 und 80 %. Obwohl Viskose chemisch sehr ähnlich der Baumwolle ist, hat sie dennoch eine andere Kristallinität. Diese ist

typischerweise zwischen 20 und 30 %, wobei die Viskose an der Oberfläche aus mehreren kleinen kristallinen Regionen besteht und im Mittleren aus wenigen großen. Als Weiterentwicklung der Viskose ist die Lyocellfaser stärker in Nass- sowie Trockenbedingungen. Da die Festigkeit direkt proportional zur Kristallinität ist, liegt jene von Lyocell mit 40–50 % höher als jene von Viskose. Die Modalfaser befindet sich dementsprechend mit 30–40 % zwischen Lyocell und Viskose hinsichtlich der Kristallinität. [16, 34, 40, 44–47]

X. Li et al. [38] führten Versuche durch, um den Einfluss des Ligningehalts auf die enzymatische Hydrolyse zu untersuchen. Verschiedene Ligninproben wurden zu unterschiedlichen Zelluloseproben hinzugefügt, um diese danach enzymatisch zu hydrolysieren. Je kristalliner die Zellulose war, desto mehr hemmte das Lignin die Umwandlung zu Zucker. Die nichtkristallinen Regionen verbanden sich weniger mit dem Lignin. Die kristallinen Gebiete hingegen knüpften sich auf Grund ihrer hydrophilen Oberfläche und der höheren Anzahl an Hydroxiden an das Lignin. Dies ist für die enzymatische Hydrolyse von Baumwolle von Bedeutung. [38]

4.3 Polymerisationsgrad

Ein geringerer Polymerisationsgrad bewirkt bei der Hydrolyse eine höhere Glukoseausbeute. Mittels Vorbehandlung mit Natronlauge oder Natronlauge-Urea-Lösungen können die Struktur und Eigenschaften der Zellulosefasern sowie der Polymerisationsgrad und die Kristallinität verringert werden. Der Polymerisationsgrad von Baumwolle kann bis zu 10.000 sein. Der Polymerisationsgrad der Fasern verhält sich ähnlich wie die Kristallinität. Von den synthetischen Zellulosefasern besitzt Lyocell den höchsten DP, während Viskose den geringsten aufweist. Lyocellfasern nehmen typischerweise einen Polymerisationsgrad von 500–600 ein, während Viskosefasern zwischen 250 und 350 liegen. Modalfasern liegen mit einem Polymerisationsgrad von 300–600 dazwischen. [16, 28, 34, 43, 47]

Tabelle 7: Gegenüberstellung des Polymerisationsgrades und der Kristallinität der betrachteten Fasern

<i>Faser</i>	<i>Polymerisationsgrad</i>	<i>Kristallinität [%]</i>
<i>Baumwolle</i>	< 10.000	65–80
<i>Lyocell</i>	500–600	40–50
<i>Modal</i>	300–600	30–40
<i>Viskose</i>	250–350	20–30

J. Ni et al. [48] hydrolysierten verschiedene regenerierte Zellulosen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden und erlangten folgendes Ergebnis. Bis zu

einem Polymerisationsgrad von knapp unter 60 scheint dieser einen hohen Einfluss auf die Hydrolyse zu haben. Ab 60 aufwärts bestimmt dieser nur sehr gering das Hydrolysieren der Zellulose. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 24 dargestellt. Obwohl gemäß der besagten Studie der Polymerisationsgrad nur einen geringen Einfluss auf die Hydrolyse der Zellulose haben sollte, kommt diesem bei den durchgeführten Versuchen dieser Diplomarbeit eine größere Bedeutung zu. [48]

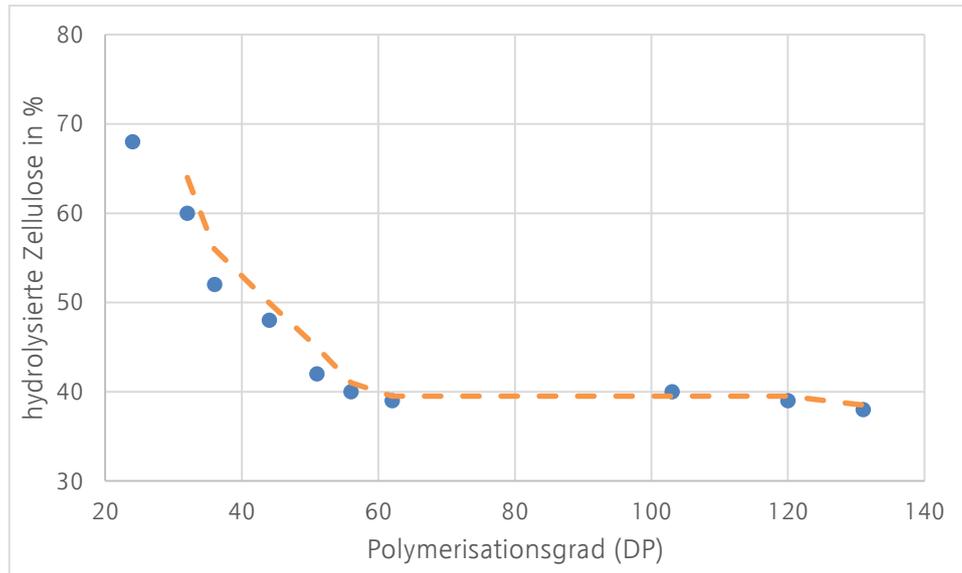


Abbildung 24: Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Hydrolyse [48]

5 Biologische Abbaubarkeit

Ein Stoff gilt als biologisch abbaubar, wenn dieser durch

„Mikroorganismen in Gegenwart von Sauerstoff in Kohlenstoffdioxid, Wasser und Salze anderer vorhandener Elemente (Mineralisation) unter Bildung neuer Biomasse oder in Abwesenheit von Sauerstoff in Kohlenstoffdioxid, Methan, Mineralsalze und neue Biomasse“ [49]

zerlegt werden kann. Mit Hilfe von Sauerstoff müssen bei den Abbauteests innerhalb von 6 Monaten 90 % des Prüfmaterials abgetragen werden. In einer anaeroben Atmosphäre muss sich das Prüfmaterial in nicht mehr als 2 Monaten zu 50 % vermindert haben, um als abbaubar zu gelten. [49]

Im Rahmen einer Dissertation von A. Ghaffar [50] wurden die Testmethoden zur biologischen Abbaubarkeit beschrieben. Diese findet typischerweise in einer dieser Atmosphären statt:

- in Erde
- in Flusswasser
- oder in Meerwasser

Durch das Vergraben in Erde bauen Enzyme das Material ab. Dies passiert unter aeroben wie anaeroben Bedingungen. Der enzymatische Bioabbau ist von verschiedenen Faktoren, wie z.B. dem pH-Wert, der Temperatur und der Feuchtigkeit der Umgebung abhängig. Außerdem sind geringer kristalline Fasern in Erde besser biologisch abbaubar. Zellulose mit höherer Kristallinität ist auch schwerer zu hydrolysieren. Dies könnte daran liegen, dass weniger kristalline Zellulose mehrere offene Stellen zeigt, an denen die Enzyme angreifen können. [38, 50]

In Wasser geht der Bioabbau durch Mikroorganismen vonstatten. Notwendig für diesen Abbau sind Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser. Laut einer internationalen Norm [51] wird der Abbaugrad nach 28 Tagen, falls nötig auch länger, im Dunkeln zwischen 20 und 25 °C bestimmt. Zusätzlich wird der verbrauchte Sauerstoff bestimmt. Die biologische Abbaubarkeit in Wasser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Materials von organischen und anorganischen Substanzen bedeckt wird. Der biologische Abbau der Oberfläche wirkt ähnlich dem Vergraben in Erde, scheint allerdings ein wenig schneller zu verlaufen. [50, 51]

Für die biologische Abbaubarkeit der Fasern, vor allem von Baumwolle, gibt es verschiedene Versuche und Erkenntnisse:

- Baumwolle, Lyocell, Modal und Viskose gelten als vollständig biologisch abbaubar. [6, 52]
- Die Halbwertszeit von regenerierter Zellulose, vergraben unter der Erde bei 23 °C, ergibt laut L. Zhang et al. 19 Tage. [53]
- Baumwolle hat nach 90 Tagen bei einem Test der biologischen Abbaubarkeit nach dem standardisierten Verfahren ASTM D 5988-03 23 % des Kohlenstoffs zu CO₂ umgewandelt. [54]

Um den langwierigen Prozess der Untersuchung auf biologische Abbaubarkeit abzukürzen, kann die enzymatische Hydrolyse als Schnelltest für Zellulosefasern verwendet werden. Um genauere Aussagen dafür zu treffen, müssen allerdings noch weitere Versuche hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit durchgeführt werden. In den zuvor erwähnten Versuchen handelt es sich hauptsächlich um Baumwolle. Da diese allerdings als Naturprodukt mit verschiedenen Formen und Eigenschaften erscheint, müssten hierbei mit der gleichen Baumwolle Hydrolyse und biologische Abbaubarkeit überprüft werden. Für Lyocell, Viskose und Modal waren keine konkreten Halbwertszeiten zu finden. Auch hier wären Versuche notwendig, um das Hydrolyseverhalten mit dem der biologischen Abbaubarkeit zu vergleichen. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, hängt diese auch von der Kristallinität und dem Polymerisationsgrad ab, weshalb eine gewisse Parallelität gegeben ist.

6 Diskussion

Die Versuche der enzymatischen Hydrolyse wurden an Baumwolle, Lyocell, Modal und Viskose durchgeführt. Die Optimierung verschiedener Parameter soll diese Art des Faserrecyclings somit wirtschaftlich attraktiver machen. Anfänglich erfolgte die Durchführung eines Versuchs mit 10 g nicht vorbehandelter Fasern und 10 g Enzym. Die Reaktionsrate der weiteren Versuche – mit veränderten Parametern – wurde daraufhin mit diesem verglichen.

Folgende Einflussgrößen auf das Hydrolyseverhalten wurden im Laufe dieser Diplomarbeit untersucht:

- Enzymmenge
- Fasermasse
- Hydrolysedauer
- Faserlänge
- Waschen der Fasern
- Vorbehandlung mittels NaOH oder NaOH und Urea
- Kristallinität
- Polymerisationsgrad

Ausgegangen wurde von einem Versuch mit 10 g Fasern in einer Probeflasche, die insgesamt 800 ml einer Puffer-Enzym-Lösung fasst. Bei einem pH von 4,8–5 hydrolysieren die Fasern für 6 Stunden in einem Reaktor, der die Temperatur konstant auf 54 °C hält. Die Viskose hydrolysiert am schnellsten aller untersuchten und verliert ca. 95 % ihrer Masse, während von der Baumwolle nur ca. 10 % hydrolysiert wird. Lyocell und Modal hydrolysieren zu rund 22 % bzw. 29 %. Diese Unterschiede zur Baumwolle sind einerseits auf die chemische Zusammensetzung – begründet durch den Ligningehalt – und andererseits auf den Aufbau der Baumwollfaser zurückzuführen. Während die natürliche Baumwollfaser aus 88–96 % Zellulose besteht, setzen sich die künstlichen Fasern Lyocell, Modal und Viskose aus 100 % Zellulose zusammen. Die äußere Schicht der natürlichen Faser wird hauptsächlich aus Proteinen, Wachsen und nur aus 30 % Zellulose gebildet. Dadurch zeigt sie für die Zellulase nur eine sehr geringe Angriffsfläche. Auch wenn Baumwolle für eine natürliche Faser nur einen geringen Ligninanteil hat, kann diese trotzdem die enzymatische Hydrolyse stören, indem das Enzym bevorzugt ein Lignin attackiert. Der Grund für das gute Hydrolyseverhalten der Viskose geht auf deren Struktur zurück. Durch den relativ ungeordneten Aufbau der Faser ergeben sich viele Fehlstellen, an denen das Enzym leichter angreifen kann.

Um das Ergebnis der Hydrolyse zu verbessern, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen die Untersuchung der genannten Einflussgrößen erfolgte. Als Parameter der enzymatischen Hydrolyse wurde zuerst die Enzymmenge verändert. Bei einer drastischen Verringerung von 10 g zu 1 g Enzym war eine verlangsamte Hydrolyse aller Fasern, vor allem der Viskose, zu beobachten. Eine Erhöhung dieser Einwaage führte allerdings zu keiner signifikanten Änderung.

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wurde die Fasermenge variiert. Die Fasermasse wurde von 10 g zu 5 g und 2 g erniedrigt, wobei bei allen Veränderungen keine schnellere Reaktionsrate der Hydrolyse zu beobachten war.

Für die Fasern der Baumwollpflanze und Lyocell erfolgte außerdem ein Langzeitversuch über 48 Stunden, bei dem nach 6, 24 und 48 Stunden Proben entnommen wurden, um die Entwicklung der Hydrolyse über die Zeit zu beobachten. Während Lyocell eine exponentielle Kurve der Hydrolyseauswaage aufzeigt, verläuft jene der Baumwolle geradezu linear. Dies ist wiederum auf die äußere Schicht zurückzuführen, durch welche die Hydrolyse gehemmt wird.

In der nächsten Versuchsreihe erfolgte die enzymatische Hydrolyse mit zerkleinerten Fasern. Mit Hilfe einer Schneidmühle wurden 1,6 mm und 1,9 mm lange Fasern hergestellt, von denen wiederum 10 g in eine Probenflasche mit Puffer und 10 g Enzym gefüllt wurden. Auch dadurch konnte das Verfahren der enzymatischen Hydrolyse nicht optimiert werden, da sich an der hydrolysierten Fasermenge nichts änderte.

Darauf folgte ein Versuch zur Untersuchung des Waschvorgangs als Einflussgröße auf die enzymatische Hydrolyse. Die gewählten Proben wurden für 10 min bei 40–45 °C mit 0,3 g Waschmittel gewaschen. Die enzymatische Hydrolyse dieser Experimente verlief wiederum ohne Verbesserung der Reaktionsrate. Zusätzlich wurde auch ein Textil der Firma Miettex aus Baumwolle zerkleinert und hydrolysiert. Obwohl dieses schon 50–150 Einsatzzyklen zu verzeichnen hatte, war keine große Veränderung der Auswaage zu erkennen.

Baumwoll- und Lyocellfasern wurden ebenfalls für 24 Stunden alkalisch vorbehandelt. Einerseits wurde 1-molare Natronlauge verwendet und andererseits eine Lösung aus 3 %-iger Natronlauge mit 2 % Harnstoff. Beide Arten der Vorbehandlung wurden jeweils bei 24 °C und bei 2 °C für 24 Stunden durchgeführt. Die Hydrolyse erfolgte wiederum mit Pufferlösung, 10 g Enzym und 10 g Fasermaterial bei 54 °C. Das beste Versuchsergebnis kam bei einer Vorbehandlung mit 1-molarer Natronlauge bei 2 °C zustande. Die Auswaage der Lyocellfaser betrug 3 % und die der Baumwolle 70 %, was eine erhebliche Verbesserung zu den vorherigen Versuchsergebnissen darstellt.

Bei den niederen Temperaturen der Vorbehandlung bilden Zellulose, Natronlauge, Urea und Wasser große Einschlusskomplexe.

Als letzte Einflussgröße wurden die Kristallinität und der Polymerisationsgrad der Fasern verglichen. Baumwolle weist den höchsten Polymerisationsgrad und die höchste Kristallinität der betrachteten Fasern auf, während Viskose den geringsten besitzt.

Polymerisationsgrad: Viskose < Modal < Lyocell < Baumwolle

Kristallinität: Viskose < Modal < Lyocell < Baumwolle

Zellulose mit einem höheren Polymerisationsgrad oder einer höheren Kristallinität ist der enzymatischen Hydrolyse gegenüber resistenter. Durch die Vorbehandlung mit Natronlauge oder Natronlauge-Urea-Lösungen können der Polymerisationsgrad und die Kristallinität der Fasern verringert werden.

Wie bei der enzymatischen Hydrolyse beeinflusst der Polymerisationsgrad und die Kristallinität auch den biologischen Abbau der Fasern, weshalb diese Methode der Untersuchung einen Schnelltester für die Zersetzung der Stoffe in der Umwelt darstellt. Um diese schnelle Überprüfung zu konkretisieren, sind noch weitere Experimente notwendig.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Prinzipiell ist ein deutlicher Unterschied bezüglich des Hydrolyseverhaltens der betrachteten Fasern zu erkennen, wobei folgende Aspekte hervorzuheben sind:

- Die Baumwollfaser hydrolysiert nur sehr langsam. Dies ist vor allem auf den hohen Polymerisationsgrad und die hohe Kristallinität zurückzuführen. Außerdem behindern der Aufbau der Baumwollfaser und das enthaltene Lignin die Zugänglichkeit des Enzyms zur Zellulose, welche zum Großteil in der zweiten Zellwand enthalten ist.

Der zeitliche Verlauf der enzymatischen Hydrolyse hinsichtlich der Massenauswaage verläuft annähernd linear. Durch die alkalische Vorbehandlung lassen sich die Reaktionsraten beschleunigen, während der Polymerisationsgrad und die Kristallinität gesenkt werden.

- Die Hydrolyse der Lyocellfaser verläuft ähnlich langsam wie die der Baumwollfaser, da diese ebenfalls einen hohen Polymerisationsgrad und eine hohe Kristallinität besitzt. Da diese allerdings zu 100 % aus Zellulose besteht – also keine Wachse oder Lignin vorhanden sind, um die enzymatische Hydrolyse zu stören – läuft jene etwas schneller ab.

Der zeitliche Verlauf der enzymatischen Hydrolyse verläuft im Falle der Lyocellfaser exponentiell. Auch durch die alkalische Vorbehandlung wird die Hydrolyse mehr beeinflusst als bei der Baumwollfaser.

- Die Modalfaser liegt hinsichtlich des Polymerisationsgrades und der Kristallinität unter den Werten von Lyocell. Die Hydrolyse verläuft annähernd gleich zu jener der Lyocellfaser.
- Die Viskose ist sehr gut hydrolysierbar. Dies ist vor allem auf ihren niedrigen Polymerisationsgrad und die geringe Kristallinität zurückzuführen. Auch durch den ungenauen Aufbau und Querschnitt ergeben sich viele Angriffsstellen für das Enzym.

Diese Erkenntnisse sollen unter anderem der Realisierung des eigentlichen Recyclingprozesses dienen. Hierbei ist vor allem eine chemische Vorbehandlung in den Vordergrund zu stellen, um den Polymerisationsgrad sowie die Kristallinität der Fasern zu senken.

Da der Polymerisationsgrad und die Kristallinität nicht nur den Prozess der enzymatischen Hydrolyse, sondern auch die biologische Abbaubarkeit beeinflussen, besteht die Möglichkeit, dieses Verfahren auch als Schnelltester für diese Zersetzung in der Umwelt einzusetzen. Da die jetzige Methode darin besteht den Abbaugrad nach 28 Tagen zu bestimmen, würde dieser Prozess vor allem Zeit und dadurch auch Kosten

sparen. Für konkrete Aussagen der biologischen Abbaubarkeit sind noch weitere Versuche notwendig.

Das Recycling der zellulosehaltigen Fasern hilft, den Index für die Umweltauswirkung zu verringern, bzw. den Index für die ökologische Nachhaltigkeit zu steigern, wenn sich der Recyclingprozess hinsichtlich der benötigten Energie und Chemikalien im Rahmen hält. Die enzymatische Hydrolyse zellulosehaltiger Fasern kann also einerseits für das Recycling von Textilien, die zellulosehaltige Fasern enthalten, verwendet werden und andererseits als Schnelltester für die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit.

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] CIRFS - European man-made fibres association, Word Production By Fibre: Key Statistics. [Online] Available: <https://www.cirfs.org/statistics/key-statistics/world-production-fibre>. Zuletzt aufgerufen am: 08.05.2019.
- [2] A. R. Bunsell, Ed., Handbook of tensile properties of textile and technical fibres. Oxford: Woodhead Publishing, 2009.
- [3] Waste and Resources Action Programme, Textiles Market Situation Report, 2016.
- [4] Y. Hu, C. Du, S.-Y. Leu, H. Jing, X. Li, C. S. K. Lin, "Valorisation of textile waste by fungal solid state fermentation," Resources, Conservation & Recycling, Nr. 129, S. 27-35, 2018.
- [5] Waste and Resources Action Programme, Valuing Our Clothes: the cost of UK fashion. Großbritannien, 2017.
- [6] H. L. Chen and L. D. Burns, "Environmental Analysis of Textile Products," Clothing and Textile Research Journal, 2006, S. 248-261, 2006.
- [7] S. S. Muthu, Y. Li, J. Y. Hu, P. Y. Mok, "Quantification of environmental impact and ecological sustainability for textile fibres," Ecological Indicators, S. 66-74, 2012.
- [8] L. Shen, E. Worrell, M. K. Patel, "Environmental impact assessment of man-made cellulose fibres," Resources, Conservation & Recycling, S. 260-274, 2010.
- [9] K. M. Shojaei, F. Dadashian, M. Montazer, "Recycling of Cellulosic Fibers by Enzymatic Process," Applied Biochemistry and Biotechnology, Nr. 166, S. 744-752, 2012.
- [10] Y. Wang, Y. Zhao, Y. Deng, "Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH/urea solution at cold temperature," Carbohydrate Polymers, Nr. 72, S. 178-184, 2008.
- [11] K. Tajvidi, "Hydrolytische Hydrierung und Hydrogenolyse von Cellulose - Katalysatoroptimierung und Aufklärung des Reaktionsnetzwerks," Dissertation, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, RWTH Aachen Universität, 2013.
- [12] X. Li, Y. Hu, C. Du, C. S. K. Lin, Ed., Recovery of glucose and polyester from textile waste by enzymatic hydrolysis, 2017.

- [13] V. Arantes, K. Gourlay, J. N. Saddler, "The enzymatic hydrolysis of pretreated pulp fibers predominantly involves "peeling/erosion" modes of action," *Biotechnology for Biofuels*, S. 1–10, 2014.
- [14] B. Müller, "Verfahren zur Gewinnung von schwer entflammaren Synthefasern aus Textilabfällen, schwer entflammare Synthefasern sowie deren Verwendung," EP 3 260 595 A1 16001378.5, 2017.
- [15] W. Liu, S. Liu, T. Liu, T. Liu, J. Zhang, H. Liu, "Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers," *Carbohydrate Polymers*, S. 141–148, 2019.
- [16] M. Clark, Ed., *Handbook of textile and industrial dyeing: Principles, processes and types of dyes*, 1st ed. Philadelphia: Woodhead Pub, 2011.
- [17] G. B. Kauffman, "Rayon: The First Semi-Synthetic Fiber Product," *Products of chemistry*, Nr. 70, S. 887–893, 1993.
- [18] Gartenlexikon, Baumwollpflanze, *Gossypium* - Baumwolle selber anbauen - Pflege. [Online] Available: <https://www.gartenlexikon.de/pflanzen/baumwollpflanze.html>. Zuletzt abgerufen am: 13.05.2019.
- [19] A. K. R. Choudhury, "Green chemistry and textile industry," *Journal of Textile Engineering & Fashion Technology*, 2017, S. 351–361, 2017.
- [20] S. Gordon and Y.-I. Hsieh, Eds., *Cotton: Science and technology*. Cambridge: Woodhead, 2007.
- [21] F. Fourné, *Synthetische Fasern: Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften; Handbuch für Anlagenplanung, Maschinenkonstruktion und Betrieb*. München, Wien: Hanser, 1995.
- [22] OECD, *OECD-FAO Agricultural Outlook*. [Online] Available: <https://stats.oecd.org/>. Zuletzt abgerufen am: 20.03.2019.
- [23] G. Meyer, "Cotton prices surge to 15-year peak: Supply problems threaten higher clothing prices for consumers," *Financial Times*, 02.09.2010.
- [24] B. K. Agbenyegah, "Cotton," *Australian Commodities*, Band 18, Ausgabe 2, 2011.
- [25] Europäische Kommission, *Landwirtschaft und ländliche Entwicklung: Baumwolle*. [Online] Available: https://ec.europa.eu/agriculture/cotton_de. Zuletzt abgerufen am: 10.05.2019.

- [26] S. A. İ. Aydın, "Mechanical properties of cotton shoots for topping," *Industrial Crops and Products*, Nr. 21, 2018.
- [27] OECD, "Cotton: OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027," OECD/FAO, 2018.
- [28] A. G. Wilkes, *Regenerated cellulose fibres*. Boca Raton, FL, Cambridge, England: CRC Press, 2001.
- [29] Cotton Incorporated, Cotton Crop Quality. [Online] Available: <https://www.cottoninc.com/cotton-production/quality/cotton-crop-quality/>. Zuletzt abgerufen am: 09.07.2018.
- [30] C. R. Woodings, "The development of advanced cellulosic fibres," *International Journal of Biological Macromolecules*, S. 305-309, 1995.
- [31] R. Kay, Viscose vs. Modal vs. Lyocell - Difference? [Online] Available: <https://www.undershirts.co.uk/blogs/research/viscose-vs-modal-vs-lyocell>. Zuletzt aufgerufen am: 22.08.2018.
- [32] Lenzing AG, Wie aus Holz Fasern fürs Leben werden. [Online] Available: <https://www.lenzing.com/nachhaltigkeit/produktion/faserproduktion/>. Zuletzt aufgerufen am: 09.07.2018.
- [33] Q. Xua, C. Chena, K. Rosswurma, T. Yaoa, S. Janaswamy, "A facile route to prepare cellulose-based films," *Carbohydrate Polymers*, 2016, S. 274-281, 2016.
- [34] S. Zhang, C. Chen, C. Duan, H. Hu, H. Li, J. Li, Y. Liu, X. Ma, J. Stavik, Y. Ni, "Regenerated Cellulose by the Lyocell Process, a Brief Review of the Process and Properties," *BioResources*, Nr. 13, S. 4577-4592, 2018.
- [35] R. Dipa, *Biocomposites for High-Performance Applications: Current Barriers and Future Needs Towards Industrial Development*. Kent: Elsevier Science, 2017.
- [36] BISFA, *Terminology of man-made fibres*, 2017.
- [37] A. Pandey, C. R. Soccol, and S. Negi, Eds., *Current developments in biotechnology and bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2016.
- [38] X. Li, M. Li, Y. Pu, A. J. Ragauskas, A. S. Klett, M. Thies, Y. Zheng, "Inhibitory effects of lignin on enzymatic hydrolysis: The role of lignin chemistry and molecular weight," *Renewable Energy*, 2018, S. 664-674, 2018.
- [39] M. Badiei, N. Asim, J. M. Jahim, K. Sopian, "Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass," *APCBEE Procedia*, Nr. 9, S. 170-174, 2014.

- [40] B. Yang, Z. Dai, S. Ding, C. E. Wyman, "Enzymatic hydrolyses of cellulosic biomass," *Biofuels*, Nr. 2, S. 421–450, 2011.
- [41] A. Imtiaz, "Study of the mechanical behavior of recycled fibers: Applications to papers and paperboards," Dissertation, Universite Grenoble Alpes, 2012.
- [42] P. Goswami, R. S. Blackburn, H. M. El-Dessouky, J. Taylor, P. White, "Effect of sodium hydroxide pre-treatment on the optical and structural properties of lyocell," *European Polymer Journal*, 2009, S. 455–465, 2009.
- [43] A. Ehrhardt, H. M. Bui, H. Duelli, T. Bechtold, "NaOH/Urea Aqueous Solutions Improving Properties of Regenerated-Cellulosic Fabrics," *Journal of Applied Polymer Science*, Nr. 115, S. 2865–2874, 2010.
- [44] M. Einzmann, J. Schmidtbauer, B. Schachtner, S. Jary, "Tailor-made absorbent cellulose fibers for nonwovens," *Lenzinger Berichte*, Nr. 84, S. 42–49, 2005.
- [45] M. Mattonai, D. Pawcenis, S. d. Seppia, J. Łojewska, E. Ribechini, "Effect of ball-milling on crystallinity index, degree of polymerization and thermal stability of cellulose," *Bioresource Technology*, 2018, S. 270–277, 2018.
- [46] B. S. Gupta, Ed., *Friction in textile materials*. Cambridge: Woodhead Pub, 2008.
- [47] H. Vu-Manh, H. B. Öztürk, T. Bechtold, "Swelling and dissolution mechanism of regenerated cellulosic fibers in aqueous alkaline solution containing ferric-tartaric acid complex: Part II: Modal fibers," *Carbohydrate Polymers*, Nr. 82, S. 1068–1073, 2010.
- [48] J. Ni, N. Teng, H. Chen, J. Wang, J. Zhu, H. Na, "Hydrolysis behavior of regenerated celluloses with different degree of polymerization under microwave radiation," *Bioresource Technology*, 2015, S. 229–233, 2015.
- [49] Anforderungen an die Verwertung von Verpackungen durch Kompostierung und biologischen Abbau, DIN EN 13432, 2000.
- [50] A. M. E.-H. A. Ghaffar, "Development of a biodegradable material based on poly(3-hydroxybutyrate) PHB," Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2002.
- [51] Bestimmung der vollständigen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wäßrigen Medium über die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs in einem geschlossenen Respirometer, ISO 9408, 1999.
- [52] Lenzing AG, Tencel™: feel good with a natural touch. [Online] Available: <https://tencel.com/general>. Zuletzt aufgerufen am: 09.07.2018.

- [53] L. Zhang, J. Zhou, J. Huang, P. Gong, Q. Zhou, "Biodegradability of Regenerated Cellulose Films Coated with Polyurethane/Natural Polymers Interpenetrating Polymer Networks," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, S. 4284-4289, 1999.
- [54] L. Li, M. Frey, K. J. Browning, "Biodegradability Study on Cotton and Polyester Fabrics," *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2010, S. 42-53, 2010.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

BISFA	Bureau International pour la Standardisation des Fibres Artificielles
° C	Grad Celsius
ca.	circa
CLY	Lyocell
CMD	Modal
CO	Baumwolle
CV	Viskose
d	Faserdurchmesser
DP	Polymerisationsgrad
EI	Index für die Umweltauswirkung
EI _{max}	maximaler EI unter den betrachteten Fasern
ESI	Index für die ökologische Nachhaltigkeit
L	Faserlänge
LD	lineare Faserdichte
MorFi	analyseur morphologique des fibres
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
usw.	und so weiter
v. Chr.	vor Christus
Y _j	Umweltauswirkung für den Einfluss j (z.B. CO ₂ -Absorption und O ₂ -Emission, Energie- und Wasserverbrauch, benötigte Agrarfläche, verwendete Schädlingsbekämpfungsmittel, Rezyklierbarkeit der Faser, biologische Abbaubarkeit der Faser, ...)
z.B.	zum Beispiel
α _j	Gewichtungsfaktor für den Einfluss j
ρ	Faserdichte

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Zusammenfassung der Eigenschaften der betrachteten Fasern	19
Tabelle 2: Auflistung der untersuchten Parameter der enzymatischen Hydrolyse....	23
Tabelle 3: Titerbestimmung der Baumwollfasern und Vergleich zu den anderen Fasern	24
Tabelle 4: Kenndaten der verwendeten Schneidmühle der Firma Alpine-Hosokawa	28
Tabelle 5: Mittelwert-Ergebnisse der Faserlängen und -durchmesser vom MorFi LB-01	30
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Faseroberfläche nach der Zerkleinerung	31
Tabelle 7: Gegenüberstellung des Polymerisationsgrades und der Kristallinität der betrachteten Fasern	35

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Produktion nach Faserart [1]	3
Abbildung 2: Umweltauswirkung (EI) und ökologische Nachhaltigkeit (ESI) verschiedener Fasern [7]	5
Abbildung 3: Klassifizierung der Faserarten [16].....	8
Abbildung 4: Struktur der Cellobiose	9
Abbildung 5: Gossypium-Pflanze [18].....	9
Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Baumwollfaser [20].....	11
Abbildung 7: Gegenüberstellung der importierten und exportierten Baumwolle der EU-28 in Kilotonnen und der Erzeugerpreis [22].....	12
Abbildung 8: Weltproduktion und -verbrauch von Baumwolle sowie die Ausbeute der bewirtschafteten Flächen in Kilotonnen pro Hektar [22].....	13
Abbildung 9: Schematischer Prozess zur Viskoseerzeugung.....	16
Abbildung 10: N-Methylmorpholin-N-oxid.....	17
Abbildung 11: Enzymangriffe auf die Zellulose [37]	20
Abbildung 12: Möglicher Mechanismus der enzymatischen Hydrolyse von vorbehandelten Fasern [13].....	21
Abbildung 13: Vorbereitete Probeflaschen	22
Abbildung 14: Trocknen der hydrolysierten Fasern.....	23
Abbildung 15: Messung am Vibroskop	24
Abbildung 16: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse	25
Abbildung 17: Massenprozent der ausgewogenen Fasern einer 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung der Enzymmasse als Einflussparameter	26
Abbildung 18: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung der Fasermasse als Einflussparameter	27
Abbildung 19: Massenprozent der ausgewogenen Fasern zur Untersuchung der Hydrolysedauer als Einflussparameter	28
Abbildung 20: Prinzipskizze einer Faser und die dazugehörigen morphologischen Eigenschaften, die mit Hilfe des MorFi LB-01 gemessen werden können [41] ..	29

Abbildung 21: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach einer 6-stündigen Hydrolyse zur Untersuchung der Zerkleinerung als Einflussparameter	32
Abbildung 22: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse zur Untersuchung des Waschens mit Wasser und Waschmittel als Einflussparameter	33
Abbildung 23: Massenprozent der ausgewogenen Fasern nach 6-stündiger Hydrolyse nach Vorbehandlung mit NaOH bzw. NaOH und Urea bei 24 °C bzw. 2 °C	34
Abbildung 24: Einfluss des Polymerisationsgrades auf die Hydrolyse [48]	36
Abbildung 25: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Baumwollfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm	I
Abbildung 26: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Lyocellfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm	II
Abbildung 27: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Modalfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm	II
Abbildung 28: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Viskosefasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm	III

9 Anhang

- Baumwolle

Für die Zerkleinerung mit den beiden Trapezsieben mit einer Maschenweite von 3 mm und 0,5 mm ergibt sich die in Abbildung 25 zu sehende geglättete Längen-Dichteverteilung der gemahlenden Fasern, wobei eine Doppelbestimmung pro Messreihe erfolgte. In den folgenden Diagrammen sind diese als Mittelwert und geglättet dargestellt. Die Messergebnisse für die Faserlänge und den -durchmesser sind Tabelle 5 zu entnehmen.

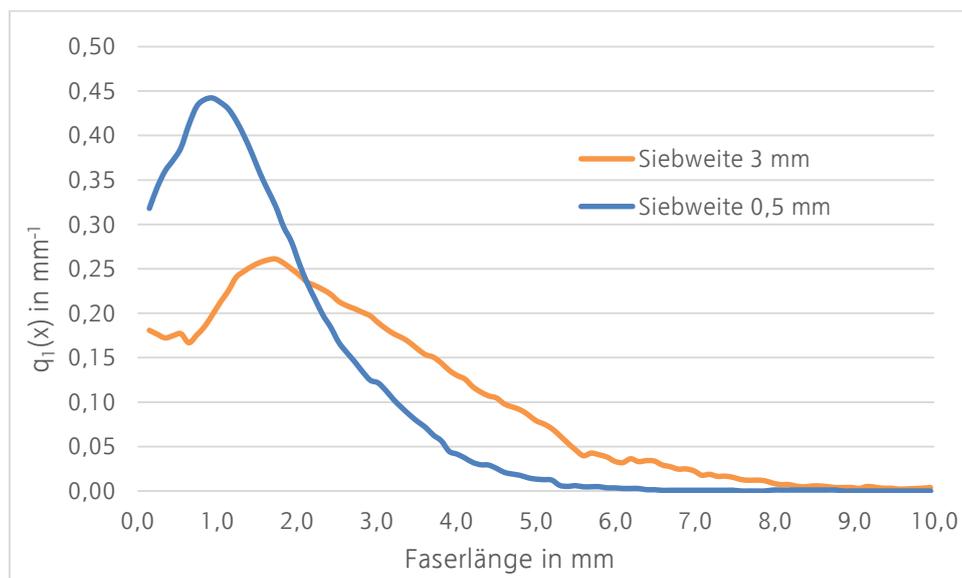


Abbildung 25: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Baumwollfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm

- Lyocell

Gleich wie bei der Baumwolle wurde auch hier die Dichteverteilung der Faserlänge aufgenommen.

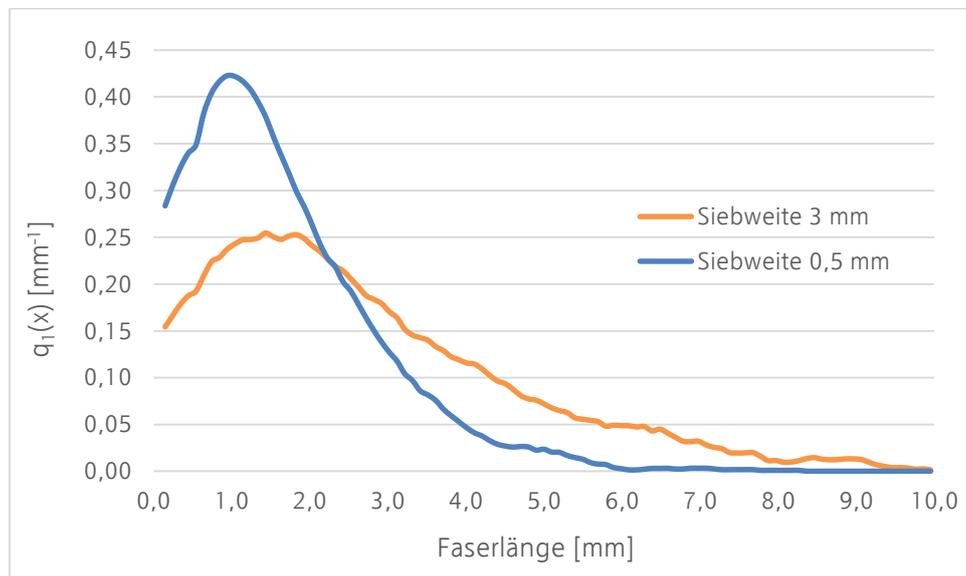


Abbildung 26: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Lyocellfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm

- Modal

Der gleiche Versuchsablauf gilt auch für die Modalfasern.

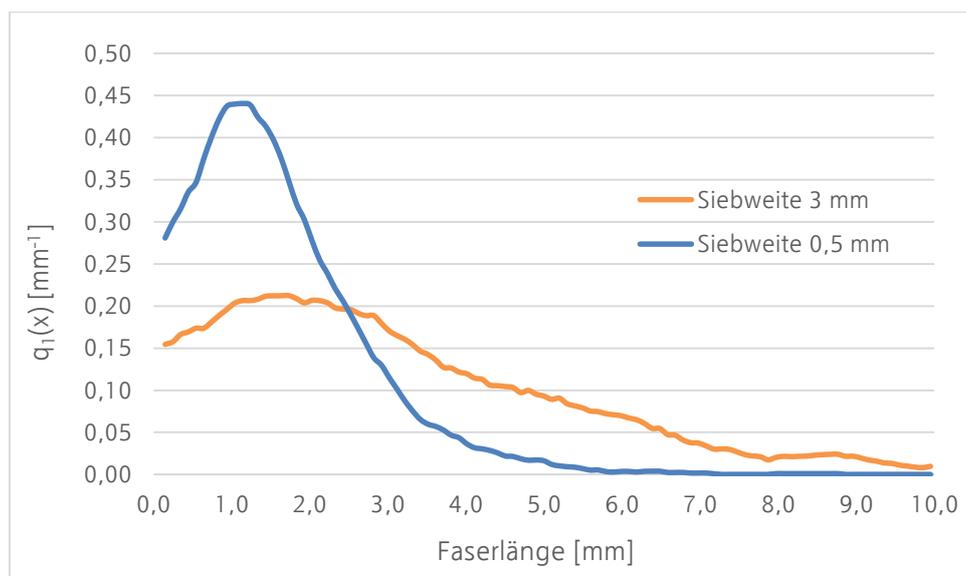


Abbildung 27: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Modalfasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm

- Viskose

Für die in der Schneidemühle zerkleinerten Viskosefasern ergibt sich folgende Dichteverteilung.

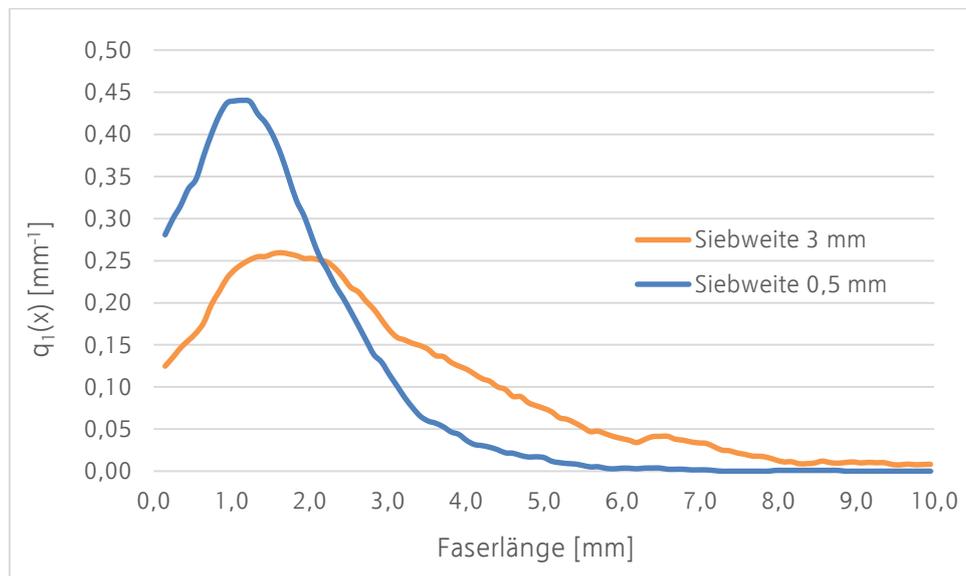


Abbildung 28: Dichteverteilung der Faserlänge für die zerkleinerten Viskosefasern mit einem Trapezsieb der Maschenweite 3 mm und 0,5 mm