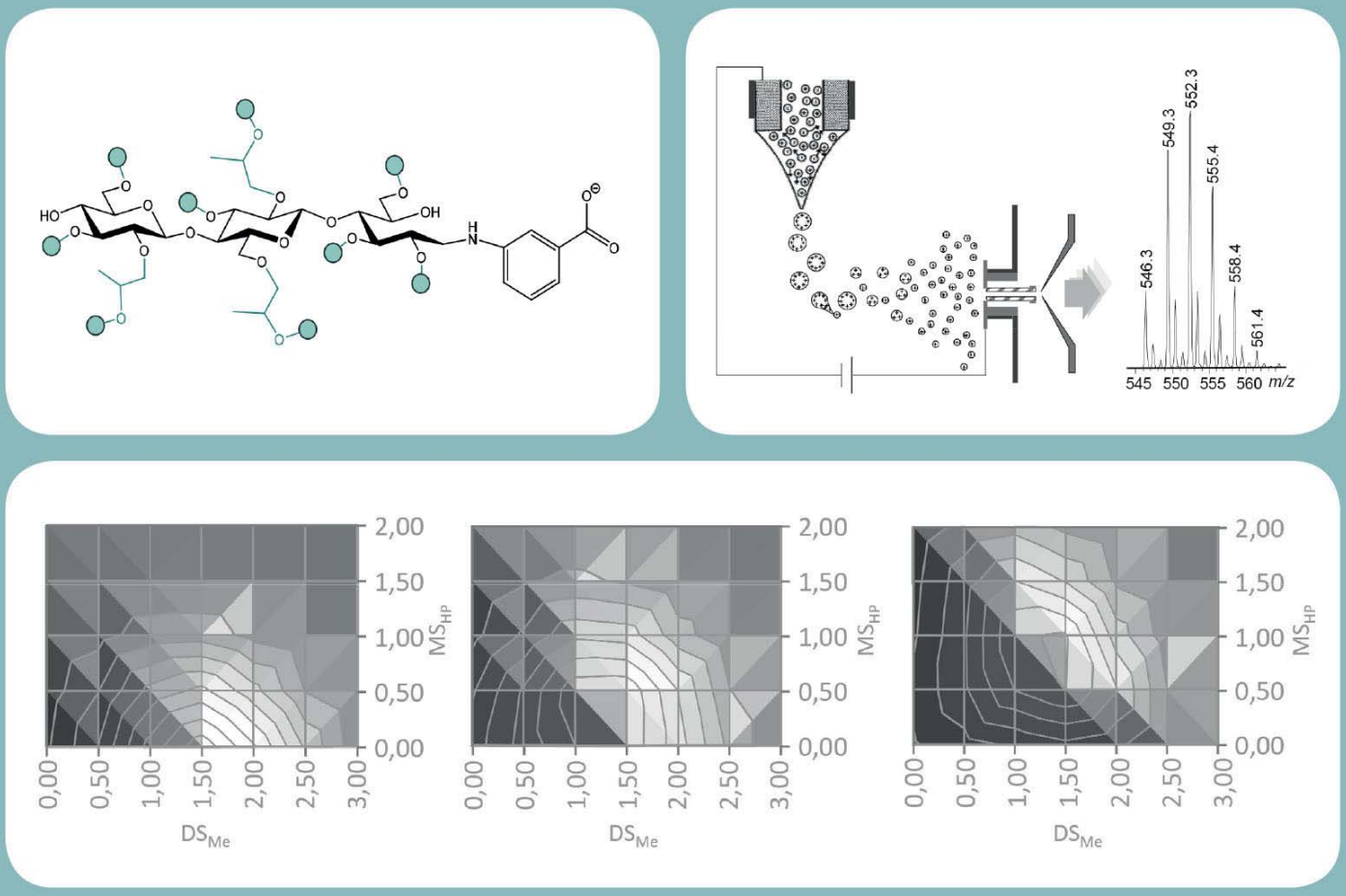


Julia Cuers

Analytik der Substituentenverteilung von Celluloseethern auf verschiedenen strukturellen Ebenen

Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Analytik der Substituentenverteilung von Celluloseethern auf verschiedenen strukturellen Ebenen

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Analytik der Substituentenverteilung von Celluloseethern auf verschiedenen strukturellen Ebenen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades

einer Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Julia Cuers

aus Braunschweig

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016
Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2015

1. Referentin:	Prof. Dr. Petra Mischnick
2. Referent:	Prof. Dr. Stefan Schulz
eingereicht am:	05.08.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am:	20.11.2015

Druckjahr 2016

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2016
Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9250-4
eISBN 978-3-7369-8250-5

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch die Mentorin der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Cuers, J., Unterieser, I., Burchard, W., Adden, R., Rinken, M., Mischnick, P., Simultaneous determination of substituent patterns in partially acid hydrolyzed *O*-Me/*O*-Me-d_3-cellulose and quantification of the obtained oligomers by HPLC-ESI-MS, *Carbohydr. Res.,* **2012,** *348*, 55-63.

Cuers, J., Wang, Y., Koschella, A., Heinze, T., Mischnick, P., Comprehensive analysis of the substituent distribution in 3-*O*-ethyl/propyl cellulose derivatives, *Carbohydr. Polym.,* **2013,** *96*, 246-252.

Cuers, J., Rinken, M., Adden, R., Mischnick, P., Critical investigation of the substituent distribution in the polymer chains of hydroxypropyl methylcelluloses by (LC-)ESI-MS, *Anal. Bioanal. Chem.,* **2013**, 1-12.

Tagungsbeiträge

Posterbeiträge

Cuers, J., Voiges, K., Unterieser, I., Adden, R., Rinken, M., Mischnick, P.
"Analysis of the Substituent Pattern in Cellulose Ethers by Quantitative HPLC-ESI-MS"
SCM-5 - Fifth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, 26.–28.01.2011, Amsterdam, Niederlande

Cuers, J., Unterieser, I, Voiges, K., Adden, R., Rinken, M., Mischnick, P.
„Oligomer Analysis of Non-Ionic Cellulose Ethers by Quantitative (HPLC-) ESI-IT MS"
ICS 26 - 26th International Carbohydrate Symposium, 22.-27.07.2012, Madrid, Spanien

Cuers, J., Unterieser, I, Adden, R., Rinken, M., Mischnick, P.
"Advances in the Oligomer Analysis of Non-ionic Cellulose Ethers by Quantitative (HPLC-) ESI-IT MS"
SCM-6 - Sixth International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, 06.–08.02.2013, Dresden, Deutschland

Cuers, J., Rinken, M., Mischnick, P.
„Investigations on quantitative (HPLC-)ESI-IT MS analysis of hydroxypropyl methyl cellulose"
ICS 27 - 27th international Carbohydrate Symposium, 12.-17.01.2014, Bangalore, Indien

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Vorträge

Mischnick, P., Unterieser, I., Voiges, K., Cuers, J., Rinken, M.J., Adden, R.
"Substitution Pattern Analysis of Cellulose Derivatives - A Never Ending Story"
241st ACS National Meeting & Exposition, 27.-31.03.2011, Anaheim, USA

Cuers, J., Rinken, M., Adden, R., Mischnick, P.
"Advances in the Oligomer Analysis of non-ionic Cellulose Ethers by quantitative (HPLC-) ESI-IT-MS"
46. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS), 10.–13.03.2013, Berlin, Deutschland

Cuers, J., Wang, Y., Koschella, A., Heinze, T., Mischnick, P.
"Comprehensive analysis of the substituent distribution in regioselectively substituted 3-O-ethyl/propyl cellulose"
109. ZELLCHEMING-Jahrestagung, Cellulose Symposium, 24.–25.06.2014, Frankfurt a. M., Deutschland

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Danksagung

Ich möchte allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich während der Entstehungsphase unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich meiner Mentorin Frau **Prof. Dr. Petra Mischnick** für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung danken. Dafür, dass sie jederzeit für eine Diskussion zur Verfügung stand und mir die Teilnahme an internationalen Konferenzen und den Forschungsaufenthalt in Stockholm ermöglicht hat.

Herrn **Prof. Dr. Stefan Schulz** danke ich für die Ausarbeitung des Zweitgutachtens sowie das Mitwirken an der Prüfungskommission. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn **Prof. Dr. Stefan Sostmann** für die Beteiligung an der Prüfungskommission.

Ich danke auch meinen Kooperationspartnern von DOW Pharma & Food Solutions, insbesondere **Dr. Marian Rinken** und **Dr. Roland Adden**, für die Bereitstellung verschiedener Proben, die regelmäßigen Telefonkonferenzen und ihre Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt auch Frau **Karin Kadhim** für die Messung von IR-Spektren sowie Herrn **Dr. Till Beuerle** für GC-MS-Messungen.

Das gute Arbeitsklima im Institut für Lebensmittelchemie hat ebenfalls einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Dafür möchte ich allen aktuellen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen herzlich danken. Ganz besonders natürlich dem AK Mischnick. Frau **Dr. Inga Unterieser** und Frau **Dr. Kristin Voiges** danke ich für die enge Zusammenarbeit und gegenseitige Unterstützung im „Labeling-Team“ und die schöne Zeit im unteren Exil. Herrn **Dr. Christian Bork** möchte ich ganz besonders für die schnelle Hilfe bei kleineren und größeren Problemen jeglicher Art danken. Außerdem danke ich Herrn **Marko Rother** für die Bereitstellung von permethyliertem β-Cyclodextrin und die konstruktiven Diskussionen.

Mein Dank gilt auch Frau **Silke Lehmann**, Frau **Dr. Kathrin Fiege**, Herrn **Matthias Bol** und Herrn **Dr. Nico Lämmerhardt** für die gute Zusammenarbeit bei der Praktikumsbetreuung. Nicht zuletzt möchte ich Frau **Sheetal Gangula** und Frau **Qimeng Zhang** für die schöne gemeinsame Zeit danken. Außerdem danke ich Herrn **Volker Plinke** und Herrn **Marvin Winkler**, die mich zeitweise tatkräftig im Labor unterstützt haben.

Für meinen sehr schönen und produktiven Forschungsaufenthalt an der KTH in Stockholm möchte ich besonders Frau **Dr. Yujia Zhang** und Frau **Nina Aminlashgari** danken.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

In meinem privaten Umfeld möchte ich meinen guten Freunden und meiner Familie für den mentalen Beistand danken und ganz besonders meinem Schatz, der alle Höhen und Tiefen mit mir durchgestanden hat.

Herzlichen Dank!

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

AAM	Alditolacetatmethode
ACN	Acetonitril
AGU	Anhydroglucose unit, Anhydroglucoseeinheit
ATR	Attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
c_i	Molfraktion der Monomerbausteine mit i Substituenten
CID	Collision-induced dissociation, kollisionsinduzierte Dissoziation
DP	Degree of polymerization, Polymerisationsgrad
DP_n	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad (bei Oligomergemischen oder Polymeren)
DS	Degree of substitution, Substitutionsgrad
ECR	Effective carbon response
EIC	Extracted ion chromatogram
ELSD	Evaporative light scattering detector, Lichtstreudetektor
ESI	Electrospray ionization
Et	Ethyl
GC	Gaschromatographie
HOAc	Essigsäure
HP	Hydroxypropyl
HPAEC	High performanc anion exchange chromatography
HPLC	High performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie
HPMC	Hydroxypropylmethylcellulose
IR	Infrarot
IT	Ion trap, Ionenfalle
LCST	Lowest critical solution temperature
LIT	Linear ion trap, lineare Ionenfalle
mABA	*meta*-Aminobenzoesäure
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
Me	Methyl
MS	Mass spectrometry
MS_{HP}	Molar degree of hydroxypropyl substitution
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
oABA	*ortho*-Aminobenzoesäure
pABA	*para*-Aminobenzoesäure
Pr	Propyl
psi	Pound-force per square inch, 1 psi ≈ 6895 Pa
s_i	Molfraktion der Monomerbausteine, die in Position i substituiert sind
S/N	Signal-to-Noise, Signal-zu-Rausch-Verhältnis
SALDI	Surface-assisted laser desorption/ionization

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

TBAI	Tetra-*N*-butylammoniumiodid
TBDMS	*tert*-Butyl-dimethylsilyl
TDMS	Thexyldimethylsilyl
TFA	Trifluoroacetic acid, Trifluoressigsäure
TIC	Total ion current, Totalionenstromchromatogramm
ToF	Time of flight
UV	Ultraviolett
QIT	Quadrupol ion trap, Quadrupol Ionenfalle
x_i	Patieller DS in Position i

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Inhalt

1 Einleitung **1**

1.1 Cellulose 1

1.2 Celluloseether 4

1.3 Analytik von Celluloseethern 7

1.3.1 Substituentenverteilung auf Monomerebene 7

1.3.2 Substituentenverteilung auf Oligomerebene 13

1.3.3 Substituentenverteilung über die Polymerketten 18

1.4 Massenspektrometrie 20

1.4.1 ESI-IT-MS 21

1.4.2 MALDI-ToF-MS 25

1.4.3 Aspekte der quantitativen Massenspektrometrie 27

2 Ziel der Arbeit **30**

3 Bestimmung der Substituentenverteilung in Celluloseetheroligomeren **32**

3.1 Modellstudien zur quantitativen Bestimmung der Substituentenverteilung in Cellulosederivaten mittels LC-ESI-MS an *O*-Me/*O*-Me-d_3-cellulose 32

3.1.1 Bestimmung des Abbaugrades mittel HPLC-UV 34

3.1.2 Optimierung der Messbedingungen mittels HPLC-ESI-MS 40

3.1.2.1 Auswertung der massenspektrometrischen Daten 43

3.2 Substituentenverteilung in 3-*O*-Ethyl/Propyl-cellulosen 48

3.2.1 Bestimmung des Substitutionsmusters in den Monomeren 49

3.2.2 Bestimmung der Substituentenverteilung in den Oligomeren 56

3.2.2.1 Substituentenverteilung in den Oligomeren nach Gesamt-DS 60

3.2.2.2 Ethyl- und Propylsubstituentenverteilungen in EPC-Oligomeren 64

3.3 Substituentenverteilung in Hydroxypropylmethylcellulosen 70

3.3.1 Optimierung der Messbedingungen in der ESI-IT-MS 73

3.3.2 Verteilung der Hydroxypropylsubstituenten 95

3.3.3 Verteilung der Methylsubstituenten 100

3.3.4 Vergleich der Ergebnisse aus ESI- und MALDI-MS 117

4 Bestimmung der Substituentenverteilung über die Polymerketten **129**

4.1 Derivatisierung von Methylcellulose mit 4-Methoxybenzoesäure 131

4.2 Fraktionierung peracylierter Methylcellulose mittels HPLC 133

4.3 Fraktionierung peracylierter Methylcellulose Festphasenextraktion (SPE) 140

4.3.1 Deacylierung von peracylierter Methylcellulose 143

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

5 Zusammenfassung und Ausblick 145

5a Summary and Outlook 149

6 Material und Methoden 152

6.1 Chemikalien 152

6.2 Probenmaterialien 152

6.3 Geräteparameter 153

6.4 Polymeranaloge Reaktionen 157

6.4.1 Per(deutero)methylierung 157

6.4.2 Peracylierung von MC mit 4-Methoxybenzoylchlorid in Pyridin 158

6.4.3 Deacylierung von permethoxybenzoylierter MC 158

6.5 Depolimerisationsreaktionen 159

6.5.1 Vollständige säurekatalytische Hydrolyse 159

6.5.2 Partielle säurekatalytische Hydrolyse 159

6.6 Derivatisierungsreaktionen für Mono- und Oligomeranalysen 159

6.6.1 Glucitolacetate für die Gaschromatographie (AAM) 159

6.6.2 Reduktive Aminierung 160

6.6.3 Hydrazonbildung mit Girard's T 160

6.7 Kalibrierung der HPLC mit 2,3,6-Tri-*O*-methylglucose 160

6.7.1 Synthese von 2,3,6-Tri-*O*-methylglucose 160

6.7.2 Kalibrierung der HPLC mit mABA-gelabelter 2,3,6-Tri-*O*-methylglucose 161

6.8 Analyse und Fraktionierung von permethoxybenzoylierter MC 163

6.8.1 Analytische Trennung mittels HPLC 163

6.8.2 Fraktionierung mittels SPE 163

7 Anhang 164

7.1 Berechnung der Intensität der Isotopensignale 164

7.2 Monomerdaten 166

7.3 Vergleich der Substituentenverteilungen in HPMC aus der MALDI-MS mit berechneten Daten 171

7.4 Anhang zur Analytik der Substituentenverteilungen in 3-*O*-Ethyl/Propyl-cellulosen 174

7.4.1 ECR-Faktoren 174

7.4.2 EI-Massenspektren 176

8 Literatur 182

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1 Einleitung

Mit Polymeren hat jeder Mensch tagtäglich zu tun – seien es synthetische Polymere in Form von Verpackungsmaterialien oder natürliche Polymere wie Cellulose als Textilfaser oder Papier. Allen gemein ist, dass sie aus vielen Monomeren zusammengesetzt sind. Die makroskopischen Eigenschaften von Polymeren (Stabilität, Elastizität, Löslichkeit, etc.) unterscheiden sich jedoch grundlegend und sind in erster Linie abhängig von der Art der Monomerbausteine und ihrer Verknüpfung. Doch auch bei gleicher chemischer Zusammensetzung können sich Polymere in Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge (und Molmassenverteilung) und der Kettenarchitektur (Konformation, bei Copolymeren auch Anordnung der verschiedenen Monomere in der Kette) in ihren Eigenschaften unterscheiden. Um die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften besser verstehen zu können, ist es notwendig die Polymerstruktur detailliert zu analysieren.

Ein allgemein bekanntes natürliches Polymer ist Cellulose. Sie ist einer der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe. Um erdölbasierte Materialien zu ersetzen und alternative Produkte zu entwickeln, gilt der Arbeit mit Cellulose als Rohmaterial besonderes Interesse.

1.1 Cellulose

Cellulose ist ein natürliches lineares Homopolymer, das aus β-1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucosebausteinen aufgebaut ist. Aufgrund der Drehung jeder zweiten Anhydroglucoseeinheit (AGU) um 180° gilt das Disaccharid Cellobiose als die elementare Wiederholungseinheit (**Abbildung 1.1**).

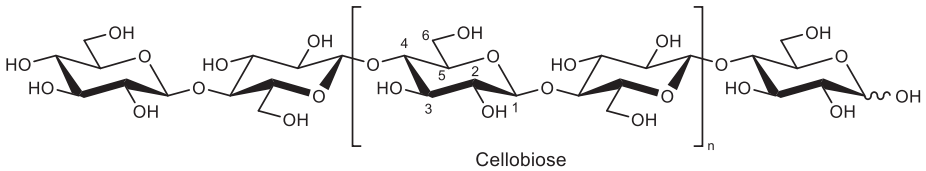


Abbildung 1.1 Primäre Struktur eines Cellulosemoleküls

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) variiert je nach Herkunft und Gewinnungsprozess zwischen 600 (bakterielle Cellulose von *Gluconacetobacter xylinus*) und ca. 10.000 Anhydroglucoseeinheiten bei Baumwolle.[1]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Entlang der Kette und zwischen den Molekülen herrschen Wasserstoffbrückenbindungen (**Abbildung 1.2**), die durch ihre ausgeprägte Kooperativität ein starkes H-Brücken-Netzwerk bilden. Die Wechselwirkungen zwischen der Hydroxygruppe am C-3 einer AGU und dem Ringsauerstoff der nächsten AGU und den Hydroxygruppen am C-6 und C-2' behindern die freie Drehbarkeit und sind somit ausschlaggebend für die Rigidität der Ketten. In festem Zustand wechseln sich in der Cellulose hoch geordnete kristalline Bereiche mit weniger geordneten amorphen Bereichen ab. Die Wechselwirkungen zwischen den Ketten unterscheiden sich je nach Kristallstruktur. Natürlich vorkommende Cellulose liegt als Cellulose-I mit einem Kristallgitter aus parallel angeordneten Ketten vor. Durch die Regeneration von gelöster (bzw. stark alkalisierter) Cellulose erhält man die Cellulose-II-Modifikation mit antiparalleler Anordnung der Ketten. Die genauen Strukturen dieser Modifikationen und deren Übergang sind noch nicht geklärt.[1,2]

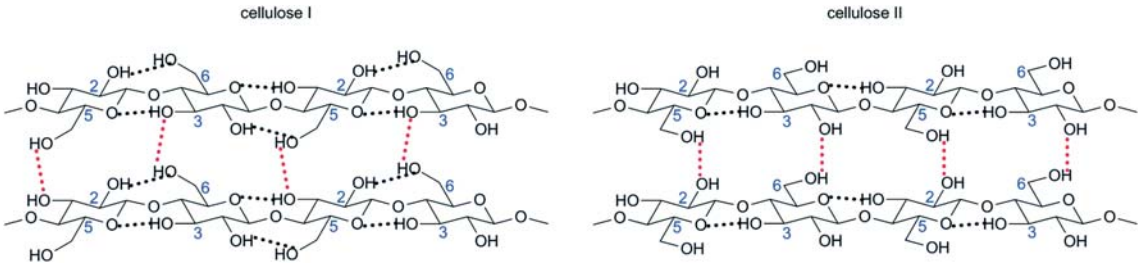


Abbildung 1.2 Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose-I (links) und Cellulose-II (rechts)[3]

Durch die starre Struktur und die starken Wechselwirkungen ist Cellulose in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Dennoch gibt es einige Systeme, die Cellulose lösen, wie z. B. das sogenannte Cuoxam (Tetraamminkupfer(II)hydroxid), Dimethylacetamid/LiCl, DMSO in Kombination mit Alkylammoniumfluoriden (z. B. Tetrabutylammoniumfluorid, TBAF)[4] oder ionische Flüssigkeiten[5]. Bis heute wird weiterhin nach Lösungsmitteln mit geeigneteren Eigenschaften für die Umsetzung oder Regenerierung geforscht.[6,7]

In festem Zustand sind die Cellulosemoleküle in fibrillären Strukturen angeordnet. Die sogenannten Mikrofibrillen bilden Makrofibrillen, die z. B. in pflanzlichen Zellwänden als Gerüstsubstanz für Stabilität sorgen. Die Biosynthese von Cellulose in Pflanzen verläuft über Photosynthese mit anschließender Kondensation der aktivierten Glucosylbausteine durch das Enzym Cellulose-Synthase. Auch bestimmte Bakterien (z. B. *Acetobacter*) vermögen Cellulose zu synthetisieren, sofern ihnen Glucose als Substrat zur Verfügung steht.[8] Auch in Algen, Pilzen und einigen Flagellaten ist Cellulose als Gerüstsubstanz in den Zellwänden zu finden und Tunicaten (z. B. Seescheiden) sind ein Beispiel für Cellulose synthetisierende Tiere, deren Cellulose

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Gegenstand aktueller Forschung ist.[9] In Baumwolle liegt die Cellulose in sehr hoher Reinheit vor, in Hölzern hingegen ist sie mit Hemicellulosen und Lignin vergesellschaftet. Hemicellulosen sind Heteropolysaccharide (hauptsächlich Xylane und (Galacto)glucomannane), die aus verschiedenen Monosacchariden wie Xylose, 4-*O*-Methylglucuronsäure, Arabinose, Mannose, Galactose und Glucose aufgebaut sind. Die Ketten können verzweigt und teilweise acetyliert vorliegen. Lignin ist ein komplexes polymeres Netzwerk aus phenolischen Grundbausteinen (Phenylpropane) und dient der Verholzung (Lignifizierung) und damit der Stabilität von Zellen.

Um aus Holz reine Cellulose gewinnen zu können, werden zerkleinerte Holzchips im Sulfit-Verfahren mit Hydrogensulfit und schweflige Säure enthaltenen Lösungen behandelt. Dadurch werden der größte Teil des Lignins und einige andere Cellulosebegleitstoffe abgebaut und entfernt. Eine weitere Möglichkeit ist das Sulfat-Verfahren, bei dem in alkalischen Medien mit Natriumhydroxid, Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Natriumsulfat bei 130–180 °C gearbeitet wird. In weiteren Schritten wird die Pulpe gebleicht, um sie für die Papierherstellung verwendbar zu machen und zur weiteren Entfernung von Lignin und Hemicellulosen mit Alkalilaugen extrahiert.[1]

Cellulose ist mit einer Produktionsmenge durch Photosynthese von einigen Milliarden Tonnen pro Jahr das meist produzierte Polysaccharid und hat als nachwachsender Rohstoff eine hohe kommerzielle Relevanz.[8] Sie ist sehr vielseitig einsetzbar. Der größte Teil der gewonnenen Cellulose wird in der Textil- und Papierindustrie verarbeitet. Ungefähr 2 % der produzierten Cellulosepulpe wurden im Jahr 2003 für die Herstellung von regenerierten Cellulosefasern und Cellulosederivaten verwendet.[8] Die Modifizierungsmöglichkeiten für Cellulose sind vielseitig, da die drei freien Hydroxygruppen je Glucoseeinheit für vielerlei chemische Reaktionen geeignet sind. So lassen sich durch Veresterungs- und Veretherungsreaktionen zahlreiche verschiedene Substituenten einbringen und die Eigenschaften des Polymers entscheidend verändern. Die Substituenten stören das Netzwerk der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und machen den hydrophilen Charakter der verbleibenden Hydroxygruppen für Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (Wasser) zugänglich. Daher sind die meisten Celluloseether in einem bestimmten DS-Bereich wasserlöslich. Die Polymere haben schon in geringer Konzentration gelbildende und viskositätserhöhende Eigenschaften. Zum Einsatz kommen sie v. a. in der Papier- und Baustoffindustrie, in Lebensmitteln, Kosmetik- oder Pharmaprodukten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

1.2 Celluloseether

Celluloseether sind die mengenmäßig bedeutendsten Cellulosederivate. Sie werden in polymeranalogen Reaktionen an aktivierter Cellulose hergestellt und finden durch ihr gutes Wasserbindungsvermögen, die hohe Viskosität und ihre filmbildenden Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum.

Insgesamt wurden in Deutschland im Zeitraum von 2006–2009 100.000 Tonnen Celluloseether pro Jahr in verschiedenen Industrien verwendet.[10] Der größte Anteil entfällt dabei auf Carboxymethylcellulose (CMC), gefolgt von Methyl- und Hydroxyalkylmethylcellulose (MC, HAMC). Die jährlichen globalen Produktionszahlen der wichtigsten Celluloseether, sowie deren Struktur und Verwendung sind in **Tabelle 1.1** zusammengefasst.

Tabelle 1.1 Ausgewählte Celluloseether – ihre Substituenten, jährliche globale Produktionsmengen in Tonnen (nach Thielking *et al*.[11]) und übliche Verwendungsbereiche.

-cellulose	Substituent[a]	Produktion [t/Jahr][11]	Verwendung
CMC Carboxymethyl-	$-CH_2COOH/Na$	230.000	Waschmittel, Textilien, Lebensmittel, Papier
MC Methyl-	$-CH_3$	120.000 (zusammen mit HAMC)	Baustoffe, Pharmaprodukte, Kosmetik
HEMC/HPMC Hydroxyethylmethyl- Hydroxypropylmethyl-	$-CH_3$, $-(CH_2CH_2O)_nH$, $-(CH_2CH_2O)_nCH_3$ (HEMC) $-CH_3$, $-(CH_2CH(CH_3)O)_nH$, $-(CH_2CH(CH_3)O)_nCH_3$ (HPMC)	120.000 (zusammen mit MC)	Baustoffe, Pharmaprodukte, Kosmetik
HEC Hydroxyethyl-	$-(CH_2CH_2O)_nH$,	60.000	Dispersionsfarben, Kosmetik
HPC Hydroxypropyl-	$-(CH_2CH(CH_3)O)_nH$	< 10.000	Pharmaprodukte, Kosmetik

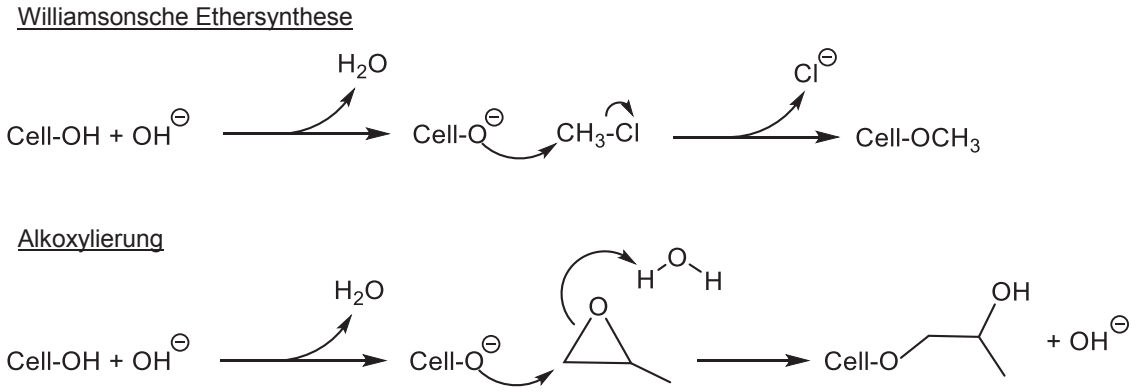
[a] n = 0–∞ (meist 0–3)

Um eine gleichmäßige Substitution zu erhalten, wird der gemahlene Zellstoff vor der Reaktion in konzentrierter NaOH-Lösung (30–70 Gew.-%) gequollen und die Hydroxygruppen dabei deprotoniert. Die kristallinen Bereiche werden aufgebrochen und alle vorhandenen OH-Gruppen sind (im Idealfall) gleichermaßen zugänglich. Häufig sind dennoch kleine unlösliche Anteile in Celluloseethern zu finden.[12,13] Diese heterogene

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Reaktionsführung mit gequollener/mercerisierter Cellulose wird für die industrielle Herstellung verwendet. Homogene Reaktionen mit gelöster Cellulose werden aus Kostengründen und umwelttechnischen Gesichtspunkten nur im Labormaßstab durchgeführt.

Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden (in der industriellen Herstellung mit Methylchlorid) folgt einer Williamsonschen Ethersynthese (**Schema 1.1**). Bei der Reaktion wird die Base in stöchiometrischer Menge verbraucht. Bei der Alkoxylierung werden nur katalytische Mengen Base benötigt. Wegen der ebenfalls erforderlichen Quellung der Cellulose, muss aber auch hier mit hoher Basenkonzentration begonnen werden. Diese wird dann mitunter zum Teil gequencht. Durch Reaktion des Alkoholats mit dem Oxiran (Ethylen- oder Propylenoxid) wird der Dreiring geöffnet und ein neues Alkoholat entsteht. Dieses kann durch Deprotonierung von Wasser (oder einer benachbarten OH-Gruppe) abgesättigt werden oder mit einem zweiten Oxiran reagieren (Tandemreaktion). Bei der Herstellung von HAMC können durch gleichzeitige Anwendung von Methylchlorid und Oxiran auch Methoxyalkylsubstituenten entstehen.



Schema 1.1 Reaktionen bei der Alkylierung und Alkoxylierung von Cellulose in konzentrierter Natronlauge.

Methylcellulose

MC wird industriell durch die Reaktion mit Methylchlorid (gasförmig oder flüssig (unter Druck bis zu 30 bar)) mit mercerisierter Cellulose bei erhöhter Temperatur hergestellt.[11] Der größte Markt für diese Produkte ist die Baustoffindustrie. Dort wird Methylcellulose zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und des Wasserbindevermögens z. B. in Zementen und Mörteln eingesetzt.

Der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS) liegt für industrielle MCs zwischen 1,7 und 2,3, d. h. im Durchschnitt sind 1,7–2,3 der drei verfügbaren OH-Gruppen je AGU

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

substituiert. In diesem DS-Bereich sind Methylcellulosen meist wasserlöslich. Bei einem DS über 2,6 überwiegt die Hydrophobizität und die Polymere werden zunehmend organolöslich.[11] Allerdings hängt die Löslichkeit maßgeblich von der Verteilung der Substituenten ab, daher können hierfür keine allgemein gültigen scharfen Grenzen gezogen werden.

Wasserlösliche Methylcellulose unterliegt beim Erhitzen einer thermoreversiblen Gelierung.[14,15] In wässriger Lösung liegen die Moleküle bei niedrigen Temperaturen vollständig solvatisiert vor. Durch Erhitzen bricht die Solvathülle in den hydrophoben Bereichen zusammen, da das Wasser mit den Methoxygruppen keine so starken Wasserstoffbrücken ausbilden kann. Die hydrophobe Bereiche der Ketten treten dadurch in Wechselwirkung und es entsteht ein ausgedehntes dreidimensionales intermolekulares Netzwerk (negative Lösungsentropie, $\Delta H=\Delta G-T\Delta S$).[16] So kommt es zu starken Wassereinschlüssen und zur Gelbildung. Dieser Vorgang ist beim Abkühlen reversibel, der Kurvenverlauf der Lösungseigenschaften beim Erhitzen und Abkühlen ist allerdings nicht deckungsgleich (Hysterese). Die Gelierung ist bei der Produktion von Nutzen, so werden beim Waschen der Produkte mit Wasser bei erhöhter Temperatur ausschließlich wasserlösliche Reagenzien und Reaktionsprodukte (NaCl) ausgewaschen. Außerdem wird die Gelierfähigkeit bei Erhitzen z. B. in der Lebensmittelindustrie für die Herstellung von Produkten genutzt, die beim Backen oder Aufwärmen nicht zerlaufen sollen.

Hydroxyalkylmethylcellulose

HAMCs werden durch Reaktion der Cellulose mit Methylchlorid und Oxiran oder Methyloxiran (racemisches Gemisch) hergestellt. Die Reagenzienzugabe erfolgt entweder gleichzeitig oder die Alkylierung schließt sich einer Alkoxylierung an. Je nach Prozessführung und Reagenzienmengen lassen sich so Celluloseether mit breit gefächerten Eigenschaften herstellen.

Bei der Alkoxylierung (**Schema 1.1**) wird immer eine frische Hydroxygruppe generiert, die wiederum mit einem weiteren Oxiran oder Methylchlorid reagieren kann. Diese Tandemreaktionen machen die Substitutionsmuster in HAMCs sehr komplex. Neben dem DS gibt es eine zweite Kenngröße, den molaren Substitutionsgrad (MS). Dieser beschreibt wieviel Mol des Epoxids durchschnittlich an jede AGU gebunden sind. Für industrielle HAMCs liegt der DS_{Me} zwischen 1,3 und 2,1. Die MS-Werte für HEMC liegen zwischen 0,1 und 0,4, bei HPMC zwischen 0,1 und 1,0.[11]

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.