

**Anorganische Salzhidratschmelzen - ein unkonventionelles Löse- und
Reaktionsmedium für Cellulose**

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der TU Bergakademie Freiberg
angenommene

Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium habilitatus
(Dr.rer.nat.habil.)

von Dr.rer.nat. Steffen Fischer

geboren am 17.03.1963 in Wolfen

eingereicht am 19.03.2003

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Voigt, Freiberg
Prof. Dr. Thomas Heinze, Jena
Prof. Dr. Erich Gruber, Darmstadt

Tag der Verleihung: 24.10.2004

1. Einleitung	1
2. Salzhydratschmelzen	
2.1. Allgemeine Betrachtungen	4
2.2. Anwendungen	7
2.3. Struktur und Eigenschaften ausgewählter Salzhydratschmelzen	11
2.3.1. Chloride	11
2.3.2. Perchlorate	19
2.3.3. Thiocyanate	22
2.3.4. Nitrate	24
2.4. Literatur	26
3. Cellulose	
3.1. Die molekulare Struktur der Cellulose	29
3.2. Die übermolekulare Struktur	30
3.3. Die morphologische Struktur	31
3.4. Polymorphie der Cellulose	32
3.4.1. Cellulose I (native Cellulose)	33
3.4.2. Cellulose II (regenerierte Cellulose) und weitere Polymorphe	34
3.5. Die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II	35
3.6. Methoden der Aktivierung von Cellulose	37
3.7. Literatur	37
4. Lösungen von Cellulose	
4.1. Lösemittelsysteme	39
4.2. Mechanismen zur Celluloselösung	41
4.3. Ausgewählte Lösungsmittel für Cellulose	43
4.3.1. Anorganische Komplexverbindungen	43
4.3.2. Salze in nicht wässrigen Lösemitteln	45
4.3.3. Ionische Flüssigkeiten (Ionic liquids)	48
4.3.4. Basische Lösemittel für Cellulose	49
4.3.5. N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO·MH)	50
4.3.6. Anorganische Säuren	50
4.4. Wässrige Salzlösungen und Salzhydratschmelzen	51

4.5.	Der Löseprozess für Cellulose	57
4.6.	Der Lösungszustand von Cellulose	59
4.7.	Reaktionsmedien für Cellulose	60
4.8.	Literatur	64
5.	Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose	
5.1.	Untersuchte Salzschnmelzensysteme	67
5.2.	Neue Löse- und Quellungsmittel für Cellulose	70
5.2.1.	Perchlorate	70
5.2.2.	Thiocyanate	72
5.2.3.	Chloride	74
5.2.4.	Nitrate	75
5.3.	Die Löslichkeit von Bakteriencellulose in Salzschnmelzen	76
5.4.	Faktoren für die Lösefähigkeit von Salzhydratschmelzen für Cellulose	78
5.5.	Literatur	86
6.	Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen	
6.1.	Lösungszustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen	88
6.1.1.	Statische Lichtstreuung von Celluloselösungen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88
6.1.2.	Dynamische Lichtstreuung von Celluloselösungen in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	93
6.2.	NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Cellulose in Salzhydratschmelzen	96
6.2.1.	^{13}C -NMR-Untersuchungen	96
6.2.2.	^7Li -NMR-Untersuchungen	99
6.2.3.	2D-NMR-Untersuchungen	104
6.3.	Ramanspektroskopische Untersuchungen an Cellulose in Salzschnmelzen	108
6.3.1.	Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Bildung amorpher Cellulose	108
6.3.2.	Untersuchungen an unterkühlten Schmelzen	110
6.4.	Literatur	114
7.	Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen	
7.1.	Modifikationsänderung von Cellulose	116
7.1.1.	Ramanuntersuchungen zur Umwandlung von Cellulose I in II	116
7.1.2.	Ramanuntersuchungen zum Ordnungsgrad von Cellulose	120
7.1.3.	Röntgenbeugungsuntersuchungen an regenerierter Cellulose	121

Gliederung

7.1.4.	^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen an regenerierter Cellulose	123
7.2.	Molmassenverteilungen regenerierter Cellulose	127
7.3.	Morphologische Veränderungen von Cellulose	131
7.3.1.	Untersuchungen an Cellulose mittels Rasterelektronenmikroskopie	131
7.3.2.	Untersuchungen an Cellulose mittels Atomkraftmikroskopie	134
7.4.	Literatur	137
8.	Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose	
8.1.	Derivatisierungen in Salzhydratschmelzen	138
8.1.1.	Carboxymethylcellulose	138
8.1.1.1.	Carboxymethylierung von Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	139
8.1.1.2.	Carboxymethylierung von Cellulose in $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	144
8.1.2.	Celluloseacetat	147
8.2.	Spaltungsreaktionen in Salzhydratschmelzen	152
8.2.1.	Detritylierung von Triphenylmethylcellulose	152
8.2.2.	Deacetylierung von Celluloseacetat	154
8.3.	Die Synthese von Cellulose-Polyacrylnitril-Blends	155
8.4.	Literatur	160
9.	Zusammenfassung	162
10.	Anlagen	
10.1.	Experimentelles	167
10.2.	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen	170
10.3.	Verzeichnis der Publikationen	175

Abkürzungen

AFM	Atomkraftmikroskopie (Atomic-Force-Microscopy)
AGE	Anhydroglucoseeinheit
CA	Celluloseacetat
Cell~	Cellulose
CMC	Carboxymethylcellulose
CP/MAS	Cross Polarisation Magic Angle Spinning
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Durchschnittspolymerisationsgrad
DS	Durchschnittssubstitutionsgrad
DSC	Differentialscanningkalorimetrie
EDA	Elektronen- Donator- Akzeptor
FT-IR	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie
FT-Raman	Fourier-Transformations Ramanspektroskopie
HOESY	Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Ma-%	Masseprozent
NMMNO·MH	N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PDS	Partieller Substitutionsgrad
PPS	Polyphenylensulfid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R _H -Wert	molares Verhältnis Wasser zu Salz
T _g	Glasübergangstemperatur
TMDSC	Temperatur-modulierte DSC

1. Einleitung

Das Polysaccharid Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer und der wichtigste Strukturbildner in der Pflanzenwelt. Cellulose stellt eines der ältesten Rohstoffe der chemischen Industrie dar, die Verwendung cellulosischer Materialien ist so alt wie die Menschheit selbst. Die heute eingesetzten Cellulosematerialien beruhen im Wesentlichen auf Forschungsergebnissen der zwanziger Jahre, insbesondere auf den fundamentalen Arbeiten von Hermann Staudinger. Mit der Entwicklung der synthetischen Polymere geriet die Celluloseforschung in den Hintergrund.

Das natürliche Polymer Cellulose stellt jedoch das wichtigste organische Polymer dar und ist mit einer Bildungsrate von 10^9 Tonnen im Jahr auch das Häufigste. Als nachwachsender Rohstoff ist Cellulose stets ausreichend verfügbar. Cellulose zeigt ein einmaliges Eigenschaftsbild: Sie ist hydrophil, biokompatibel und biologisch abbaubar. Aufgrund der zahlreichen Hydroxylgruppen, die zur Ausbildung eines geordneten Netzwerkes von Wasserstoffbrücken befähigt sind, bildet Cellulose eine Vielfalt von supramolekularen Strukturen und Morphologien. Des Weiteren sind die Hydroxylgruppen zur chemischen Veränderung des Polymers geeignet und eröffnen damit vielfältige Möglichkeiten der Herstellung von Cellulosederivaten. Weiterhin kann Cellulose in Compositen eingesetzt werden, natürliche cellulosische Verbundmaterialien mit Lignin zeigen die Möglichkeiten solcher Stoffe auf.

Cellulose wird in Deutschland aus Holz, in anderen Ländern aus Baumwolle oder Einjahrespflanzen gewonnen. Cellulose und Cellulosederivate werden für Chemiefasern (z.B. Kunstseide), Papier und in beträchtlichem Umfang als Werk- und Hilfsstoffe (z.B. Klebstoffe, Emulgatoren, Verdicker und Fließmittel für Nahrungsmittel sowie Pharmaka) verwendet.

Viele der heute verwendeten Cellulosematerialien beruhen auf klassischen Forschungsergebnissen (Viskose, Carboxymethylcellulose), wenig neue Produkte (Lyocell, Tencell) haben sich auf dem Markt etabliert.

Die Forschungsstandards und die Bearbeitungssituation standen lange im Widerspruch zur Bedeutung von Cellulose als Rohstoffquelle und zum steigenden Bedarf an biokompatiblen Materialien. Um auf die Situation zu reagieren, wurde in der Bundesrepublik Deutschland 1997 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft das Schwerpunktprogramm „Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ für einen Zeitraum von sechs Jahren gefördert. Die Zielstellung dieses Schwerpunkts war es, Grundlagen für

1. Einleitung

hochwertige Anwendungen von Cellulose zu erarbeiten. Darunter sind u.a. hochfeste Fasern, Flüssigkristalle, selektive Membrane, Sensorschichtsysteme, Absorber sowie Trenn- und Trägermaterialien zu verstehen.

Viele Anwendungen zur Veränderung von Cellulose sind unabdingbar an die Nutzung von Cellulose im gelösten Zustand gebunden. Durch die komplexe Struktur und das ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungssystem werden an Celluloselösungsmittel hohe Anforderungen gestellt. Aus diesem Grund haben bei der Vielzahl der bekannten Lösemittel nur einige technische Bedeutung erlangt (z.B. Schwefelkohlenstoff/Natronlauge; N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat), die Zahl der für Synthesen genutzten Lösemittelsysteme (z.B. N,N-Dimethylacetamid /Lithiumchlorid) ist ebenfalls begrenzt.

Die Suche nach neuen Lösemitteln und Reaktionsmedien ist in der heutigen Forschungslandschaft ein intensiv bearbeitetes Gebiet, was sehr deutlich bei den ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids) zum Ausdruck kommt. Diese Gruppe von Lösemitteln zeichnet sich durch niedrige Schmelztemperaturen ($<100^{\circ}\text{C}$), hohe Polaritäten und niedrige Viskositäten aus und wird u.a. in der Katalyse sowie der präparativen organischen Chemie eingesetzt.

Der Begriff anorganische Salzhydratschmelzen bezeichnet Schmelzen von bei Raumtemperatur festen Salzhydraten bzw. flüssige Salz-Wasser-Systeme mit Wassergehalten nahe der Koordinationszahl des Kations. Solche Systeme sind durch niedrige Schmelzpunkte (bestimmt durch den Wassergehalt), vergleichsweise niedrige Viskositäten sowie hohe Aciditäten und Polaritäten gekennzeichnet. Vergleicht man die Eigenschaften von Salzhydratschmelzen und ionischen Flüssigkeiten, kann man erstaunlich viel Übereinstimmung feststellen. Salzhydratschmelzen werden vor allem aufgrund ihres Schmelzverhaltens in der Wärmespeicherung eingesetzt, eine Anwendung als Löse- oder Reaktionsmedium für organische Stoffe oder Polymere ist nicht bekannt bzw. nicht systematisch untersucht.

Betrachtet man das Vorhandensein von Salz-Wasser-Systemen so kann man feststellen, dass durch natürliche Vorkommen für viele Salze eine sehr gute Verfügbarkeit besteht. Weiterhin sind diese Systeme regenerierbar und ökologisch kalkulierbar. Salz-Wasser-Systeme sind im Vergleich zu ionischen Flüssigkeiten als äußerst kostengünstig einzuschätzen.

1. Einleitung

In der Cellulosechemie sind ausgewählte Salz-Wasser-Systeme bezüglich ihrer Wirkung auf Cellulose bekannt und beschrieben. Dazu zählen $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{SCN})_2\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{LiSCN-H}_2\text{O}$, welche Cellulose quellen und unter bestimmten Bedingungen auch lösen können.

Systematische Untersuchungen zur Lösereaktion und zur chemischen Veränderung des Biopolymers Cellulose in Salz-Wasser-Systemen existieren nicht, ebenso sind keine Strukturen in der Lösung und spezifische Wechselwirkungen bekannt. Eine Erklärung für die Lösefähigkeit einzelner Salzhydratschmelzen gibt es nicht.

Die Zielstellung für diese Arbeit ist es, das Verhalten des Biopolymers Cellulose in anorganischen Salzhydratschmelzen zu untersuchen. Dazu sollen zunächst systematisch Salzhydratschmelzen in der Reaktion mit Cellulose getestet und klassifiziert werden mit dem Ziel, neue Salzhydratschmelzen als effektive Lösemittel für Cellulose zu finden. Ferner soll der Lösungszustand sowie die spezifischen Wechselwirkungen zwischen einer anorganischen Hydratschmelze und Cellulose beschrieben und die für die Reaktionen der Cellulose bestimmenden Faktoren ermittelt werden. Von besonderer Bedeutung ist es, die strukturellen Veränderungen der Cellulose nach dem Lösen in Abhängigkeit von der verwendeten Schmelze zu beschreiben.

Weiterhin sollen Salzhydratschmelzen als Medium zur chemischen Veränderung von Cellulose untersucht werden. Dabei sind Derivatisierungsreaktionen unter Verwendung von Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium Gegenstand der Untersuchungen. Ferner soll die Blendbildung von Cellulose mit dem synthetischen Polymer Polyacrylnitril in Salzhydratschmelzen betrachtet werden.

2. Salzhydratschmelzen

2.1. Allgemeine Betrachtungen

Betrachtet man die Konzentrationskala von Salz-Wasser-Systemen, so ist diese von zwei Randbereichen begrenzt (Abb.2.1). Die linke Seite der Skala wird durch die verdünnten Salzlösungen begrenzt, auf der anderen Seite liegen die hydratisierten Salzschnmelzen.

Beim Durchlaufen der Konzentrationskala ändern sich die Eigenschaften von Salz-Wasser-Systemen drastisch. Für die Einteilung einer Konzentrationskala wird der R_H -Wert genutzt, welcher das molare Verhältnis Wasser zu Salz darstellt.

An den Bereich der verdünnten Lösungen grenzen bei sinkenden R_H -Werten die konzentrierten Lösungen und an diese die Salzhydratschmelzen. Für diesen Konzentrationsbereich werden in der Literatur verschiedene Termini verwendet, zum einen hydratisierte Schmelze (hydrated melt) oder wässrige Schmelze (hydrous melt) bzw. geschmolzenes Hydrat (molten hydrate). Der im Folgenden verwendete Begriff Salzhydratschmelze bezeichnet Schmelzen, die bei Raumtemperatur feste Salzhydrate bilden. Weiterhin werden mit diesem Begriff Salz-Wasser-Systeme beschrieben, deren Wassergehalte der Koordinationszahl des am stärksten hydratisierten Ions (in der Regel das Kation) entsprechen.

Braunstein (1968) teilt die Salz-Wasser Systeme mit steigender Salzkonzentration wie folgt ein:

- reines Wasser
- Debye-Hückel-Bereich
- erweiterter Debye-Hückel-Bereich
- Hydratschmelzen
- Bereich unvollständiger Hydratation
- geschmolzenes Salz

Dabei ist der Bereich der Hydratschmelzen als eigenständig zu betrachten und umfasst R_H -Werte von 4 bis 6.

Wie bereits erwähnt, ändern sich die Eigenschaften von Salz-Wasser-Systemen beim Übergang von der konzentrierten Lösung zur Salzschnmelze. Das kann mit strukturellen Änderungen in der Koordination sowie mit den sich ändernden Wechselwirkungen zwischen den vorliegenden Spezies erklärt werden.

2. Salzhydratschmelzen

Betrachtet man z.B. den Verlauf der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Magnesiumchloridlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration, so findet man ein Maximum in der Leitfähigkeit bei R_H -Werten von 18 bis 22 (Valyashko und Ivanov, 1979).

Bei kleineren R_H -Werten ist das vorhandene Wasser gebunden, wobei die Chloridionen durchschnittlich mit drei Molekülen und die Kationen mit sechs Molekülen in der primären und nochmals zwölf bis fünfzehn in der sekundären Hydrathülle umgeben sind.

Die Änderung der Wechselwirkungen zwischen den vorliegenden Spezies beim Übergang von der Lösung zur Hydratschmelze kann anhand der molaren Verdampfungsenthalpien gezeigt werden (Emons et al. 1986 a). Während bei R_H -Werten von 22 bis 18 ein schwaches Ansteigen zu beobachten ist, steigen die molaren Verdampfungsenthalpien bei $R_H < 6$ sehr stark an. Dieses Verhalten erklärt sich mit dem Übergang von im Lösungsbereich vorherrschenden Wasser-Wasser-Wechselwirkungen zu Ion-Wasser-Wechselwirkung im Bereich der Hydratschmelze.

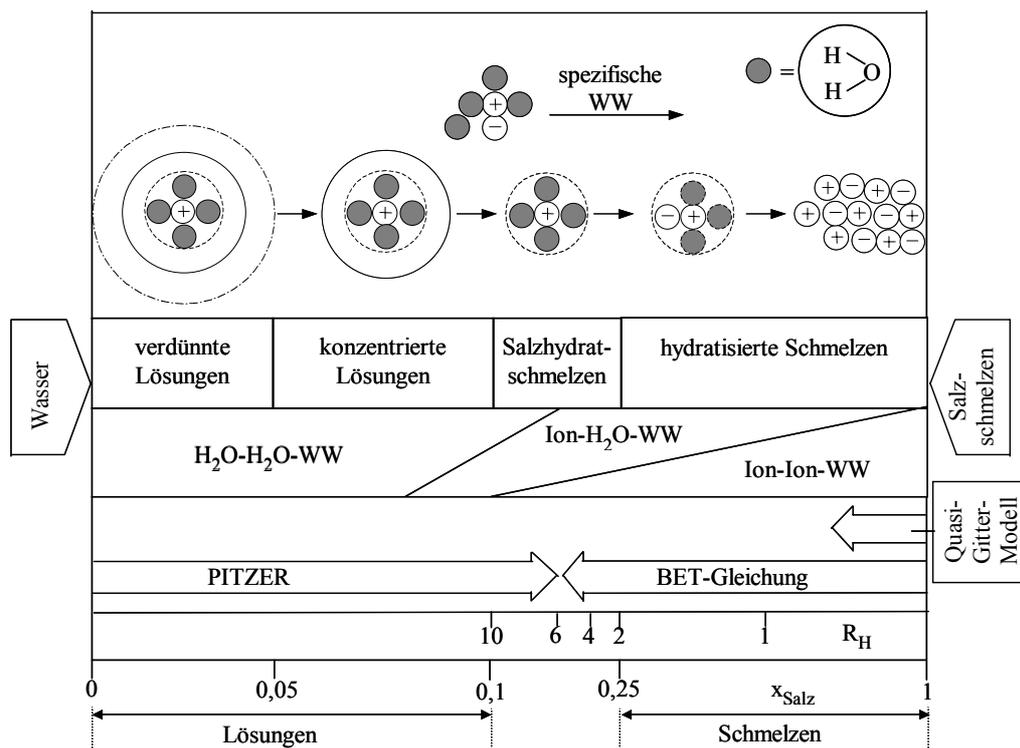


Abb. 2.1: Struktur und Wechselwirkung entlang der Konzentrationskala Salz-Wasser (aus Emons et al., 1986 b)

Im Bereich der Hydratschmelze erfolgt eine Änderung der Wechselwirkungen zwischen Kation, Anion und Wasser. So sind beim Übergang zu den Salzhydratschmelzen die Zunahme

2. Salzhydratschmelzen

von Ion-Wasser-Wechselwirkungen bei gleichzeitiger Abnahme der Wasser-Wasser-Wechselwirkungen und beginnende Kation-Anion-Wechselwirkungen charakteristisch (Emons, 1985). In Abb.2.1 sind diese veränderten Wechselwirkungen schematisch dargestellt.

Entlang der Konzentrationsskala Salz-Wasser können zwei Übergangsbereiche diskutiert werden. Beim ersten Übergang ändern sich die Transporteigenschaften des Systems, beim zweiten ist eine Änderung der thermodynamischen Größen festzustellen. Dieser vollzieht sich bei R_H -Werten, die der Koordinationszahl des jeweiligen Kations entsprechen.

Nach Voigt (1986) vollzieht sich im System $MgCl_2 \cdot H_2O$ der erste Übergang von der verdünnten zur konzentrierten Lösung bei R_H -Werten zwischen 12 und 15, der zweite Übergang von der konzentrierten Lösung zur Salzhydratschmelze bei einem R_H -Wert von 6, was der Koordinationszahl von Magnesium entspricht.

Vom strukturellen Gesichtspunkt aus kann man Salzhydratschmelzen als Ionenflüssigkeiten betrachten. Für Schmelzen der Salzhydrate $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ diskutiert Angel (1965) deren Struktur analog zu der von Salzschnmelzen, wobei das Wasser am Kation gebunden ist und dieses als Spezies $[M(H_2O)_6]^{2+}$ neben nichthydratisiertem Cl^- vorliegt, d.h. es liegen Kation und Anion nebeneinander vor und bilden ein hochpolares Medium.

Die strukturelle Betrachtung von Salzhydratschmelzen zeigt Analogien zu den in den letzten Jahren intensiv erforschten ionic liquids oder ionischen Flüssigkeiten (u.a. Seddon 1997, Welton 1999, Wasserscheid und Keim, 2000). Auch hier liegen Kationen, jedoch organischer Natur (z.B. Imidazoliumkationen), neben Anionen (z.B. Chlorid, Nitrat oder Tetrachloroaluminat) vor und bilden ein hochpolares und niedrig schmelzendes Reaktionsmedium. Letztendlich kann man Salzhydratschmelzen als spezielle Gruppe von „ionic liquids“ betrachten, bei denen das Kation ein hydratisiertes Metallion darstellt.

Den Endpunkt auf der Konzentrationsskala stellen die wasserfreien Salzschnmelzen dar (Abb.2.1). Die strukturellen Verhältnisse sind in diesen Systemen durch die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen gekennzeichnet. Dabei bewirken die starken und weitreichenden Coulombschen Kräfte eine alternierende Anordnung ähnlich der in einem Ionenkristall.

Eine Einteilung von Salz-Wasser-Systemen kann auch anhand der Schmelzpunkte erfolgen. Während der Großteil von Salzhydratschmelzen Schmelzpunkte bis 150 °C aufweist,

2. Salzhydratschmelzen

schmelzen die wasserfreien Salze in der Regel wesentlich höher. Einige Salze (z.B. Rhodanide) und vor allem eutektisch schmelzende Gemische wasserfreier Salze weisen Schmelzpunkte deutlich unter 300 °C auf. Diese Gruppe von Salzschnmelzen wird auch als Niedertemperatur-Salzschnmelzen bezeichnet.

2.2. Anwendungen

Die Anwendungen von Salzhydratschnmelzen, Niedertemperatur-Salzschnmelzen und Salzschnmelzen richten sich u.a. nach der Schmelztemperatur, der Schmelzenthalpie sowie dem Schmelz- und Kristallisationsverhalten.

- Anwendungen von hochschmelzenden Salzen (> 300 °C)

Wasserfreie Salzschnmelzen finden u.a. in der Analytik bei Aufschlussverfahren aber auch bei technischen Prozessen zahlreiche Anwendungen. So spielen Carbonatschnmelzen bei der Entwicklung von Brennstoffzellen eine wichtige Rolle (Wendt et al. 1999). Weiterhin werden Salzschnmelzen bei hohen Temperaturen zur Abscheidung von Metallen verwendet (Shurov et al. 2002), katalytische Prozesse werden ebenfalls durch geschmolzene Salze unterstützt (Van Stetten et al. 2001).

- Anwendungen von Niedertemperatur-Salzschnmelzen (< 300 °C)

Mit der Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten setzte eine sprunghafte Entwicklung der Einsatzgebiete dieser Systeme ein. Sie werden u.a. als Reaktionsmedium in der homogenen Katalyse für die Friedel-Crafts-Alkylierung und Acylierung sowie für Hydrierungen und Hydroformylierungen verwendet, Übersichten zu Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten finden sich bei Wasserscheid und Keim (2000) sowie bei Welton (1999).

Die Applikationsgebiete für reine anorganische Salzhydratschnmelzen sowie niedrig schmelzende anorganische Salze sind begrenzt.

Ein wichtiges Einsatzgebiet für Salzhydrate stellen Latentwärmespeicher dar, eine Übersichtsarbeit ist bei Naumann und Emons (1986) zu finden.

Die Applikation wasserfreier Salzschnmelzen als Reaktionsmedium bei der Synthese von organischen Verbindungen beschreibt Sundermeyer (1965). Hier sind vor allem niedrig schmelzende eutektische Mischungen von anorganischen Salzen für Anwendungen

2. Salzhydratschmelzen

interessant. Beispiele für niedrig schmelzende Salzgemische sowie die entsprechenden Schmelzpunkte sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

Tab.2.1: Ausgewählte Beispiele für niedrig schmelzende eutektische Salzgemische

Salze- Zusammensetzung	Fp/ °C	Literatur
LiNO ₃ -KNO ₃ (44-56 Mol-%)	125	Zhang und Xu (2002)
NaOH-KOH (39-61 Mol-%)	187	Claes et al. (1990)
ZnCl ₂ -KCl (45-55 Mol-%)	230	Duke und Fleming (1957)
NaSCN-KSCN (26,3-73,7 Mol-%)	129	Kerridge (1975)
AlCl ₃ -NaCl (64-36 Ma%)	115	Kendal et al. (1923)

- Niedertemperatur-Salzschnmelzen als Reaktionsmedium für synthetische Polymere

Aufgrund ihrer hohen Polarität und der niedrigen Schmelzpunkte stellen eutektische Mischungen von Salzen auch ein interessantes Reaktionsmedium für das Lösen sowie die Polymerisation von synthetischen Polymeren dar.

Bisher existieren keine systematischen Untersuchungen zum Einsatz von Salzschnmelzen als Reaktionsmedium für Polymere.

Die Salze SbCl₃ und AsCl₃, welche stark kovalente Bindungsanteile haben und deshalb nicht als klassische Salzschnmelzen betrachtet werden können, wurden erfolgreich als Lösemittel für Polymere eingesetzt. In beiden Chloriden lösen sich u.a. Polyamid, Polyester, Polyphenylenoxid und Polystyrol. Polyimide, Polycaprolactam sowie Polyacrylnitril lösen sich nur in SbCl₃, jedoch nicht in AsCl₃ (Szymanski et al. 1965)

Eigene Untersuchungen wurden zur Löslichkeit und Synthese von Polyacrylnitril (PAN) in Salzhydratschnmelzen (Hettrich et al. 2000) durchgeführt.

Weiterhin ist das Verhalten von Thermoplasten wie Polyamid und Polyphenylensulfid in eutektischen Gemischen wasserfreier Salze betrachtet worden (Aguilera 1998).

Zum Lösen von PAN werden im Allgemeinen organische Lösemittel (Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid) verwendet. Es ist jedoch ebenfalls bekannt, dass konzentrierte Lösungen von ZnCl₂ und NaSCN das Polymer lösen können (Schildknecht 1952). Die Polymerisation von Acrylnitril kann in Substanz (Burrillot et al. 1984), in wässrigen Salzlösungen (Garcia-Rubio und Hamielec 1979) oder in organischen Lösemitteln (Bero und Rosner 1970) durchgeführt werden.

2. Salzhydratschmelzen

Salzhydratschmelzen oder wasserfreie Schmelzen wurden bisher nicht in die Untersuchungen einbezogen.

Im Rahmen eigener Untersuchungen konnte zunächst eine Reihe neuer Lösungs- und Quellungsmittel für PAN beschrieben werden. Dabei kann das Polymer sowohl in wasserfreien Schmelzen als auch in Hydratschmelzen sowie deren Mischungen gelöst werden (Tab. 2.2).

Tab.2.2: Lösungsmittel für PAN (Hetrich et al., 2000)

Schmelze	Zusammensetzung (mol-%)	Temperatur	Reaktion von PAN
NaSCN/KSCN	26.3/73.7	140°C	Lösung
LiSCN•2H ₂ O/NaSCN/KSCN	8.4/24.1/67.5	100°C	Lösung
KSCN/ CH ₃ CONH ₂	26/74	30°C	Lösung
CH ₃ CONH ₂		85°C	Quellung
LiClO ₄ •3H ₂ O		100°C	Lösung

Unter Verwendung der ¹³C-NMR-Spektroskopie konnten für die wasserfreie eutektische Mischung NaSCN/KSCN Aussagen über die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der Salzschnmelze getroffen werden. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von festem PAN mit dem gelösten Polymer zeigt, dass die Wasserstoffbrücke zwischen der CH- und der CN-Gruppe aufgespalten ist. Der Wasserstoff der CH-Gruppe geht dann eine Wechselwirkung mit dem Thiocyanation ein, was offenbar die treibende Kraft zur Auflösung ist.

Die wasserfreie eutektische Mischung NaSCN/KSCN kann ebenfalls als Reaktionsmedium zur radikalischen Polymerisation von Acrylnitril eingesetzt werden. Dabei wird bei der Polymerisation bei 140°C ein ataktisches Polymer mit einer sehr hohen Molmasse von $M_w=1,2 \cdot 10^6$ g/mol erhalten.

Polyamid 6 (PA 6) kann in den eutektischen Gemischen von AlCl₃-NaCl bei 130 °C und ZnCl₂-NaCl-KCl bei 220 °C gelöst werden (Fischer et al. 1996). Hierbei können Polymerkonzentrationen von 5 Ma-% in den entsprechenden Schmelzen erreicht werden. Die

2. Salzhydratschmelzen

Regeneration des Polymers kann einfach über das Auswaschen des Salzes mit Wasser erfolgen.

Das Lösen von Polyamid in den Schmelzen führt zu charakteristischen Strukturänderungen. So kann festgestellt werden, dass die Molmasse nach dem Lösen und Regenerieren des Polymers um 30 % verringert wird. Die Kristallinität des aus der Schmelze regenerierten Polyamids steigt. Durch das Lösen in der Salzschnmelze kommt es zur Erhöhung der Porosität. Die Morphologie eines solchen Produktes ist in Abb.2.2 dargestellt.

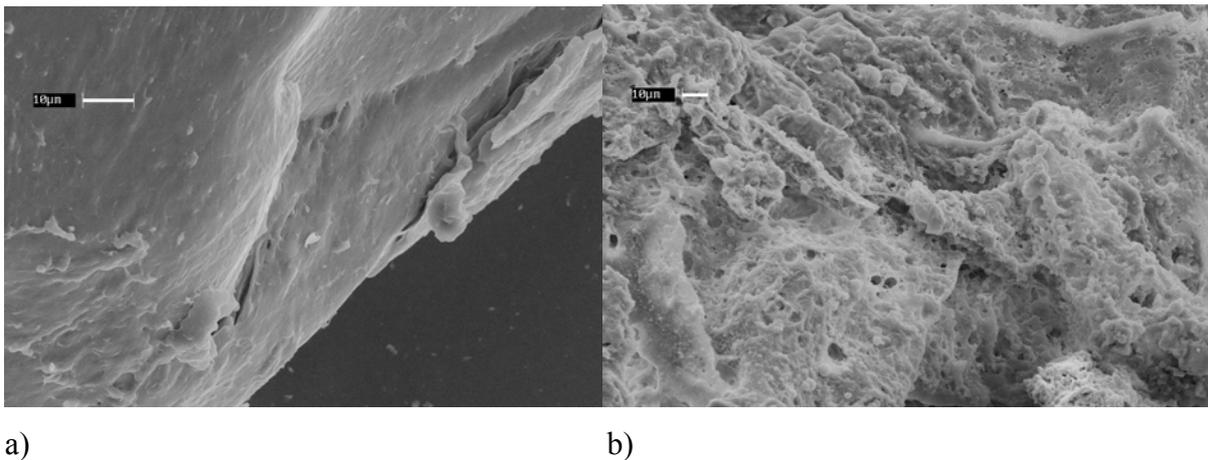


Abb. 2.2: REM Aufnahmen von PA 6 vor (a) und nach dem Lösen und Regenerieren (b) in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$

Für Polyphenylensulfid (PPS) konnten ebenfalls die wasserfreien chloridischen Schmelzen als Lösemedium beschrieben werden (Aguilera 1998). Die Reaktion von 1,4-Dichlorbenzen mit wasserfreiem Natriumsulfid führte zur Bildung oligomerer Bausteine von PPS.

Der Einsatz von Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose und Cellulose-derivate ist Gegenstand der Kapitel 5-9.

- ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für synthetische Polymere

Mit der intensiven Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten ist auch die Synthese von Polymeren in diesen niedrig schmelzenden Flüssigkeiten betrachtet worden.

Goldenberg und Osteryoung (1994) polymerisierten Benzen in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-schmelzen mit unterschiedlichen Anionen. Die Polymerisation wird dabei nicht vom gewählten Anion und damit auch nicht von der Acidität der Schmelze beeinflusst.

2. Salzhydratschmelzen

Die Polymerisation von 1,3-Butadien zu trans-1,4-Polybutadien im Lösemittel 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid beschreiben Suarez et al. (1998). Die erhaltenen Produkte zeichnen sich durch eine hohe Stereoselektivität aus.

Vygodskii et al. (2001) beschreiben die Bildung von Polyamiden und Polyimiden in Dialkylimidazoliumbromiden, wobei die ionische Flüssigkeit als Lösemittel agiert und gleichzeitig katalytisch auf die Polymerisation wirkt.

Die radikalische Polymerisation von Methylmetacrylat in Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat wird von Ma et al. (2002) beschrieben, es resultiert ein Polymer mit einer schmalen Molmassenverteilung.

Die Herstellung oligomerer Bausteine aus Monomeren in ionischen Flüssigkeiten als Vorstufe für Polymere wird u.a. für Olefine von Stenzel et al. (2003) beschrieben. Die Oligomere können dann zu polymeren Produkten mit definierter Taktizität umgesetzt werden.

Nach eigener Meinung bieten sich ionische Flüssigkeiten dann für Applikationen in der Polymerenchemie an, wenn bei Verwendung dieser kostenintensiven Lösemittel besonders hohe Taktizitäten oder Leitfähigkeiten bei den Polymeren erreicht werden.

2.3. Struktur und Eigenschaften ausgewählter Salzhydratschmelzen

Im folgendem werden solche Eigenschaften von Salzhydratschmelzen vorgestellt, die wichtig für das Verständnis der Lösereaktionen natürlicher Polymere sind. Dabei wurden Systeme ausgewählt, welche ein Potential als Löse- und Reaktionsmedium für Cellulose, Cellulosederivate sowie Polysaccharide haben.

2.3.1. Chloride

Das System $ZnCl_2-H_2O$

Aus dem Löslichkeitsdiagramm ist die Existenz von fünf Hydraten zu erkennen, das Hydrat der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ ist bei Raumtemperatur flüssig. Die hohe Löslichkeit von $ZnCl_2$ in Wasser ermöglicht es, Lösungen bis zu einem molaren Verhältnis Salz zu Wasser von 1:2 bei Raumtemperatur herzustellen (Abb.2.3).

2. Salzhydratschmelzen

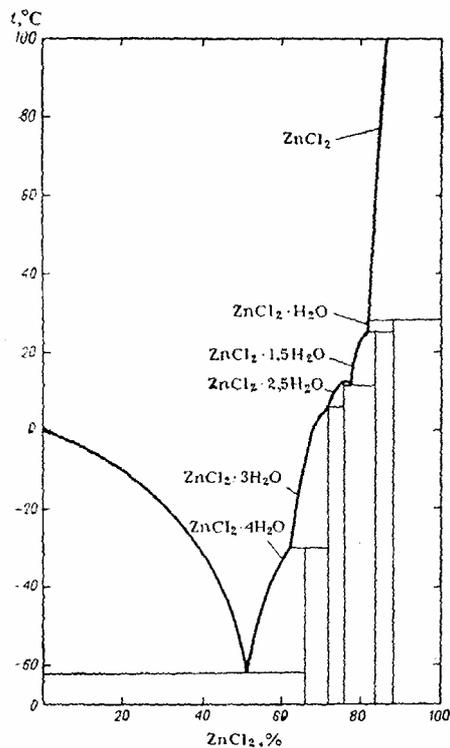


Abb. 2.3: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.28)

Neben den Löslichkeiten von Salz-Wasser-Systemen, die für die Präparation und die Verwendung der Schmelzen bei den entsprechenden Temperaturen bedeutend sind, wird das chemische Verhalten durch die in den Lösungen vorliegenden Spezies bestimmt. Informationen zur Speziation in den entsprechenden Schmelzen liefern strukturelle Untersuchungen, wobei u.a. Röntgendiffraktometrie und Ramanmessungen eingesetzt werden.

Yamaguchi et al. (1989) untersuchten mittels Röntgendiffraktometrie und Raman-spektroskopie die Struktur in der Hydratschmelze $\text{ZnCl}_2 + R\text{H}_2\text{O}$ ($R=1,8; 2,5; 3,0; 4,0; 6,2$). Die Auswertung der Diffraktogramme führt zu den Radialverteilungsfunktionen für die Hydratschmelzen, woraus die Autoren die interatomaren Abstände ermittelten. Die Auswertung der ersten Koordinationssphäre für Zink(II)-Ionen ergab, dass in den Schmelzen mit $R=1,8$ das Zink größtenteils durch Chlorid koordiniert ist, mit steigender Wasserkonzentration steigt der Anteil von Wasser in der Koordinationssphäre von Zink. Aus

2. Salzhydratschmelzen

der Analyse der Zink-Chlorid Wechselwirkung gaben die Autoren die mittlere Zusammensetzung des tetraedrischen Komplexes $[\text{ZnCl}_x(\text{OH}_2)_{4-x}]^{2-x}$ für $R=1,8$ mit $x=3,4$ und $R=6,2$ mit $x=2,4$ an.

Ramanmessungen an den Hydratschmelzen ergeben die Zuordnung von vier Schwingungsbanden, welche in Tab.2.3 zusammengestellt sind.

Tab.2.3: Zuordnung der Ramanschwingungen in Hydratschmelzen der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + R\text{H}_2\text{O}$ ($R=1,8; 2,5; 3,0; 4,0; 6,2$) nach Yamaguchi et al. (1989)

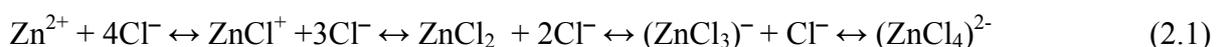
Ramanfrequenz/ cm^{-1}	Zuordnung der Schwingung
110	ν_2 bzw. ν_4 für $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$
227-234	polymere Aggregate
280	ν_1 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$
315-324	ν_3 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$; ν_1 $(\text{ZnCl}_3)^-$; ν_1 (ZnCl_2)
380	ν (Zn-O)

Die Bestimmung der Schwingungslagen im Ramanspektrum stimmt mit denen anderer Autoren gut überein. So ist die Schwingung ν_2 bzw. ν_4 für $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ bei 110 cm^{-1} nach Kanno und Hiraishi (1980) im Glaszustand der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + 3\text{LiCl} + 15\text{H}_2\text{O}$ in zwei Schwingungen (96 und 117 cm^{-1}) aufgespalten.

Die Zuordnung der Schwingung bei 280 cm^{-1} wird von mehreren Autoren für die Lösung (u.a. Irish et al. 1963; Morris et al. 1963) bestätigt.

Die zugeordneten oligomeren Aggregate im Wellenzahlbereich zwischen $227-234 \text{ cm}^{-1}$ treten besonders intensiv in den Hydratschmelzen mit den Zusammensetzungen $R=1,8$ und $2,5$ auf.

Salmon (1989) nutzte Neutronenbeugungsdaten um die Hydratationszahl von Chloridionen in wässrigen Zinkchloridlösungen zu bestimmen. Dabei berücksichtigte er die von Weingärtner et al. (1984) beschriebenen Gleichgewichte (Gleichung 2.1), welche die Komplexbildung in wässrigen Zinkchloridlösungen beschreiben.



Nach Salmon (1989) ist die Zahl der Wassermoleküle x im Komplex $[\text{ClZn}(\text{OH}_2)_x]$ unabhängig von der Konzentration im untersuchten Bereich von $0,27-3,83 \text{ M}$ und nimmt

2. Salzhydratschmelzen

Werte zwischen 3,2 und 3,6 an. Damit ist die mittlere Zahl der Wassermoleküle, welche infolge Komplexbildung durch Chloridionen ersetzt werden, konstant und unabhängig von den entsprechenden Spezies aus Gl. 2.1.

Kaatze et al. (1987) untersuchten das System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ mittels dielektrischer Spektroskopie. Die Auswertung der Relaxationsspektren ab Konzentrationen von 0,5 M zeigt die Bildung von ZnCl^+ Spezies an. Aus den Untersuchungen schlussfolgern die Autoren, dass ZnCl^+ ein Outer-sphere Komplex ist.

Marciel et al. (1977) führten ^{67}Zn -NMR-Messungen in wässrigen Zinkchloridlösungen durch. Dabei wurde die Bildung der Chlorokomplexe des Zinks durch Zusatz von Natriumchlorid zu einer 0,5 M Zinkperchloratlösung untersucht. Eine Zunahme der chemischen Verschiebung mit steigender Chloridkonzentration wurde als schrittweise Komplexbildung gewertet, wobei sich die chemische Verschiebung von 0 ppm für $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ auf 200 ppm für $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ erhöht.

Leitfähigkeitsmessungen sowie Tracer-Diffusionsmessungen wurden von Weingärtner et al. (1984) für wässrige Zinkchloridlösungen bei 25 °C durchgeführt. In verdünnten Lösungen verhält sich Zinkchlorid wie ein 2:1 Elektrolyt, bei steigender Konzentration wie ein 1:1 Elektrolyt.

Auch diese Untersuchungen belegen die ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Chlorokomplexen in wässrigen Zinkchloridlösungen. In verdünnten Lösungen liegen als dominierende Spezies die Aquokomplexe des Zinks vor, im Bereich der Hydratschmelzen liegen Chlorokomplexe vor.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Transportkoeffizienten wird der Beginn der Komplexbildung von Weingärtner et al. (1984) bei der Konzentration von 0,1 M angegeben.

Die Viskosität wässriger Zinkchloridlösungen steigt mit sinkendem R_H -Wert an. In verdünnten Lösungen (0,1 M) liegt der Wert für die Viskosität bei 9,27 mPas, in konzentrierten Lösungen (6,0 M) bei 43 mPas.

Die Acidität von Zinkchloridlösungen wurde von Hammett (1970) im Vergleich zu Mineralsäuren diskutiert. Die Hammett-Acidität ist nach Gleichung 2.2 definiert:

$$H_0 = pK^B - \log_{10} \frac{c_{BH^+}}{c_B} \quad (2.2)$$

Aus Abb.2.4 ist zu erkennen, dass Zinkchloridlösungen bei hohen Konzentrationen Werte für die Hammett-Acidität aufweisen, die im Bereich starken Mineralsäuren liegen.

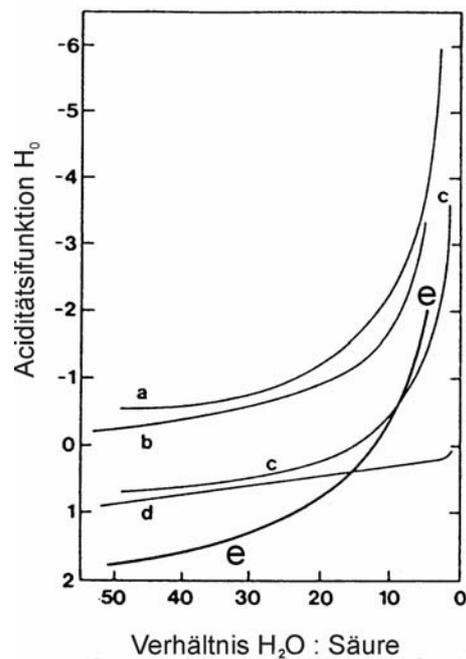


Abb. 2.4: Aciditätsfunktion nach Hammett für: a) H₂SO₄, b) HCl, c) H₃PO₄, d) CH₃COOH, e) ZnCl₂ (Duffy und Ingram, 1977)

Das System LiCl-H₂O

Dem Löslichkeitsdiagramm von LiCl-H₂O ist die sehr hohe Löslichkeit von LiCl in Wasser zu entnehmen. Die Verwendung von Lösungen bei Raumtemperatur ist bis zu molaren Verhältnissen LiCl zu H₂O von 1:3 möglich (Abb. 2.5). Weiterhin ist die Existenz von drei Hydraten zu entnehmen, welche jedoch bei Raumtemperatur keine festen Salze bilden.

Okada et al. (1982) beschrieben die Struktur von LiCl+4H₂O aus dem Vergleich von Röntgendaten mit moleküldynamischen Rechnungen. Sie geben aus den Rechnungen die mittlere Hydratationszahl von Li⁺ mit 5 an, was einen größeren Wert als die Daten der Röntgen- und Neutronenbeugung darstellt. Dabei ist die Zahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre nicht konstant und wird zwischen 3 und 6 angegeben, es findet dabei ein starker Austausch der Moleküle statt. Nach Meinung der Autoren ist es schwer, eine konstante Hydratationszahl für das Li⁺-ion anzugeben.

Bopp et al. (1985) führten moleküldynamische Rechnungen zur Beschreibung der Struktur in LiCl+4H₂O durch. Die Angaben für die Koordinationszahl von Li⁺ hängen dabei vom festgelegten Punkt in der Radialverteilungsfunktion ab. Die Autoren geben die Zahl der nächsten Wassermoleküle um Li⁺ mit 5 an, was bedeutet, dass einige Wassermoleküle an mehr als einem Lithiumion koordinieren. Das differiert mit den Angaben aus Röntgenmes-

2. Salzhydratschmelzen

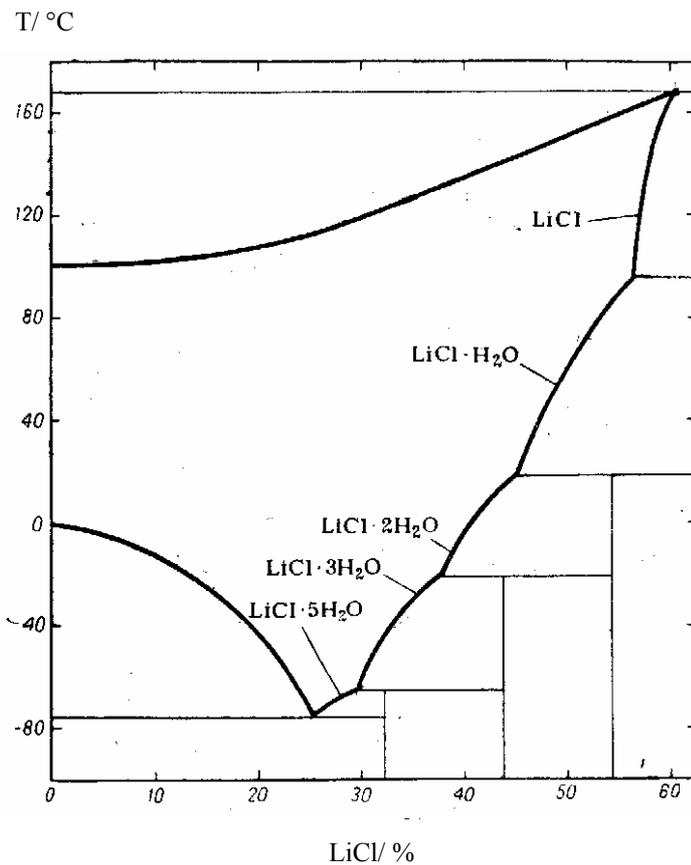


Abb. 2.5: Löslichkeitsdiagramm des Systems LiCl-H₂O (Kirginzev et al. 1972, S.20)

sungen, wo die Zahl der nächsten Nachbarn um Li⁺ mit 4 angegeben wird. Die Distanz in der O-H Bindung im Wasser ist durch die Koordination am Li⁺ um 0.014 Å aufgeweitet. Aus ihren Berechnungen schlussfolgern Bopp et al. (1985) auf eine geringe Tendenz der Bildung von Kontakt-Ionenpaaren.

Copestake et al. (1985) interpretierten einen Peak in der Radikalverteilungsfunktion einer wässrigen Lithiumchloridlösung (14,9 M) als Resultat des direkten Kontaktes zwischen Kation und Anion und schlagen für die Schmelze das Spezies [Li(H₂O)₄Cl₂]⁻ vor.

Moleküldynamische Rechnungen von Tanaka et al. (1987) ergaben, dass in der Schmelze LiCl+3H₂O jedes Lithiumion von einem Chloridion koordiniert wird, was zu den Ergebnissen von Bopp et al. (1985) eine deutliche Erhöhung der Kontakt-Ionenpaarbildung darstellt.

Rudolph et al. (1995) untersuchten die Ramanspektren von LiCl-Lösungen mit R_H-Werten von 2,85, 8,1 und 10,30. Nur in der konzentriertesten Lösung wird neben der O-H...Cl⁻ Schwingung bei 204 cm⁻¹ die Li⁺...Cl⁻ Schwingung bei 376 cm⁻¹ beobachtet. Die Li⁺...Cl⁻ Schwingung kommt durch die direkten Kation-Anion Kontakte bei diesen niedrigen Wassergehalten zustande. In den verdünnteren Lösungen (R_H-Werte von 8,1 und 10,30) sind

2. Salzhydratschmelzen

neben der O-H...Cl⁻ Schwingung bei 192 cm⁻¹ die Li⁺...O Schwingung bei 260 cm⁻¹ im Ramanspektrum festzustellen, welche durch die Hydratation der Li⁺-ionen hervorgerufen wird.

Aus den Untersuchungen resultiert, dass in verdünnten wässrigen Lithiumchloridlösungen sechsfach hydratisierte Kationen vorliegen. Mit abnehmendem Wassergehalt, im Bereich der Hydratschmelze, koordiniert das Chloridion zur Aufrechterhaltung der Koordinationszahl sechs am Lithium.

Die Tendenz der Koordination von Chloridionen am Lithiumion bei niedrigen Wassergehalten spiegeln auch die Festkörperstrukturen des Di- und Monohydrats wieder.

Die Struktur des LiCl·2H₂O ist durch Bremer und Poll (1997) beschrieben worden. Hierbei ist das Li⁺-ion sechsfach koordiniert, die Wassermoleküle koordinieren verbrückt je zwei Li⁺-ionen, die Chloridionen koordinieren am Kation. Im Monohydrat liegt ebenfalls eine oktaedrische Koordination vor, wobei Chloridionen und Wassermoleküle verbrückt am Lithiumion koordinieren (Weis et al., 1969).

Das System ZnCl₂-LiCl-H₂O

Das System ZnCl₂-LiCl-H₂O wurde sowohl spektroskopisch als auch physikalisch-chemisch eingehend charakterisiert.

Donner (1985) führte ramanspektroskopische Untersuchungen an [(ZnCl₂)_x-(LiCl)_{1-x}]-H₂O Mischungen durch. Bei geringen Zinkchloridanteilen ist der Tetrachlorozinkatkomplex nachweisbar, ab einem Molenbruch von $x > 0,6$ kann ramanspektroskopisch der Hexaquokomplex des Zinks beobachtet werden.

Die Mischungsenthalpien in diesem System sind in Abhängigkeit vom R_H-Wert und vom Molenbruch von Emons et al. (1986 b) untersucht worden. Bei R_H-Werten von 5 und 6 werden endotherme Mischungsenthalpien gemessen. Wird der R_H-Wert kleiner 4, treten exotherme Mischungseffekte auf, die bei dem Molenbruch $x = 0,3$ ein Maximum durchlaufen. Der endotherme Effekt ist auf die Erniedrigung der Koordinationszahl infolge der Bildung von tetraedrisch koordiniertem Zink zurückzuführen, bei R_H < 6 wird dieser Effekt durch die exotherme Hydratation des Li⁺-Ions überlagert.

Für reine Zinkchlorid-Hydratschmelzen wurde aus den bestimmten Mischungsenthalpien geschlussfolgert, dass die Hälfte der Zinkionen oktaedrisch koordiniert vorliegt.

2. Salzhydratschmelzen

Isopiestic Messungen wurden zur Bestimmung der Wasseraktivität in den Mischungen durchgeführt. Dabei wurden Maxima der Wasseraktivität bei LiCl-ZnCl₂-Verhältnissen beobachtet, bei denen die Mischungsenthalpien am stärksten exotherm waren (Grütte, 1988).

Die Glasübergangstemperaturen im System LiCl+RH₂O-ZnCl₂+RH₂O untersuchten Eastal et al (1974). Aus den bestimmten T_g-Werten schlussfolgerten sie, dass in den chloridreichen Lösungen des Systems LiCl+RH₂O-ZnCl₂+RH₂O als dominierende Spezies [ZnCl₄]²⁻ vorliegt, da die Glasübergangstemperaturen bei dieser stöchiometrischen Zusammensetzung die größte Abweichung von der Linearität zwischen T_g und Molverhältnis beider Salze zeigen.

Bei gleicher Stöchiometrie zwischen LiCl und ZnCl₂ sowie R_H-Werten von 2,5 bzw. 4 wurde ein Maximum der Leitfähigkeit registriert, welches ab R_H=6 nicht mehr ausgeprägt ist. Daraus ist zu schließen, dass die prinzipiell ablaufende Komplexbildungsreaktion bei geringen R_H-Werten zum Tetrachlorozinkatkomplex führt und die Wahrscheinlichkeit der Bildung der Mono-, Di- und Trichlorokomplexe mit zunehmendem Wassergehalt steigt.

Das System FeCl₃-H₂O

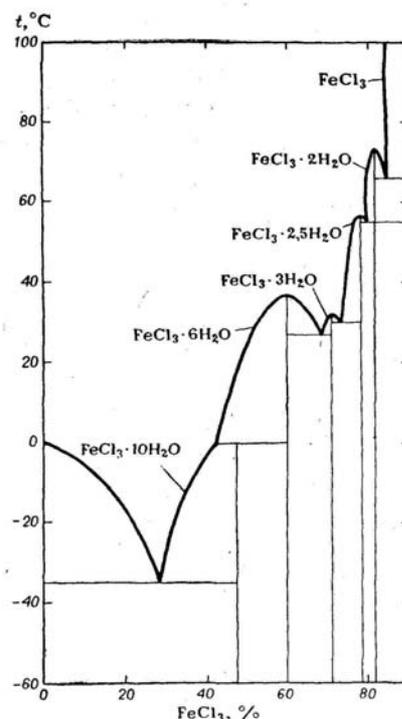


Abb. 2.6: Löslichkeitsdiagramm des Systems FeCl₃-H₂O (Kirginzev et al. 1972, S.35)

Aus dem Löslichkeitsdiagramm ist die Existenz von fünf Hydraten in diesem System zu erkennen, wovon vier Hydrate kongruent schmelzend sind. Das Hydrat FeCl₃·6H₂O liegt als

2. Salzhydratschmelzen

kongruent schmelzende Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 37 °C vor. Die Strukturdaten des Hexahydrates zeigen, dass die Struktureinheit im Festkörper $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ist (Lind, 1967).

Ramanuntersuchungen in Hydratschmelzen belegen, dass in der Schmelze die Spezies $[\text{FeCl}_4]^-$ neben $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ vorliegt (Sharma 1974; Magini und Radnai 1979).

2.3.2. Perchlorate

Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

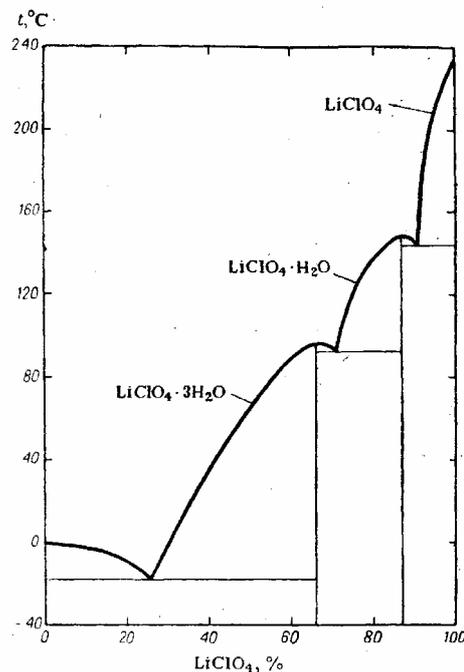


Abb. 2.7: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.70)

Aus dem Löslichkeitsdiagramm (Abb.2.7) ist im System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ die Existenz von zwei kongruent schmelzenden Hydraten zu erkennen, wobei das $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 96 °C und das $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 155 °C schmelzen.

Sequeira et al. (1975) untersuchten die Kristallstruktur von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mittels Röntgen- und Neutronendiffraktometrie. Das Kation ist oktaedrisch von Wasser umgeben, wobei die Protonen schwache Wasserstoffbrücken mit den nichtkoordinierenden Anionen bilden.

Diese Daten bestätigten Chomnilpan et al. (1977) anhand von Einkristalluntersuchungen. Im Festkörper $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist das Li^+ -ion vollständig hydratisiert und liegt in der Form

2. Salzhydratschmelzen

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ mit Li-O Bindungslängen von 2,12 Å vor. Das Perchloratanion koordiniert nicht am Kation.

Eine Strukturverfeinerung für $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung der Daten aus der Neutronendiffraktometrie führten Lundgren et al. (1982) durch. Sie bestätigen die vorgeschlagene Struktur und weisen eine leichte Asymmetrie für das Anion nach.

Dudin et al. (1985) beschreiben die thermische Zersetzung vom Trihydrat zum wasserfreien LiClO_4 und diskutieren Phasenübergänge für $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 66,9 °C und für $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 127 °C.

Die Mobilität der Wassermoleküle und der Li^+ -Ionen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersuchten Larsson und Tegenfeldt (1985) mittels ^1H und ^7Li -NMR-Spektroskopie. Dabei wird die Relaxation im NMR Spektrum durch die Beweglichkeit der Wassermoleküle sowie durch die Diffusion von Li^+ -Ionen bestimmt.

Ramanuntersuchungen an konzentrierten Lösungen von LiClO_4 im Wellenzahlbereich von 40-400 cm^{-1} wurden von Rudolph et al. (1995) durchgeführt. Für eine Lösung von LiClO_4 in Wasser ($R_{\text{H}}=10$) ist im Ramanspektrum eine schwache, nicht aufgelöste Bande festzustellen. Die Entfaltung ergibt zwei Banden bei 187 cm^{-1} und 250 cm^{-1} , welche der O-H... ClO_4^- sowie der Li...O Schwingung zugeordnet werden.

Wässrige Lösungen im verglasten Zustand von LiClO_4 in D_2O untersuchten Mitterböck et al. (1999) mittels IR- Spektroskopie. Bei tiefen Temperaturen kommt es auch in verdünnten Lösungen (1 M) zur Bildung von Kontakt-Ionenpaaren ($\text{Li}[\text{H}_2\text{O}]_6^+ \dots \text{ClO}_4^-$), sichtbar an einer zusätzlichen Bande der ν_1 -Schwingung des Anions.

In wässrigen Lösungen und Hydratschmelzen von LiClO_4 ist das entscheidende Strukturmerkmal das Vorliegen von hydratisierten Lithiumionen, wobei die Anionen nicht am Kation koordinieren. Die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren wird nur bei tiefer Temperatur in polymerer Matrix oder in organischen Lösemitteln beobachtet.

Nichtwässrige Lösungen von LiClO_4 wurden u.a. von Chabanel et al. (1996) mittels Raman-spektroskopie untersucht. Die Schwingungen des Anions ν_1 - ν_4 werden zur Beschreibung der Systeme benutzt. Dabei liegt LiClO_4 in polaren Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylformamid vollständig dissoziiert vor. Kontakt-Ionenpaare sind im Ramanspektrum durch eine zusätzlich Bande der ν_1 -Schwingung bei höherer Wellenzahl (freies ClO_4^- bei 933 cm^{-1} , Ionenpaar bei 939 cm^{-1}) erkennbar, wobei die Wechselwirkung monodentat ist.

2. Salzhydratschmelzen

Das System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$

Kupferperchlorat bildet ein stabiles Hexahydrat, dessen Struktur durch Gullucci und Gerkin (1989) beschrieben worden ist. Die Kupfer(II)-Ionen sind dabei oktaedrisch von Wasser umgeben, wobei das Oktaeder deformiert ist. Hingegen weicht die Geometrie der Perchlorationen nur leicht von der eines Tetraeders ab, die Anionen koordinieren nicht am Kation.

Wasserdampfdruckmessungen bei 25 °C an wässrigen Lösungen von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ werden von Lilich und Andreev (1968) beschrieben.

Das System $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$

Die Löslichkeitsdaten zum binären System $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ sind in Abb.2.8 zusammengestellt.

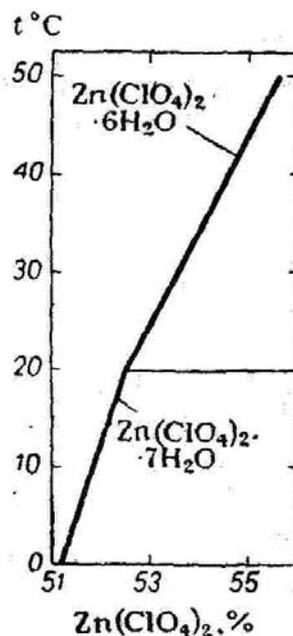


Abb. 2.8: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.74)

Aus dem Löslichkeitsdiagramm ist das Vorliegen der Bodenkörper Hepta- und Hexahydrat ersichtlich, weiterhin werden die Existenz eines Di- und Tetrahydrats diskutiert (Krivtsov et al. 1988).

Die Strukturbeschreibung des Hexahydrates wurde von Ghosh et al. (1997) durchgeführt. Danach liegt im Festkörper Zink oktaedrisch koordiniert als Hexaquo-komplex vor, die Anionen koordinieren nicht am Kation.

2. Salzhydratschmelzen

Yaroslavtsev et al. (1981) untersuchten die Perchlorathexahydrate von Zn^{2+} , Cd^{2+} und Mg^{2+} mittels IR- und 1H NMR Spektroskopie, wobei im Zinkperchlorathexahydrat die stärksten H-Brücken zwischen dem Anion und dem Wasser vorhanden sind.

2.3.3. Thiocyanate

Das System LiSCN-H₂O

Für das System LiSCN-H₂O wird die Existenz von verschiedenen Hydraten diskutiert. Nikolaev (1929) diskutiert das Vorliegen von einem Dihydrat mit einem Schmelzpunkt von 34 °C (inkongruent) sowie ein Monohydrat, das bei 60,5 °C schmilzt. Ein Trihydrat existiert nicht als definierte Verbindung.

Das Löslichkeitsdiagramm (Abb.2.9) lässt auf das Vorliegen eines kongruent schmelzenden Dihydrats mit einem Schmelzpunkt von 45 °C sowie eines inkongruent schmelzenden Trihydrats schließen.

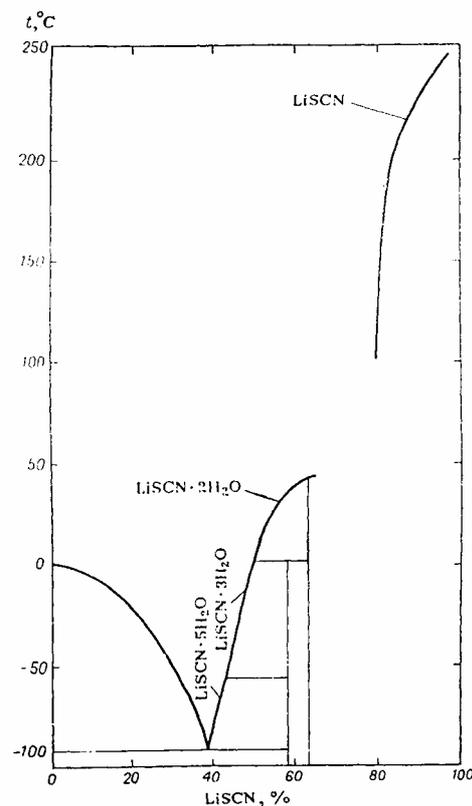


Abb. 2.9: Löslichkeitsdiagramm des Systems LiSCN-H₂O (Kirginzev et al. 1972, S.195)

Die Leitfähigkeit im System LiSCN-H₂O untersuchte Poulsen (1985). Die Existenz eines stabilen Monohydrates konnte nicht nachgewiesen werden, jedoch die des Dihydrates. Die

2. Salzhydratschmelzen

Leitfähigkeit des wasserfreien Salzes sinkt mit fallender Temperatur, das Hydrat $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat bei 60 °C eine Leitfähigkeit von 0.01 S/cm.

Spin Relaxationszeiten wurden mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie an konzentrierten Lösungen (8-14 mol/kg) im Temperaturbereich von 80 bis 300 K bestimmt (Hasebe und Tanaka, 1995).

Das System $\text{Ca}(\text{SCN})_2\text{-H}_2\text{O}$

Im System $\text{Ca}(\text{SCN})_2\text{-H}_2\text{O}$ wird das Vorliegen eines Tri- sowie eines stabilen Tetrahydrates diskutiert. Die Struktur des Tetrahydrates ist von Held und Bohaty (2001) gelöst worden. Dabei ist Ca^{2+} von vier Wassermolekülen mit einem Abstand von 2,402 Å und zwei Molekülen mit einer Distanz von 2,695 Å umgeben. Die Thiocyanationen koordinieren mit einem Abstand von 2,447 Å mit dem Stickstoff am Ca^{2+} -ion. Die Autoren beschreiben das Polyeder $[\text{CaN}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ als Struktur bestimmend, es ist über O-O Ecken verknüpft. Die so gebildeten Ketten weisen Wasserstoffbrücken des Typs O-H...S innerhalb und zwischen den Ketten auf.

Wasserfreie Thiocyanate

Wasserfreie Thiocyanate können als Bodenkörper oder im Verlauf von Dehydratisierungsreaktionen auftreten. Sie sind im Vergleich zu den entsprechenden Halogenen durch niedrigere Schmelzpunkte gekennzeichnet. So liegt der Schmelzpunkt von NaSCN bei 323 °C (Wrecesnewsky, 1912), der von NaCl bei 801 °C. KSCN schmilzt bei 177 °C (Rhodes und Ubbelohde, 1959), das entsprechende KCl hat einen Schmelzpunkt von 776 °C. Die eutektische Mischung von NaSCN und KSCN hat einen Schmelzpunkt von 129 °C (Kerridge, 1975).

Die niedrigen Schmelzpunkte der Thiocyanate sowie die Tatsache, dass wasserfreie Thiocyanate mit vielen organischen polaren Lösemitteln mischbar sind, macht diese Systeme für das Lösen von Polymeren sowie für organische Reaktionen interessant.

Die thermische Stabilität der wasserfreien Thiocyanate ist bis ca. 250 °C gegeben. Die dann ablaufenden Zersetzungsreaktionen führen zur Verfärbung der Schmelzen. Eine Übersicht zu den Reaktionsschritten bei der Zersetzung findet man bei Kerridge (1975).

Das Thiocyanation kann als ambidenten Anion bei Koordinationen wirken. Die Bindung erfolgt dabei zu harten Kationen vorzugsweise über den Stickstoff, wobei bei der M-N-Bindung σ -Orbitale beteiligt sind. Die Bindung zu weichen Anionen erfolgt über den

2. Salzhydratschmelzen

Schwefel, hier sind π - Orbitale beteiligt. Neben den Festkörperstrukturen kann man aus den Ramanspektren Hinweise zu den vorliegenden Koordinationen in den festen und geschmolzenen Thiocyanaten erhalten.

Ahrland et al. (1958) teilen die Übergangsmetallionen in zwei Gruppen ein, die erste Reihe der Übergangsmetalle (z.B. Cu und Zn) bildet Metall-Stickstoff-Bindungen, die zweite Reihe (z.B. Hg, Ag) koordiniert am Schwefel der Thiocyanatgruppe. Die CN-Valenzschwingung ist für Metall-Stickstoff-Bindungen bei 2050 cm^{-1} und darunter, für Metall-Schwefel-Bindungen bei Wellenzahlen um 2100 cm^{-1} (Mitchell et al., 1960). Die CS-Valenzschwingung hat für Stickstoff gebundene Metalle einen Bereich von $860\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ und für Schwefel gebundene Metalle einen Bereich von $720\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ (Lewis et al. 1961, Sabatini und Bertini 1965)

Die Ramanspektren von festem und geschmolzenem NaSCN und KSCN wurden von Baddiel und Janz (1964) untersucht. Sie stellten keine Unterschiede in den Spektren im festen und flüssigen Zustand fest und schließen auf das Vorliegen von linearen dreiatomigen Thiocyanationen.

2.3.4. Nitrate

Das System $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$

Aus dem Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ kann die Existenz von fünf

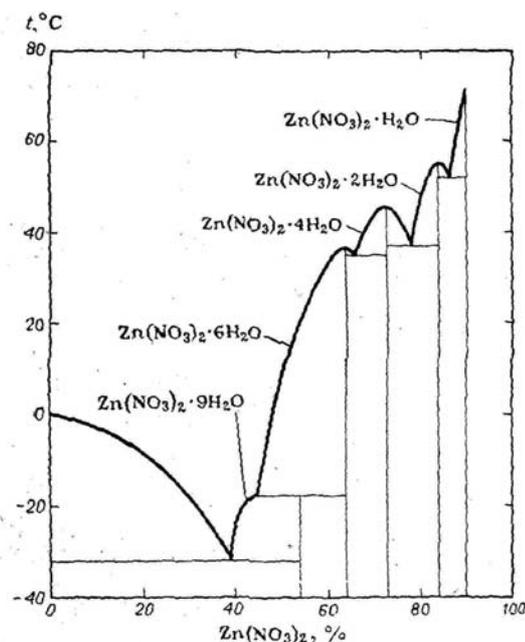


Abb. 2.10: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al., 1972, S.156)

2. Salzhydratschmelzen

Hydraten abgeleitet werden, wovon drei kongruentes Schmelzverhalten zeigen ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=6, 4, 2$).

Aus der Betrachtung der Festkörperstrukturen für das Hexa- und Tetrahydrat wird eine oktaedrische Koordination des Zinkions ersichtlich. Im Hexahydrat ist Zink durch sechs Wassermoleküle umgeben, im Tetrahydrat koordinieren vier Wassermoleküle sowie die Sauerstoffionen von zwei Nitrationen am Kation (Ribar et al., 1970, Ferrari et al., 1967).

Die Koordinationverhältnisse im flüssigen Zustand wurden durch Sze und Irish (1978) mittels Raman- und IR-Spektroskopie untersucht. Dabei sind in der verdünnten Lösung ($< 3,5 \text{ m}$) die dominierenden Spezies $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sowie NO_3^- . Bei Konzentrationserhöhung kommt es zur Bildung von Ionenpaaren (outer-sphere) aus den oben angeführten Spezies. Im Bereich der Hydratschmelzen für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $6 \geq n \geq 2$ kommt es zur Bildung von Dinitratozink-Komplexen.

Tab. 2.4: Ramanbanden im System $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 6$) nach Sze und Irish (1978)

Ramanbande/ cm^{-1}	Zuordnung
285 394-400	$\text{Zn}^{2+}\text{-ONO}_2$ (kovalent) Zn-OH_2 (stretching)
718-719 749-752 759-764	freies Nitrat Mononitrato- Dinitrato-
1033-1036 1049-1050	Mononitrato-/ Dinitrato, freies Nitrat
1308-1315 1335-1341	Mononitrato-/ Dinitrato $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{NO}_3$ (outer-sphere)
1428-1466 1482-1506	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{NO}_3$ (outer-sphere) Mononitrato-/ Di nitrato

Bei einem Wassergehalt von $n < 4$ ist Zink tetraedrisch koordiniert, wobei die Bildung kovalenter Bindungen des Typs $\text{Zn}^{2+}\text{-O-NO}_2^-$ diskutiert wird.

In Tab. 2.4 sind die Ramanschwingungslagen für $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $n < 6$ zusammengestellt.

Das System $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Aus dem Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Abb. 2.11) kann auf das Vorliegen eines Trihydrates mit dem Schmelzpunkt von 30°C geschlossen werden.

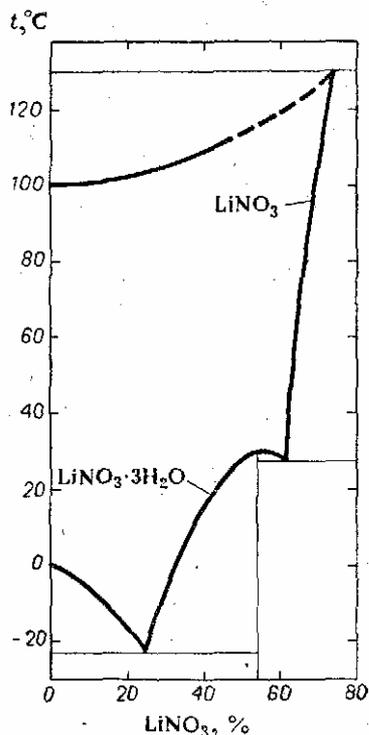


Abb. 2.11: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al., 1972, S.148)

In der Struktur von $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ koordinieren sowohl die Wassermoleküle als auch die Nitrationen verbrückt am Kation unter Sättigung der Koordinationssphäre, zusätzlich ist noch freies Gitterwasser in der Struktur vorhanden (Hermanson et al. 1984).

2.4. Literatur

- Aguilera, J., (1998), Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg
Angell, C. A.; (1965) J. Electrochem. Soc., 112, 1224
Ahrland, S., Chatt, J., Davies, N.R., (1958) Quart. Rev., 12, 265
Baddiel, C.B., Janz, G.J., (1964) Trans. Faraday Soc., 60, 2089
Bero, M., Rosner, T., (1970) Makromol. Chem., 13, 1
Bopp, P., Okada, I., Ohtaki, H., Heinzingen, K., (1985) Z. Naturforsch., 40 a, 116
Braunstein, J., (1968) Inorg.Chim.Acta, 2, 19
Bremer, M., Poll, W. unveröffentlicht, 1997
Burrillot, G., Chapio, A., Mankowski, Z., (1984) Eur. Polymer J., 20, 653
Chabanel, M., Legoff, D., Touaj, K., (1996) J. Chem. Soc. Faraday Trans., 92, 4199
Chomnilpan, S., Liminga, R., Tellgren, R., (1977) Acta Cryst., B 33, 3954
Claes, P., Dewilde, Y., Glibert, J., (1990) J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochem., 282, 229
Copestake, A., Neilson, G.W., Enderby, J.E., (1985) Solid State Phys. 18, 4211
Donner, A., (1985) Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg,
Dudin, A.V., Lemesheva, D.G., Rosolovski, V., (1985) Zh. Neorg. Khim., 30, 2431

2. Salzhydratschmelzen

- Duffy, J.A., Ingram, M.D., (1977) *Inorg. Chem.*, 16, 2988
- Duke, F.R., Fleming, R.A., (1957) *J. Electrochem. Soc.*, 104, 253
- Easteal, A. J., Sare, E. J., Moynihan, C. T., Angell, C. A., (1974) *J. Solution Chem.* 3, 807
- Emons, H.-H., (1985) *Wissenschaftl. Z. TH Leuna-Merseburg*, 27, 664
- Emons, H.-H., Voigt, W., Wolf, G., Grütte, D., (1986 a) *J. Solution Chem.*, 15
- Emons, H.-H., Fanghänel, Th., Naumann, R., Voigt, W., (1986 b) *W. Sitzungsber. Akad. Wiss. DDR*, S. 5
- Ferrari, A., Braibanti, A., Laufredi, A.M.M., Tiripicchio, A., (1967) *Acta Cryst.*, 22, 240
- Fischer, S., Handte, D., Voigt, W., Akinci, M., Steinert, V., (1996) *EuChem Conference on Molten Salts, Smolenice, Abstract*
- Garcia-Rubio, L.H., Hamielec, A.E., (1979) *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1397
- Ghosh, S., Mukherjee, M., Seal, A., Ray, S., (1997) *Acta Cryst.*, B 53, 639
- Goldenberg, L. M., Osteryoung, R. A., (1994) *Synthetic Metals*, 64, 63
- Grütte, D., (1988), *Dissertation A, Bergakademie Freiberg*
- Gullucci, J., Gerkin, R.E., (1989), *Acta Cryst. C* 45, 1279
- Hammett, L.P., (1970) *Physical Organic Chemistry*, 2nd Ed., McGraw Hill, New York,
- Hasebe, T., Tanaka, K., (1995) *Z. Naturf. A*, 50, 1
- Held, P., Bohaty, L., (2001) *Z. Krist.*, 216, 337
- Hermanson, K., Thomas, J.O., Olovsson, I., (1984) *Acta Cryst.*, C 40, 335
- Hettrich, K., Fischer, S., Brendler, E., Voigt, W., (2000) *J. Appl. Polymer Sci.*, 77, 2113
- Irish, D.E., McCarroll, B., Young, T.F., (1963) *J. Chem. Phys.*, 39, 3426
- Kaatze, U., Löhnicke, V., Pottel, R., (1987) *J. Phys. Chem.*, 91, 2206
- Kanno, H., Hiraishi, J., (1980) *J. Raman Spectr.*, 9, 85
- Kendal, J., Crittenden, E.D., Miller, H.K., (1923) *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 976
- Kerridge, D. H., (1975) "The Chemistry of Molten Thiocyanates", in *Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 3, Chapter 5, pp.249-273, Plenum Press, New York, 1975 eds. Braunstein, J., Kirginzev, A.N., Truschnikova, L.N., Lavrenmera, W.G., „Die Löslichkeit anorganischer Stoffe in Wasser“, Verlag Chemie, Leningrad 1972, (Russ.)
- Krivtsov, N.V., Nikitna, Z. K., Rosolovski, V., (1988) *Zh. Neorg. Khim.*, 33, 838
- Larsson, K., Tegenfeldt, J., (1985) *J. Magn. Reson.*, 64, 451
- Lewis, J., Nyholm, R.S., Smith, P.W., (1961), *J. Chem. Soc.*, 4590
- Lilich, L. S., Andreev, P.P., (1968) *Zh. Neorg. Khim.*, 13, 3141
- Lind, M., (1967) *J. Chem. Phys.*, 47,990
- Lundgren, J. O., Liminga, R., Tellgren, R., (1982) *Acta Cryst.*, B 38, 15
- Ma, H., Wan, X., Chen, X., Zhou, Q., (2002) *J. of Polymer Sci.*, 41(1), 143
- Magini, M., Radnai, T., (1979) *J. Chem. Phys.*,71, 4255
- Marciel, G.E., Simeral, L., Ackerman, J.J., (1977) *J. Phys. Chem.*, 81, 263
- Mitchell, P.C.H., Williams, J.P., (1960) *J. Chem. Soc.*,1920
- Mitterböck, M., Fleisner, G., Hallbrucker, A., Mayer, E., (1999) *J. Phys. Chem.*, 103, 8016
- Morris, D.F., Short, E.L., Slater, K., (1963) *Electrochim. Acta*, 8, 289
- Naumann, R., Emons, H.H., (1986) *Sitzungsberichte der Akademie der der Wissenschaften der DDR*, S. 31
- Nikolaev, V.I., (1929) *Russ. J. Phys.-Chem. Soc*, 61,939
- Okada, I., Kitsuno, Y., Lee, H.G., Ohtaki, H., „Studies in Physical and Theoretical Chemistry“, Vol. 27, S. 81-96, Elsevier Science Publisher, Amsterdam 1982, Eds. Tanaka, N., Ohtaki, H., Tamamushi, R.
- Poulsen, F.W., (1985) *Acta Chem.Scand.*, A39, 290
- Rhodes, E., Ubbelohde, A.R., (1959) *Trans. Faraday Soc.* 55, 1705
- Ribar, B., Nowacki, W., Sljukic, M., Sabela, F., Matkovic, B., (1970) *Z. Krist.*, 131, 175
- Rudolph, W., Brooker, M.H., Pye, C.C., (1995) *J. Phys. Chem.*, 99, 3793
- Sabatini, A., Bertini, I., (1965) *Inorg. Chem.*, 4, 959

2. Salzhydratschmelzen

- Salmon, P.S., (1989) *J. Phys. Chem.*, 93, 1182
- Schildknecht, C. E., „Vinyl and Related Polymers“, Wiley and Sons, New York 1952, S. 270
- Seddon, K.R., (1997) *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 68, 351
- Sequeira, A., Bernal, I., Brown, I.D., Faggaiani, R., (1975) *Acta Cryst.*, B 31, 1735
- Sharma, S.K., (1974) *J. Chem. Phys.*, 60, 1368
- Shurov, N.I., Anfinogenov, A.I., Chebykin, V.V., Kazanskii, E.G., (2002) *High Temp. Mat. Proc.*, 6, 101
- Stenzel, O., Brull, R., Wahner, U. M., Sanderson, R. D., Raubenheimer, H.G., (2003) *J. of Molecular Catalysis A* 192(1-2), 217
- Suarez, P. A. Z., Rosa, N. T., Einloft, S., Souza, R. F., Dick, Y., (1998) *Polymer Bulletin*, 41, 175
- Sundermeyer, W., (1965) *Angew. Chem.*, 77, 241
- Sze, Y.K., Irish, D.E., (1978) *J. Solution Chem.* 7, 6
- Szymanski, H.A., Collins, W., Bluemle, A., (1965) *Polymer Letters*, 3, 83
- Tanaka, K., Ogita, N., Tamura, Y., Okada, I., Ohtaki, H., Palinkas, G., Spohr, E., Heinzinger, K. (1987) *Z. Naturforschung A*, 42, 29
- Valyashko, V.M., Ivanov, A.A., (1979) *Zh. Neorg. Khim.* 24, 2752
- Van Setten, B.A.A.L., Van Gulijk, C. (2001) *Topics in Catalysis*, 16, 275
- Voigt, W., (1986), *Habilitationsschrift*, Bergakademie Freiberg
- Vygodskii, Ya. S., Lozinskaya, E. I., Shaplov, A. S, *Doklady Akademii Nauk* (2001), 381(5), 634
- Wasserscheid, P., Keim, W., (2000) *Angew. Chemie*, 112, 3926
- Weingärtner, H., Müller, K.J., Hertz, H.G., Edge, A.V., Mills, R., (1984) *J. Phys. Chem.*, 88, 2173
- Weis, K., Hensel, H.G., Kuehr, H., (1969) *Chem. Ber.* 102, 632
- Welton, T., (1999), *Chem. Rev.*, 99, 2071;
- Wendt, H., Brenscheidt, Th., Kah, M., (1999) *Molten Salts Bulletin*, 67,2
- Wrecesnewsky, J.B., (1912) *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 74,95
- Yamaguchi, T., Hayashi, S., Ohtaki, H., (1989) *J. Phys. Chem.*, 93, 2620
- Yaroslavtsev, A.B., Prozorovskaya, Z. N., Chuvaev, V.F., (1981) *Zh. Neorg. Khim.*, 26, 2031
- Zhang, X., Xu, K., (2002) *Thermochim. Acta*, 385, 81

3. Cellulose

Die Struktur der Cellulose hat einen bestimmenden Einfluss auf die Eigenschaften sowie das chemische Verhalten des Polymers. Zur Beschreibung der komplexen Struktur werden drei strukturelle Ebenen unterschieden (Krässig, 1993):

1. die molekulare Ebene des Makromoleküls,
2. die supramolekulare Ebene der Anordnung der Moleküle zueinander,
3. sowie die morphologische Ebene, die fibrillare Struktur mit dem gesamten Porensystem.

3.1. Die molekulare Struktur der Cellulose

Cellulose ist ein lineares, unverzweigtes Homopolysaccharid aus β -D-Anhydroglucopyranoseeinheiten, welche durch eine β (1 \rightarrow 4) glycosidische Bindung verknüpft sind. Jede Anhydroglucoseeinheit (AGE) besitzt zwei sekundäre sowie eine primäre Hydroxylgruppe an den C-2 und C-3 bzw. an den C-6 Positionen. Die Wiederholungseinheit innerhalb einer Kette ist dabei β -Cellobiose. Das Ende mit der Hydroxylgruppe in der C-1 Position besitzt reduzierende Eigenschaften, die freie OH-Gruppe an C-4 besitzt keine reduzierenden Eigenschaften.

Die Ebene des Pyranoserings jeder zweiten Glucoseeinheit ist entlang der Molekularkette um 180° auf der C-1 – C-4 Achse gedreht. Die Anhydroglucosebausteine besitzen eine 4C_1 -Sesselkonformation.

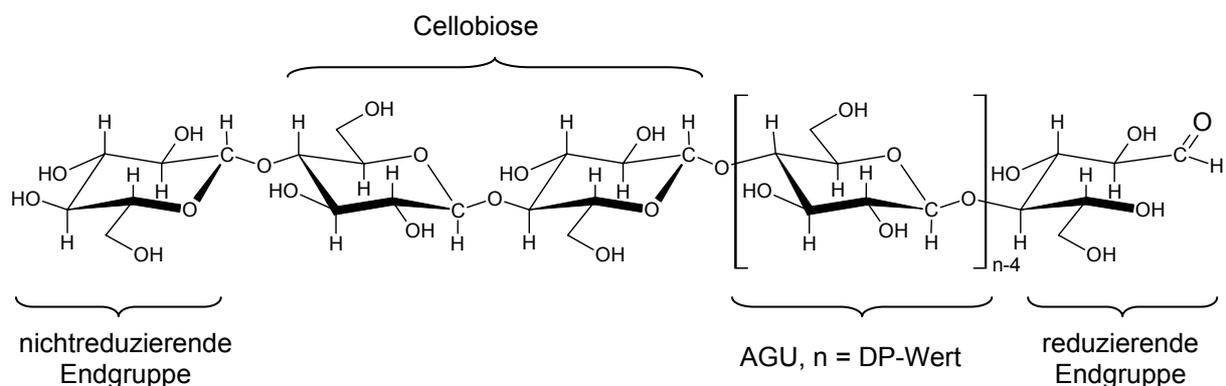


Abb. 3.1: Konstitution und Konformation des Cellulosemoleküls

3. Cellulose

Aus der Zahl der Anhydroglucoseeinheiten innerhalb der Kette wird ein Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) ermittelt, welcher bei nativen Cellulosen zwischen 2500 und 15.000 liegt.

Die Steifheit der Celluloseketten wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken bestimmt, welche nach Marchessault und Liang (1960) zwischen O(3)H und O'(5) sowie zwischen O(6)H und O'(2) H (Blackwall et al., 1977) angeordnet sind.

3.2. Die übermolekulare Struktur

Neben den intramolekularen Wasserstoffbrücken wird die Anordnung der Celluloseketten durch intermolekulare Wasserstoffbrücken bestimmt.

Die Anordnung der Wasserstoffbrücken in den Cellulosemodifikationen Cellulose I und II ist in Abb.3.2 dargestellt. Als wichtigste Wasserstoffbrücke für das chemische Verhalten der Cellulose muss die intermolekulare Brücke aufgefasst werden.

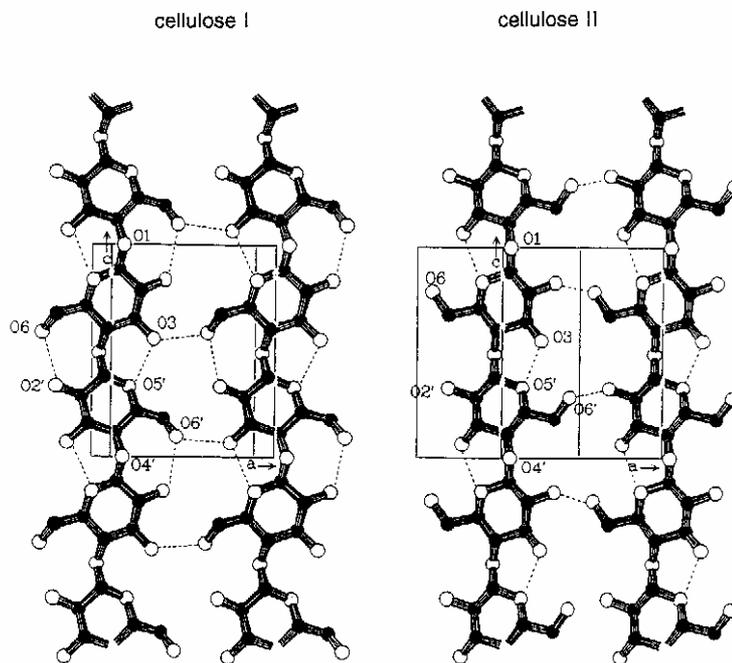


Abb.3.2: Wasserstoffbrücken der Celluloseformen I und II nach Kroon-Batenburg et al. (1986); aus Klemm et al. (1998)

Die Celluloseketten haben aufgrund dieses ausgeprägten Netzes von Wasserstoffbrücken die Tendenz sich zu hoch geordneten Strukturen zu aggregieren. Dies führt zur Bildung

3. Cellulose

sogenannter Elementarfibrillen. Diese übermolekularen Struktureinheiten sind die Grundbausteine der morphologischen Struktur von Cellulose. Die Struktur der Elementarfibrillen ist dabei als nicht einheitlich zu betrachten. Sie wird mit dem allgemein anerkannten Zweiphasenmodell beschrieben (Fink und Philipp, 1985), wobei kristalline und damit hoch geordnete Bereiche neben amorphen, ungeordneten Bereichen gleichzeitig vorliegen (Abb. 3.3). Dieser Aufbau entspricht dem Fransen- Fibrillar- Modell nach Hearle (1958).

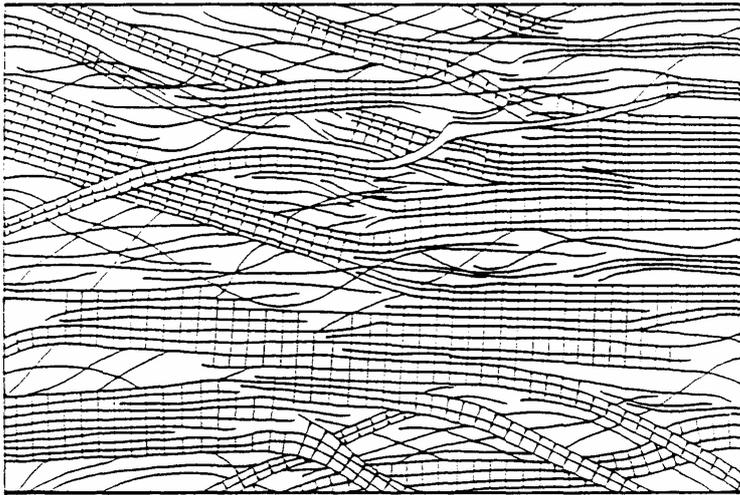


Abb.3.3: Fransen- Fibrillen- Modell nach Hearle (1958); aus Klemm et al. (1998)

Aus Abb.3.3 wird gut erkennbar, dass sich geordnete Bereiche innerhalb der durch Wasserstoffbrücken angeordneten Cellulosemoleküle von ungeordneten Bereichen trennen. Die Cellulose ist damit ein teilkristallines Polymer, die Werte für die Kristallinität unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Herkunft und Behandlung der einzelnen Proben.

3.3. Die morphologische Struktur

Der morphologische Aufbau der Cellulosefasern ist durch eine Fibrillenstruktur gekennzeichnet, wobei Elementar-, Mikro- und Makrofibrillen unterschieden werden. Die Angaben für die Größen dieser Fibrillen differieren.

Die kleinste morphologische Einheit ist dabei die Elementarfibrille, wobei der Durchmesser mit 3,5 nm (Fengel und Wegener, 1989), 2-4 nm (Krässig, 1993) sowie von Jakob et al. (1995) mit 2,5 nm angegeben wird.

Die Elementarfibrillen lagern sich zu Mikrofibrillen zusammen, welche einen Durchmesser von 10-95 nm (Fink et al., 1990) haben. Mikrofibrillen aggregieren dann zu Makrofibrillen, welche dann einen Durchmesser von 60 – 400 nm besitzen (Schurz, 1980).

3. Cellulose

Aus den Größenangaben wird ersichtlich, dass der Übergang zwischen Mikro- und Makrofibrille fließend ist. Aus den Fibrillen wird dann die Cellulosefaser gebildet, mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern.

3.4. Polymorphie der Cellulose

Cellulose kann in verschiedenen Modifikationen vorkommen. Röntgendiffraktometrie, ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektroskopie und Ramanspektroskopie werden u.a. eingesetzt, um die verschiedenen Modifikationen der Cellulose zu unterscheiden. Als wichtigste kristalline Formen der Cellulose sind die Modifikationen Cellulose I und II zu nennen. Daneben existieren noch die Formen Cellulose III_I und III_{II} sowie IV_I und IV_{II}. Die polymorphen Formen kann man in zwei Gruppen einteilen; so findet man strukturelle Ähnlichkeiten bei den Formen I, III_I und IV_I sowie bei den Modifikationen II, III_{II} und IV_{II}. In Abb. 3.4 sind die Röntgendiffraktogramme aller kristallinen Cellulosemodifikationen sowie von amorpher Cellulose dargestellt.

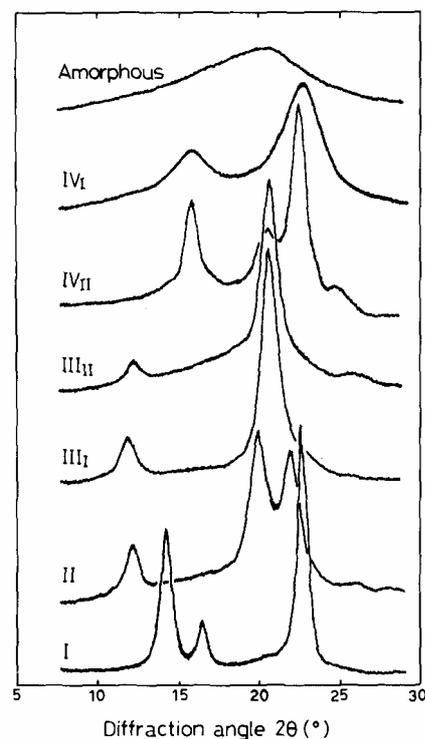


Abb. 3.4: Röntgendiffraktogramme der Cellulosemodifikationen sowie von amorpher Cellulose nach Isogai (1991); aus Gilbert 1994

3. Cellulose

Im Folgenden soll auf die wichtigen Modifikationen Cellulose I und Cellulose II sowie auf die amorphe Cellulose näher eingegangen werden.

3.4.1. Cellulose I (native Cellulose)

Für die Beschreibung der Struktur von kristalliner Cellulose I wird das Modell nach Meyer und Misch (1937) verwendet. Hierbei geht man von einer monoklinen Zelle mit der Raumgruppe $P2_1$ aus mit den Gitterkonstanten $a=8,35 \text{ \AA}$, $b=10,34 \text{ \AA}$, $c=7,90 \text{ \AA}$, und $\gamma=96,4^\circ$. Die Zelle beinhaltet dabei zwei antiparallel angeordnete Cellobiosesegmente der Cellulosekette (Abb.3.5).

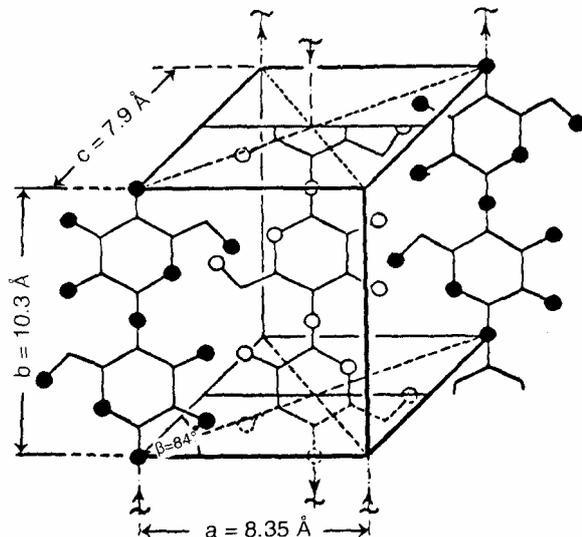


Abb. 3.5: Elementarzelle von Cellulose I nach dem Meyer-Misch-Modell

Immer wieder auftauchende Widersprüche zur Struktur der nativen Cellulose konnten von VanderHart und Atalla (1984) geklärt werden. Aus hochaufgelösten NMR-Messungen an Cellulose stellten sie fest, dass native Cellulose eine Mischung der zwei kristallinen Modifikationen I_α und I_β ist. Die Form I_α kommt anteilmäßig vor allem in nativen Cellulosen von Algen und Bakterien (60-70 %) vor und hat eine triklinen Elementarzelle. Die Modifikation I_β findet man in nativen Holzcellulosen (ca. 80 %), sie hat eine monokline Elementarzelle (Sugijama et al., 1991, Yamamoto und Horii, 1993).

Die Eigenschaften der Cellulose I werden entscheidend durch die Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Als gesichert gelten die intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen

3. Cellulose

benachbarten AGE O(6)H...O'(2)H und O(3)H...O'(5) sowie die intermolekulare Brücke O(3)H und O(6)H.

Das Modell nach Meyer und Misch (1937) gibt vereinfacht Hinweise zur Anordnung der Cellulose in der Elementarzelle. Ein intensiv diskutierter Gegenstand in der Literatur ist, ob die Anordnung der Celluloseketten in der Elementarzelle parallel oder antiparallel ist. Die akzeptierte Ansicht ist, dass in Cellulose I eine parallele Anordnung vorliegt. Eine Beschreibung der Entwicklung der Modelle für native Cellulose findet man bei Zugenmaier (2001).

3.4.2. Cellulose II (regenerierte Cellulose) und weitere Polymorphe

Die Modifikation Cellulose II kann aus Cellulose I durch Mercerisierung oder Lösen und Regenerieren gewonnen werden. Der Struktur von kristalliner Cellulose II wird eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1$ zugeordnet, in der die Ketten antiparallel angeordnet sind. Aufgrund der gauche-trans-Konformation der primären Hydroxylgruppe ist in Cellulose II nur die intramolekulare O(3)H...O'(5) sowie die intermolekulare Wasserstoffbrücke O(6)H...O(2)H existent.

Die Beziehungen der verschiedenen Cellulosemodifikationen sind in Abb. 3.6 dargestellt.

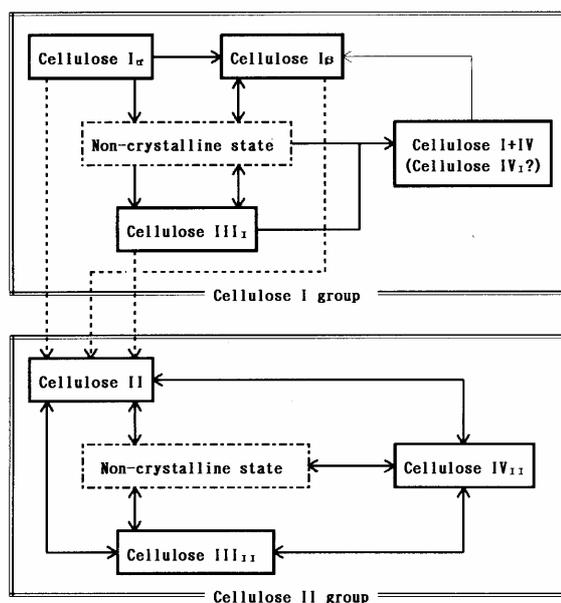


Abb. 3.6: Beziehungen zwischen Cellulosemodifikationen; aus Gilbert (1994)

3. Cellulose

Cellulose II lässt sich demnach nichtreversibel aus Cellulose I herstellen und stellt die thermodynamisch stabile Modifikation dar.

Als weitere Modifikation ist Cellulose III bekannt. Sie kann aus Cellulose I oder II durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak hergestellt werden. Je nach Ausgangscellulose bildet sich die Form Cellulose III_I oder III_{II}. Cellulose IV stellt eine Hochdruckmodifikation der Cellulose dar.

Einen wichtigen Platz bei den Umwandlungen der Cellulose-Polymorphen nimmt der „Non-crystalline state“ ein, d.h. die amorphe Cellulose. Offen ist die Frage, warum gerade in der wichtigsten Umwandlung, von der Form I in die Form II, die amorphe Cellulose nicht berücksichtigt ist (Abb.3.6).

Die amorphen Anteile in Cellulose haben einen großen Einfluss auf das chemische Verhalten des Polymers. So kann z.B. amorphe Cellulose in DMSO gelöst werden, bei kristalliner Cellulose ($x_c=50\%$) ist das nur nach Zusatz eines Salzes oder Amins möglich, hochkristalline Bakteriencellulose ($x_c=70\%$) löst sich in diesem System nicht.

Amorphe Cellulose bildet sich durch Mahlen von Cellulose (Hermans und Weidinger, 1946), durch Deacetylierung von Celluloseacetat im alkalischen Medium (Manley, 1963) oder durch Regeneration von Celluloselösungen in nichtwässrigen Medien (Jeffries, 1968). Auf diesem Weg dargestellte amorphe Cellulose ist instabil und wandelt sich in Gegenwart von Wasser in Cellulose II um (Wadehra und Manley, 1965).

Isogai und Atalla (1991) entwickelten eine Methode, um amorphe Cellulose über die Regeneration aus dem Lösemittel Schwefeldioxid/Dimethylamin/Dimethylsulfoxid herzustellen. Diese amorphe Cellulose ist im wässrigen Medium stabil. Das Ramanspektrum und das ¹³C-CP/MAS-NMR Spektrum dieser amorphen Cellulose ist mit dem einer Cellulose IV_{II} identisch.

3.5. Die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II

Die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II kann über eine Mercerisierung oder durch die Regeneration von gelöster Cellulose erfolgen.

Als Mercerisierung wird im Allgemeinen die Umwandlung der Cellulose mit verdünnter Natronlauge bezeichnet. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Natronlaugekonzentration treten verschiedene Natriumcellulosen (Alkalicellulose) auf, die Bildungsbereiche werden von Sobue et al. (1939) beschrieben. Die Elementarzelle der

3. Cellulose

gebildeten Alkalicellulose zeichnet sich durch eine größere Elementarzelle aus (Okano und Sarko, 1984). Das bedeutet, dass die Abstände zwischen den Celluloseketten in den kristallinen Bereichen größer geworden sind. Beim Auswaschen der Natronlauge entsteht die Modifikation Cellulose II.

In Folge der Mercerisierung und der damit verbundenen Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II kommt es zu einer Rotation der Ketten aus der 002 Ebene in die 101 Ebene (Abb. 3.7). Das hat zur Folge, dass Wasserstoffbrückenbindungen aufgespalten, sowie neue Brücken geknüpft werden.

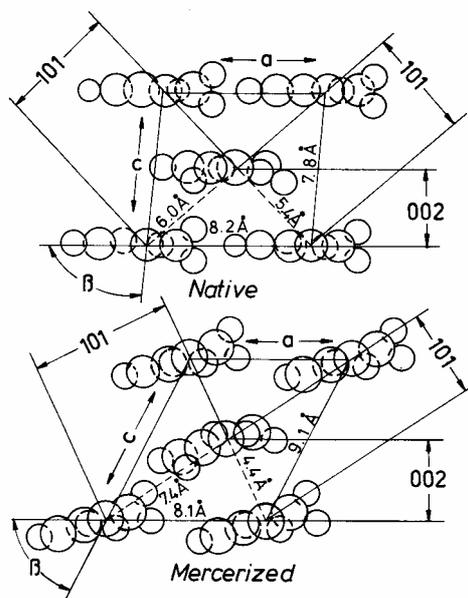


Abb. 3.7: Modell der Orientierung der Cellulosemoleküle in nativer (Cellulose I) und mercerisierter (Cellulose II); aus Krässig (1993)

Aus FT-IR Untersuchungen stellten Fengel et al. (1995) heraus, dass trotz vollständiger Transformation von Cellulose I zu Cellulose II die intermolekulare Wasserstoffbrücke $O(3)H...O(6)H$ nachweisbar ist, was im Gegensatz zu gängig diskutierten Strukturmodellen steht.

Fink et al. (1995) untersuchte die Alkalisierung mittels Röntgenweitwinkelstreuung, wobei er eine Erniedrigung des Ordnungsgrades der Cellulose mit steigender Laugenkonzentration feststellte. Die Umwandlung führt zu einer engeren Kristallitgrößenverteilung.

Eine Umwandlung der Cellulose kann auch unter Verwendung von Säuren erfolgen, wobei diese teilweise über die Lösung bzw. über Additionsverbindungen (z.B. bei Salpetersäure, Knecht, 1904) erfolgt. Diese Umwandlung wird als Säuremercerisierung bezeichnet.

3. Cellulose

Neuere Untersuchungen zur Umwandlung von Cellulose unter Einwirkung von Salpetersäure zeigen, dass sehr große Kristallite sich nur partiell umwandeln und teilweise eine Nitrierung von Hydroxylgruppen erfolgt (Gert, 1996, Gert et al., 2000).

Bei Regeneration von Cellulose aus Lösungen erfolgt ebenfalls eine Umwandlung in die Modifikation Cellulose II (Klemm, 1998, S. 60 ff).

3.6. Methoden der Aktivierung von Cellulose

Die Aktivierung der Cellulose ist für alle Prozesse der strukturellen und chemischen Veränderung von fundamentaler Bedeutung. Dabei werden u.a. die kristalline Ordnung gestört, das Porensystem geweitet sowie fibrillare Strukturen getrennt und das Wasserstoffbrückenbindungssystem teilweise aufgespalten.

Ohne Aktivierungsschritte funktioniert ein Lösungsmittelsystem wie N,N- Dimethylacetamid/ LiCl nicht.

Als wichtige Methoden zur Aktivierung sind zu nennen:

- Aktivierung durch Quellung,
- die Aktivierung durch mechanische Behandlung (Mahlung),
- die Aktivierung durch energiereiche Strahlung (Elektronenstrahlung).

Übersichten zu einzelnen Methoden der Aktivierung findet man bei Krässig (1993, S. 215 ff.) sowie bei Klemm et al. (1998, S. 150 ff.).

3.7. Literatur

- Blackwall, J., Kolpak, F.J., Gardner, K.H., (1977), Cellulose Chemistry and Technology, (Ed. Arthur, J.C.,), ACS Symp. Series No. 48, p. 42, Amer. Chem. Soc., Washington
- Fengel, D., Wegener, G., (1989), „Wood“, de Gruyter & Co
- Fengel, D., Jakob, H., Strobel, C., (1995), Holzforschung, 49, 505
- Fink, H.P., Hofmann, D., Philipp, B., (1995), J. Appl. Polymer Sci., 2, 51
- Fink, H.P., Hofmann, D., Purz, H.J., (1990), Acta Polym. 41, 131
- Fink, H.P., Philipp, B., (1985), J. Appl. Polymer Sci., 30, 3779
- Gert, E.V., (1996), Cellulose, 3, 2179
- Gert, E.V., Socarras Morales, A., Zubets, O.V., Kaputskii, F.N., (2000), Cellulose, 7, 57
- Gilbert, R.D., (1994), „Cellulosics polymers, blends and composites“, Ed. by R.D.Gilbert, Hanser Publisher
- Hearle, J.W.S., (1958), J. Polym. Sci., 28, 242

3. Cellulose

- Hermans, P.H., Weidinger, A., (1946) 68, 2547
Isogai, A., Atalla, R.H., (1991), J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 29, 113
Jakob, H. F., Fengel, D., Tschegg, S.E., Fratzl, P., (1995), Macromolecules, 28, 8782
Jeffries, R., (1968), J. Appl. Polym. Sci. 12, 425
Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., (1998) in Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1, Wiley-VCH Weinheim 1998,
Knecht, E., (1904), Ber. dt. chem. Ges., 37, 549
Krässig, H.A., (1993), „Cellulose- Structure, Accessibility and Reactivity“, Polymer Monographs Vol 11, Ed. by M..B. Huglin, Gordon and Breach Science Publisher
Kroon-Batenburg, L.M.J., Kroon, J., Nordholt, M-G., (1986), Polym. Commun.27, 290
Manley, R.St, (1963), J. Polym. Sci., A1, 1893
Marchessault, R.H., Liang, C.Y., (1960), J. Polymer Sci. 43, 71
Meyer, K.H., Misch, L., (1937) Helv. Chim. Acta, 20, 232
Okano, T., Sarko, A., (1984), J. Appl. Polym. Sci., 29, 4175
Schurz, J., (1980) Lenzinger Berichte, 49, 15
Sobue, H., Kiessig, H, Hess, K., (1939) Z. Phys. Chem., B43, 309
Sugijama, J., Voong, R., Chanzy, H., Macromolecules 1991, 24, 4168-4175
VanderHart, D. L., Atalla, R. H., Macromolecules 1984, 17, 1465
Wadehra, I. L., Manley, R. S., (1965) J. Appl. Polym. Sci., 9, 2627
Yamamoto, H., Horii, F., (1993) Macromolecules, 26, 1313-1317
Zugenmaier, P., (2001) Prog. Polym. Sci., 26, 1341

4. Lösungen von Cellulose

4.1. Lösemittelsysteme

Zur Auflösung von Cellulose existieren zahlreiche Monografien sowie Übersichtsartikel (Turbak et al. 1980, Berger et al. 1985, Johnson 1985,). Aus der Vielzahl von Celluloselösemitteln, welche oftmals Mehrkomponentensysteme darstellen, besitzen nur zwei Systeme technische Bedeutung. Hierzu zählen das Lösemittel Natronlauge und Schwefelkohlenstoff (NaOH/CS₂) sowie N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO·MH). Sie werden großtechnisch zur Verformung von Cellulose sowie bei der Faserherstellung eingesetzt.

Eine Systematisierung der bekannten Celluloselösemittel kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Als geeignet erscheint die Einteilung in nichtderivatisierende und derivatisierende Lösemittel (Berger et al. 1985 und Philipp 1993). Hier würden sich die oben erwähnten Lösemittel einordnen lassen, NaOH/ CS₂ als derivatisierendes und NMMNO·MH

Tab. 4.1: Einteilung ausgewählter Lösemittel für Cellulose

Lösemittel	
Nichtderivatisierend	Derivatisierend
<i>wässrige</i>	<i>nicht- wässrige</i>
<ul style="list-style-type: none"> • anorganische Basen (NaOH, KOH) • anorganische Säuren (HClO₄, H₂SO₄) • anorganische Komplexe (Cuoxam, Cuen) • quarternäre Ammoniumbasen • Salzlösungen und Schmelzen (ZnCl₂+4H₂O) 	<ul style="list-style-type: none"> • Amin und Ammoniak enthaltende Systeme (NH₃/NH₄SCN, CH₃NH₂/DMSO) • Aminoxide (NMMNO·MH), • Organisches Lösemittel mit Salzzusatz
	<ul style="list-style-type: none"> • Schwefelkohlenstoff/ Natronlauge • Organisches Lösemittel/ Stickoxid • Methansäure • Trifluoressigsäure

als nichtderivatisierendes Lösemittel. Dabei lösen derivatisierende Systeme Cellulose unter Ausbildung von Bindungen an den Hydroxylgruppen auf, welche dann beim Regenerieren aus dem Lösemittel wieder zerfallen. Beim Lösen in nichtderivatisierenden Lösemitteln erfolgt

4. Lösungen von Cellulose

keine Ausbildung von Bindungen zwischen den Komponenten des Lösemittels und Cellulose. Eine Übersicht zur Klassifikation der Celluloselösemittel verbunden mit ausgewählten Beispielen ist in Tab.4.1 dargestellt.

Kettenbach et al. (1997) unterteilen die nichtderivatisierenden Lösemittel in deprotonierende und nichtdeprotonierende Systeme. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass in basischen Systemen der primäre Auflösungsschritt nach dem Eindringen des Lösemittels die Deprotonierung der Hydroxylgruppen ist. Die deprotonierenden Systeme werden in metallhaltige und metallfreie Lösemittel eingeteilt. Zu den nichtdeprotonierenden Lösemitteln zählen dabei die Salz-Wasser-Systeme, denen die Salzlösungen und die Salzhydratschmelzen zuzuordnen sind (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Einteilung von Celluloselösemitteln nach Kettenbach et al. (1997)

Deprotonierende Lösemittel		Nichtdeprotonierende Lösemittel
Metallhaltige Systeme	Metallfreie Systeme	
<ul style="list-style-type: none"> - Komplexverbindungen, nicht klassifiziert bezüglich der Koordination; z.B: Fe- Na-Tartrat - Koordinierende Lösemittel z.B.: Cu-NH₃ - Nichtkoordinierende Lösemittel z.B: Ni-NH₃ 	<ul style="list-style-type: none"> -Tetraalkylammoniumbasen z.B.: Benzyltrimethylbenzylhydroxid/ H₂O 	<ul style="list-style-type: none"> -N-Oxide, z.B: NMMNO·MH - Salzlösungen z.B.: LiSCN/H₂O

Eine andere Herangehensweise bei der Einteilung der Lösemittel wird u.a. in den Übersichtsartikeln von Turbak et al. (1980) und Johnson (1985) gewählt. Hier erfolgt die Klassifizierung der Lösemittel nach der Art der Wechselwirkung mit Cellulose, d.h. die Rolle, welche Cellulose in der Wechselwirkung mit dem Lösemittel eingeht, wird beschrieben. Cellulose kann dabei als Säure, Base, Komplex oder als Derivat fungieren.

Diese Betrachtungsweise ist eng mit mechanistischen Vorstellungen zum Löseprozess sowie mit der Art der Wechselwirkungen im gelösten Zustand verbunden.

4.2. Mechanismen zur Celluloselösung

Bisher in der Literatur diskutierte Mechanismen zur Auflösung von Cellulose gehen von drei Konzepten aus:

- das von Nakao (1971) vorgeschlagene und von Philipp et al. (1977) weiterentwickelte Elektronen- Donator- Akzeptor (EDA) Konzept,
- das von Turbak (1980) vorgestellte Säure- Base Konzept,
- sowie das von Berger et al. (1985) vorgeschlagene Konzept der kryptoionischen Wasserstoffbindungen

Das EDA Konzept geht von der Wechselwirkung der Hydroxylgruppen sowie der Ring- und Brückensauerstoffe der Cellulose mit dem polaren Lösemittel aus. Dabei fungieren die Wasserstoffatome als Elektronenakzeptoren und die Sauerstoffatome als Elektronendonatoren. Das Donor- und Akzeptorzentrum des Lösemittels muss nicht an einer Spezies des Moleküls lokalisiert sein. Mit Hilfe dieses Konzeptes kann der Mechanismus der Auflösung von Cellulose in nichtderivatisierenden Lösemitteln mit mehreren Komponenten sowie in Einkomponentensystemen näher beschrieben werden. In Abb. 4.1 ist schematisch die Wirkung des polaren Lösemittels beim Löseprozess gezeigt.

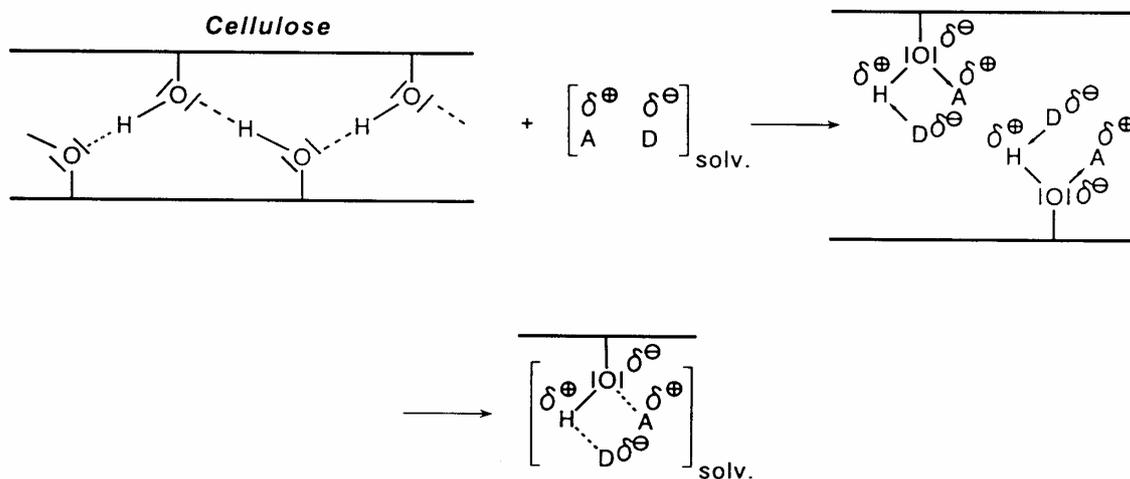


Abb. 4.1: Darstellung der EDA- Wechselwirkungen zwischen Cellulose und einem nichtderivatisierendem Lösemittel nach Philipp et al. (1977)

Neben dem Aufbrechen der intermolekularen Wasserstoffbrücken erfolgt die Solvatisierung der Hydroxylgruppen der Cellulose.

4. Lösungen von Cellulose

Das Säure- Base- Konzept zur mechanistischen Beschreibung der Celluloseauflösung geht vom amphoteren Charakter der Cellulose aus. Hierbei reagiert Cellulose einmal als Base, wobei die Ringsauerstoffe und die Sauerstoffe der Hydroxylgruppen mit Brönstedsäuren unter Protonierung reagieren. Des Weiteren kann die Wechselwirkung dieser basischen Zentren mit Lewissäuren wie Salzlösungen oder quaternären Pyridiniumsalzen erfolgen. Die Cellulose kann auch eine Säurefunktion beim Löseprozess einnehmen, wobei hierbei die Protonen mit den basischen Zentren des Lösemittels reagieren. Dieses Konzept kann als eine Brücke in der Diskussion der Lösephänomene von wässrigen und nichtwässrigen Lösemitteln für Cellulose fungieren und zusammen mit dem EDA Konzept Löseprozesse erklären.

Eine kritische Auseinandersetzung mit den oben erwähnten Konzepten findet man bei Berger et al. (1985). Mit der Theorie der kryptoionischen Zustände erklärt er die Lösewirkung von sauerstoffbasischen Lösemitteln für Cellulose. Er bezieht dabei disperse Wechselwirkungen in den Lösemechanismus mit ein und beschreibt den Zustand eines Protons beim Lösen als Kopplung an zwei Protonenakzeptoren ähnlicher Affinität.

Saalwächter et al. (2000) führen an, dass es zwei grundlegende Mechanismen der Celluloseauflösung in nichtderivatisierenden Lösemitteln gibt. Voraussetzung für beide ist, dass die Hydroxylgruppen in C-2 und C-3 Position deprotoniert werden und damit das Wasserstoffbrückenbindungssystem partiell aufgebrochen wird. Die Deprotonierung führt dann zur Bildung anionischer Alkoxide, welche mit den Kationen Coulombwechselwirkungen eingehen. Stark assoziierte Ionenpaare führen dann zum Cross-Linking und damit zu keiner Auflösung. Das Cross-Linking kann verhindert werden, indem große, sterisch anspruchsvolle Kationen eingesetzt werden (Tertraalkylammoniumkationen), die nicht an eine spezielle Position zwischen den Ketten fixiert sind. Eine zweite Form des Auflösemechanismus ist, wenn die deprotonierten Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 als Chelatliganden eine koordinative Bindung mit einem Kation eingehen.

Bei allen Betrachtungen über die Lösewirkung und den Lösemechanismus ist der Aktivierungszustand der Cellulose eine wichtige Größe. Nur ausgewählte Lösungsmittel (z.B. Ni-tren) sind in der Lage, hochmolekulare Cellulose (z.B. Bakteriencellulose oder Linters) ohne Aktivierung zu lösen. Bei den meisten Systemen ist eine Voraktivierung von entscheidender Bedeutung zur Auflösung des Makromoleküls.

4.3. Ausgewählte Lösungsmittel für Cellulose

Im Folgenden werden ausgewählte Lösemittel für Cellulose unter besonderer Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Cellulose und dem Lösungsmittel vorgestellt und diskutiert.

4.3.1. Anorganische Komplexverbindungen

Zu den ältesten bekannten Celluloselösungsmitteln zählt das Schweizer Reagenz (Schweizer 1857), eine wässrige, ammoniakalische Lösung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Eine wesentliche Erweiterung der verfügbaren Celluloselösungsmittel basierend auf metallhaltigen und komplexierenden Lösemitteln wurde durch die Arbeiten von Jayme (1961) erreicht. Er nutzte Ethylendiamin und andere polydentate Liganden zur Komplexbildung mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} und Co^{2+} und setzte diese Komplexe zum Lösen von Cellulose ein (Tab.4.3).

Grundlegende Studien zur Komplexbildung von Kupfer(II)- Ionen mit polyolen Modellsubstanzen (Fuchs et al. 1993, Klaassen und Klüfers 1993) nutzte Burchard et al. (1994) in Kombination mit Lichtstreuungsmessungen, um das Vorliegen von Cellulose in Schweizers Reagenz zu beschreiben. Dabei koordiniert das Kupfer(II)- Ion an den deprotonierten Hydroxylgruppen von C-2 und C-3, die intramolekulare Wasserstoffbrücke $\text{O}(6)\text{H}\dots\text{O}'(2)\text{H}$ bleibt erhalten. Die zweite intramolekulare Wasserstoffbrücke $\text{O}(3)\text{H}\dots\text{O}'(5)$ wird durch die Deprotonierung und Komplexbildung aufgespalten.

Studien zum Lösemechanismus von verschiedenen metallhaltigen komplexierenden Lösemitteln für Cellulose wurden von Burger et al. (1995) und Kettenbach et al. (1997) beschrieben. Sie unterteilen die Metallkomplexe in koordinierende und nichtkoordinierende Lösemittel.

Koordinierende Lösemittel wirken als chelatartiger Ligand an den C-2 und C-3 Positionen der deprotonierten Hydroxylgruppen von Cellulose (Abb. 4.2), wobei sich sehr stabile koordinative Bindungen ausbilden (Hanemann und Ballauff 1997).

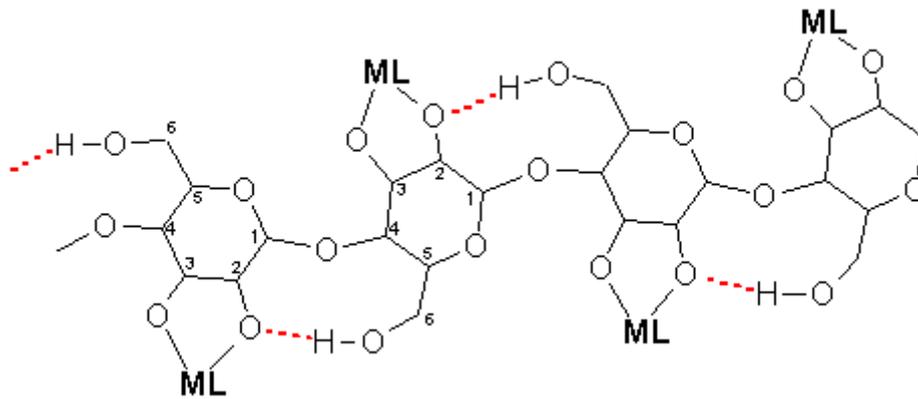


Abb.4.2: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in einer metallkomplexierten Cellulosekette, ML = $[\text{Ni}(\text{tren})]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$

In nichtkoordinierenden metallhaltigen Lösemitteln (z.B. Cu-en) erfolgt keine koordinative Bindung des Metalls an die deprotonierten Hydroxylgruppen. Die Lösekraft dieser Gruppe von Metallkomplexen beruht auf einer Säure-Base-Wechselwirkung, wobei zusätzlich der voluminöse Aminkomplex eine kettenaufspaltende Wirkung hat. Für einzelne Metallkomplexe sind die Wechselwirkungen mit Cellulose durch spektroskopische Daten be-

Tab.4.3: Metallkomplexe als Lösemittel für Cellulose (Auswahl)

en- Ethylendiamin; pp- 1,3-Propylendiamin; tren- tris(2-aminoethyl)amin; dien-diethylentriamin

Lösemittel	Formel	Wechselwirkung	Literatur
Cu -NH ₃ (Cuoxam)	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	koordinierend	Schweizer (1857)
Cu-en	$[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$	nichtkoordinierend	Traube (1911)
Ni-tren	$[\text{Ni}(\text{tren})_2(\text{OH})_2]$	koordinierend	Burger et al. (1995)
Cd-en	$[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$	nichtkoordinierend	Jayme (1961)
Ni-en	$[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{OH})_2$	nichtkoordinierend	Jayme u. Neuschäffer(1955)

4. Lösungen von Cellulose

legt. So zeigten Bain et al. (1980) mittels ^{13}C und ^{113}Cd -NMR-Messungen, dass Cd-en zu den nichtkoordinierenden Metallkomplexen zählt. Eine systematische Unterscheidung der Komplexe bezüglich der koordinierenden und nichtkoordinierenden Eigenschaften auf Cellulose existiert nicht.

Eine basische Lösung von Eisentartrat kann als Lösemittel für Cellulose eingesetzt werden (Jayme, 1961). Das Eisenion ist dabei von drei Weinsäuremolekülen umgeben. Aus ^{13}C -NMR-Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass die Cellulose als zusätzlicher Ligand an das Eisenion gebunden wird, wobei keine Weinsäure aus der Koordinationssphäre verdrängt wird (Nehls et al. 1994).

In Lösungen von Natronlauge mit Zinkoxid bildet sich ein Zinkatkomplex, welcher das Lösen von Cellulose (bis DP 200) bewirkt (Bergner und Philipp, 1986).

4.3.2. Salze in nichtwässrigen Lösemitteln

Viele Lösungsmittel sind in der Lage Cellulose zu quellen, jedoch nicht zu lösen. Der Zusatz von Salzen erhöht oftmals das Quellungsvermögen bzw. führt zur Lösefähigkeit (Tab.4.4).

Tab.4.4: Nichtwässrige Celluloselösemittel mit Salzzusatz (Auswahl)

Lösemittel	Salzzusatz	Literatur
Ammoniak	NH_4SCN	Hudson und Cucula (1980)
DMSO	NaSCN/KSCN	Lukanoff et al. (1983)
Hydrazin	LiSCN , KSCN , NaSCN	Hattori et al. (2002)
Dimethylacetamid	LiCl	McCormick und Lichatowich (1979)

Ein effektives Lösesystem für Cellulose stellt Ammoniumthiocyanat mit Ammoniak dar. In den Arbeiten von Hudson et al. (1980) wird als die optimale Lösebedingung zur Herstellung von 14- %igen Celluloselösungen die Kombination von 72,1 % NH_4SCN , 26,5 % NH_3 und 1,4 % Wasser beschrieben. Es konnten keine Hinweise für eine Derivatisierung in diesem Lösemittel gefunden werden. Als Mechanismus wird eine EDA-Wechselwirkung zwischen dem Lösemittel und Cellulose vorgeschlagen.

Im System KSCN/NaSCN kann die Auflösung von Cellulose nur nach Zusatz von 10 % DMSO erfolgen, wobei reines DMSO nur ein Quellungsmedium darstellt. Geringe Gehalte von Wasser (ca. 1%) verringern die Lösekraft dieses Systems stark (Lukanoff et al. 1983).

4. Lösungen von Cellulose

Mischungen aus Hydrazin und Thiocyanaten werden als ausgezeichnete Lösemittel bei Raumtemperatur beschrieben. Unabhängig von der Cellulosemodifikation können Lösungen mit 18% (m/m) Cellulose hergestellt werden, wobei hohe Salzkonzentrationen notwendig sind. Aus Leitfähigkeitsmessungen wird geschlussfolgert, dass undissoziierte Salz-Hydrazin-Komplexe eine entscheidende Rolle bei der Auflösung spielen (Hattori et al. 2002).

Das Lösesystem N,N-Dimethylacetamid (DMAc) mit Zusatz von LiCl ist das bekannteste und am besten beschriebene Lösemittel für Cellulose. Es stellt nur eines von verschiedenen Systemen dar, wo LiCl in Kombination mit einem dipolar aprotischen Lösemittel Cellulose löst. Weitere solcher Systeme sind z.B.: DMSO und LiCl, DMF und LiCl. In allen Lösemitteln dieser Zusammensetzung ist jedoch eine Aktivierung der Cellulose (siehe Kap.3) notwendig.

Von grundlegendem Interesse sind die Struktur der Lösung von DMAc mit LiCl und die Spezifik der Wechselwirkung mit Cellulose. Im Lösungsmittel liegt LiCl solvatisiert vor, was als Komplexbildung beschrieben wird (James und Mayers, 1984) und vor allem auf einer Wechselwirkung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom von DMAc und dem Li⁺-Ion beruht. Turbak (1984) schlägt für einen solchen ionischen Komplex die in Abb.4.3 dargestellte Struktur vor.

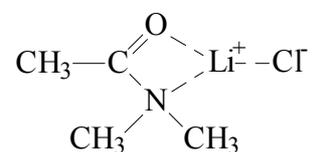


Abb.4.3: Lösungsstruktur von DMAc/ LiCl nach Turbak (1984)

Dabei koordiniert sowohl der Stickstoff als auch der Carbonylsauerstoff bidentat am Li⁺-ion, das Chloridion liegt unsolvatisiert vor. Die Strukturen in Gegenwart von Cellulose sind von verschiedenen Autoren untersucht worden und werden als Cellulosekomplexe bezeichnet. Die von McCormick et al. (1985) beschriebene Struktur (Abb.4.4 a) beruht auf der Bildung eines solventverbrückten Ionenpaares [Li·DMAc]⁺Cl⁻, wobei das freie Chloridion H-Brücken mit den Hydroxylprotonen der Cellulose bildet und damit die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen auflösen kann. Ein vergleichbares Modell wurde von Berger (1985) vorgestellt. Von El-Karfrawy (1982) wird die gleichzeitige Wechselwirkung von Li⁺-Ion und Carbonylkohlenstoff mit dem Hydroxylsauerstoffatom der Cellulose beschrieben (Abb.4.4 b).

4. Lösungen von Cellulose

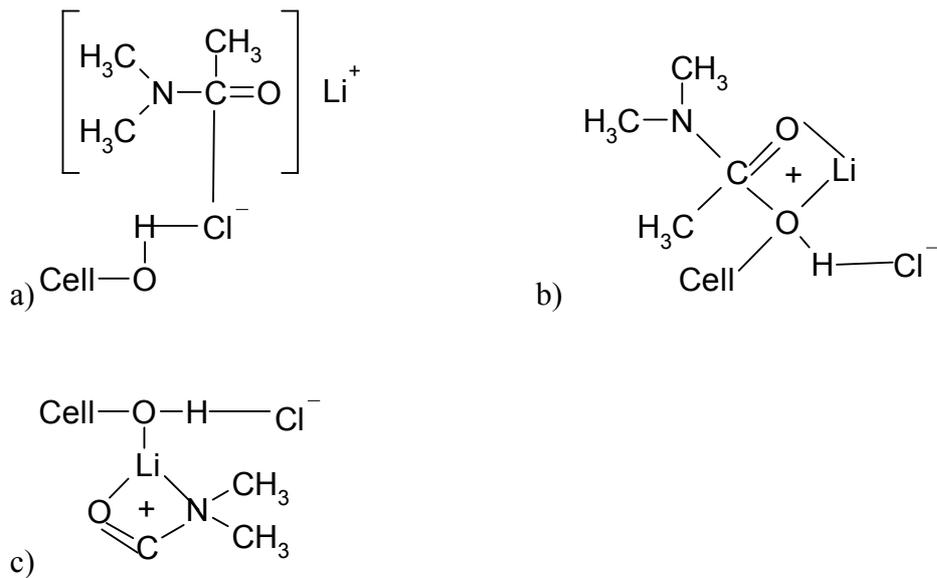


Abb. 4.4: Strukturmodelle von Cellulose in DMAc/LiCl

Turbak (1984) beschreibt die Struktur mit einer Wechselwirkung zwischen dem Li^+ -Ion und dem Hydroxylsauerstoff an der Cellulose (Abb. 4.4 c).

Ingesamt ist durch die verschiedenen diskutierten Lösungsstrukturen von Cellulose in DMAc/LiCl nicht geklärt, welche Struktur in der Lösung vorliegt und welche Hydroxylgruppen der Cellulose in eine Wechselwirkung einbezogen sind.

Fortschritte in der Beschreibung der Lösungsstruktur konnten durch die Arbeiten von Morgenstern et al. (1992) erreicht werden. Sie untersuchten mit Hilfe der ^7Li -NMR-Spektroskopie DMAc/LiCl Lösungen mit Konzentrationen von 2-10 Ma-% LiCl. Ein konstantes ^7Li -Signal im untersuchten Konzentrationsbereich spricht für die Bildung stabiler DMAc-LiCl-Komplexe. Der Zusatz von Cellulose führt zur Verringerung der chemischen Verschiebung mit steigender Cellulosekonzentration, was für die stärkere Abschirmung der Li-Kerne spricht. Dies sollte vor allem durch die Hydroxylgruppen der Cellulose erfolgen, die glucosidischen Bindungen sollten aus sterischen Gründen nicht entscheidend sein.

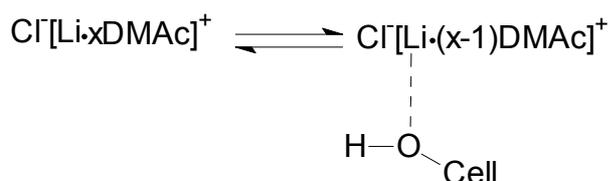


Abb.4.5: Ligandenaustausch in DMAc/LiCl/Celluloselösungen

4. Lösungen von Cellulose

Morgenstern et al. interpretieren dieses Ergebnis mit einem Ligandenaustausch, wobei DMAc aus der Koordinationssphäre des Lithiums durch Hydroxylgruppen verdrängt wird (Abb.4.5)

Morgenstern und Kammer (1996) verallgemeinern die Bildung von Cellulosekomplexen in dipolar aprotischen Lösungsmitteln mit Salzzusatz und formulieren Anforderungen an eine lösefähige Kombination zwischen einem Salz und einem Lösemittel. Danach muss der Komplex zwischen dem Salz und dem Lösemittel eine solche Stabilität besitzen, dass ein Austausch zwischen dem Lösemittel und den Hydroxylgruppen möglich ist. Weiterhin soll ein gemeinsames Wirken der Ionenpaare erfolgen und dabei das durch ausreichende Basizität charakterisierte Anion einen Beitrag zur Aufspaltung des Wasserstoffbrückensystems erbringen. Ferner muss der Komplex einerseits die Koordination der Hydroxylgruppen ermöglichen aber andererseits die räumliche Trennung bereits solvatisierter Hydroxylgruppen garantieren.

4.3.3. Ionische Flüssigkeiten (Ionic liquids)

Eine Gruppe von Lösemitteln, die für katalytische und synthetische Applikationen in den letzten Jahren intensiv untersucht worden sind, werden als Ionische Flüssigkeiten, ionic liquids oder Raumtemperaturschmelzen bezeichnet. Übersichtsarbeiten zur Verwendung sowie den Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sind bei Seddon (1997), Welton (1999) sowie Wasserscheid und Keim (2000) zu finden. Durch ihre Eigenschaften, wie u.a. hohe Polarität und niedrige Schmelzpunkte bieten sie sich als Lösemittel für Cellulose an.

Eine erste Arbeit zum Lösevermögen dieser Gruppe von Schmelzen auf Cellulose wurde von Swatloski et al. (2002) publiziert. Sie nutzten die Kombination des 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Kations (C_{4min}) mit den Anionen Cl^- , Br^- , SCN^- und PF_6^- .

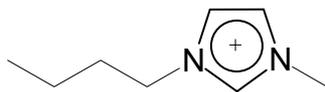


Abb.4.6: Struktur des 1-Butyl-3-Methylimidazolium- Kations

Eine Auflösung der Cellulose konnten Swatloski et al. in den Raumtemperaturschmelzen von 1-Butyl-3-Methylimidazolium mit den Anionen Chlorid, Bromid und Thiocyanat feststellen, jedoch musste die Schmelze auf 100-110 °C erhitzt werden. Mit Erhöhung der Temperatur

4. Lösungen von Cellulose

konnte auch eine Erhöhung der Löslichkeit festgestellt werden. Die besten Ergebnisse wurden mit Hilfe einer Mikrowellenheizung erreicht. In dem Artikel finden sich keine Angaben zur Veränderung der Molmasse der Cellulose nach dem Lösen.

Die besten Resultate werden beim Lösen in Gegenwart der Chloridionen erhalten. Die Autoren erklären dies mit der hohen Effektivität der Chloridionen beim Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose.

In Gegenwart der Anionen PF_6^- und BF_4^- zeigt die Schmelze keine Lösefähigkeit bezüglich Cellulose.

Insgesamt kann man feststellen, dass ionische Flüssigkeiten eine weitere Klasse von Celluloselösungsmitteln darstellen, die durch eine variable Zusammensetzung und daraus resultierenden variablen Eigenschaften neue Anwendungen ermöglichen sollten.

4.3.4. Basische Lösemittel für Cellulose

Basen sind bezüglich ihrer Wechselwirkung mit Cellulose ein intensiv untersuchter Bereich der Celluloselösemittel. Dabei wird von der Eigenschaft der Cellulose, als Säure zu fungieren, ausgegangen und die Wechselwirkung im basischen Medium durch eine Deprotonierung an den Hydroxylgruppen beschrieben, die zum Aufbrechen der Wasserstoffbrücken führt.

Die basischen Systeme können dabei in anorganische und organische Basen eingeteilt werden.

Wässrige Lösungen von Natriumhydroxid sind in der Lage Cellulose zu quellen, Lösungen werden in 10%iger NaOH nur mit Cellulose eines DP von 30-40 erhalten.

Die Basen Hydrazin und Ammoniak sind in der Lage Cellulose zu quellen, nur der Zusatz von Salzen führt zur Bildung von Lösungen.

Wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden können ebenfalls Cellulose lösen. Die Lösefähigkeit dieser Basen verbessert sich, wenn statt Ethyl- oder Propylgruppen größere Gruppen (z.B. Benzyl) eingesetzt werden. Durch das dann vorliegende größere Kation können die Celluloseketten besser separiert werden (Turbak et al. 1980). Die Kombination dieser Basen mit DMSO ermöglicht ebenfalls die Herstellung von Celluloselösungen.

Reine Amine oder Diamine agieren als Quellungsmittel für Cellulose, Lösungen können jedoch nicht erhalten werden (Segal, 1971).

Philipp et al. (1977) beschreibt die Mischung von Methylamin mit DMSO als Lösemittel für Cellulose mit geringem DP. Der Zusatz von DMSO erhöht die Polarität desamins und durch

4. Lösungen von Cellulose

Donator-Akzeptor- Wechselwirkung können die Wasserstoffbrücken der Cellulose aufgespalten werden (Abb. 4.7)

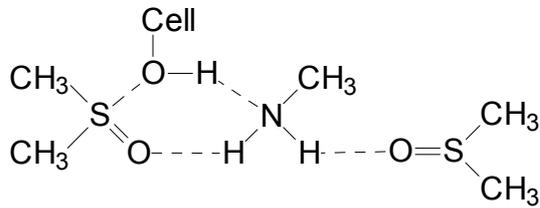


Abb. 4.7: Donator- Akzeptor- Wechselwirkung beim System Methylamin/DMSO/Cellulose

4.3.5. N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMNO·MH)

Das Lösemittel NMMNO·MH zählt zur Gruppe der so genannten N-Oxide, welche eine spezifische Solvataion der cellulosischen Hydroxylgruppen unter Spaltung der Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Wasserfreies NMMNO kann zwei Hydroxylgruppen von benachbarten Anhydroglycoseeinheiten binden. Beim Vorliegen des Monohydrates binden am basischen Stickstoff eine Hydroxylgruppe und ein Wassermolekül (Abb. 4.8)

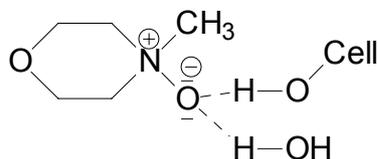


Abb.4.8: Struktur und Wechselwirkung zwischen NMMNO·MH und Cellulose

Wird der Wasseranteil auf 2,5 Mol Wasser pro Mol NMMNO erhöht, ist das System durch die Sättigung der N-Oxidgruppe kein Lösemittel für Cellulose.

4.3.6. Anorganische Säuren

Die Lösewirkung von anorganischen Säuren ist u.a. für Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Perchlorsäure beschrieben.

Dabei kommt es zu einer Protonierung der Hydroxylgruppen und damit zum Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindung. Gleichzeitig erfolgt über die Protonierung der glycosidischen Bindung eine Kürzung der Celluloseketten. Anorganische Säuren werden deshalb zur sauren

4. Lösungen von Cellulose

Hydrolyse von Cellulose eingesetzt. Die Reaktionen sind u.a. für Schwefelsäure (Philipp et al. 1981) und Salzsäure (Loth 1974) beschrieben.

Die Ausbildung einer Additionsverbindung von Cellulose mit Salpetersäure wurde von Knecht (1904) beschrieben und von Andress (1928) genauer untersucht. Die unter dem Namen Knechtsche Verbindung in die Cellulosechemie eingegangene Additionsverbindung hat die ungefähre Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot HNO_3$ und ist durch ein eigenes Röntgendiffraktogramm gekennzeichnet.

Eine weitere Additionsverbindung der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot HClO_4$ wird von Andress und Reinhardt (1930) aus der Sorptionsisotherme von Perchlorsäure auf Cellulose beschrieben. Bei hoher Säurekonzentration bildet sich ein Diperchlorat, eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2HClO_4$.

4.4. Wässrige Salzlösungen und Salzhydratschmelzen

Über die Wechselwirkung zwischen wässrigen Salzlösungen und Cellulose existieren einige ältere Arbeiten.

Erste systematische Arbeiten zur Lösefähigkeit von Salzlösungen auf Cellulose wurden von Weimarn (1912) publiziert und patentiert. Dabei sollen konzentrierte Lösungen von Salzen mit kleinen polarisierenden Kationen (Li^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+}) und großen polarisierbaren Anionen (I^- , SCN^-) Cellulose quellen und beim Vorliegen bestimmter Bedingungen (niedriger DP, geringe Kristallinität, Vorbehandlung, hohe Temperaturen bis 160 °C) auch lösen können.

Eine kritische Auseinandersetzung mit den oben erwähnten Arbeiten findet man bei Herzog und Beck (1920). Sie fanden eine Löslichkeit von Cellulose in gesättigten Lösungen von $LiNO_3$ und $CaBr_2$ bei 120 °C sowie von $Ca(SCN)_2$ bei 100 °C. Je konzentrierter die Calciumthiocyanatlösung ist, umso niedriger kann die Lösetemperatur gewählt werden und umso kürzer sind die Lösezeiten. Sie schlussfolgern, dass die Lösekraft der Salzlösungen mit der Hydratation der Ionen, die in den Salzen vorliegen, korreliert.

Von Katz und Derksen (1930) wurde die Quellkraft von Salzlösungen auf Cellulose mittels Röntgenbeugung untersucht. Das Quellen von Ramiefasern in Calcium- und Lithiumthiocyanatlösungen führt zu einer Mercerisierung der nativen Cellulose. Sie geben eine kritische Konzentration von 48 % $LiSCN$ an, bei der eine Mercerisierung der Faser erfolgt und ein neues Röntgendiffraktogramm auftritt.

4. Lösungen von Cellulose

Das Auflösen von Cellulose in Zinkchloridlösungen untersuchte Letters (1932) mittels viskosimetrischer und kolloidchemischer Methoden. Er unterteilt den komplexen Löseprozess in Quellung (reversibel und nichtreversibel), Teilchenverkleinerung und Hydrolyse. Dabei beschreibt Letters ein reversibles Quellungsgebiet bei 55-63 Ma-% Zinkchlorid und einen Übergang zur irreversiblen Quellung (Lösung) bei 63,5 Ma-% Zinkchlorid, wobei diese Konzentration in der Nähe der Zusammensetzung von $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ (entspricht 65,4 Ma-%) liegt.

Haller (1941) untersuchte die Löslichkeit von Cellulose in den Salzlösungen von NaI, KI und LiI. Er konnte trotz Anwendung hoher Temperaturen (bis 110 °C) und Reaktionszeiten bis 7 Stunden keine Löslichkeit feststellen und widerlegte damit die Aussagen von Weimarn (1912).

Insgesamt muss man feststellen, dass bei diesen Arbeiten immer unterschiedliche Reaktionsbedingungen angewendet wurden und verschiedenes Cellulosematerial. Weiter werden die Wassergehalte der Salze sowie der DP der Cellulosen nicht erwähnt, so dass eine Vergleichbarkeit schwierig ist und die angeführten Löslichkeiten als Hinweise aufgefasst werden sollten.

Einen Übersichtsartikel über die Quellfähigkeit anorganischer Salzlösungen auf Baumwolle findet man bei Warwicker (1966). Er teilt die Salzlösungen in rein wässrige und in basische Salzlösungen ein. Die stärkste Quellfähigkeit auf Cellulose haben Chloride, speziell wenn das Anion größer ist als das Kation sowie Thiocyanate.

Tab. 4.5: Zusammenstellung der Wirkung ausgewählter wässriger konzentrierter Salzlösungen auf Cellulose (Baumwolle) nach Warwicker et al. (1966)

Kation/Anion	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat	Thiocyanat
Lithium	lösend/quellend	lösend	lösend/quellend	lösend	lösend/quellend
Calcium	quellend	lösend	lösend/quellend	lösend	quellend
Zink	quellend	lösend	-	-	quellend
Aluminium	quellend	lösend	-	-	quellend

Eine Zusammenfassung der referierten Arbeiten führt zu einer großen Vielfalt von Systemen, welche in der Lage sein sollen, Cellulose zu lösen.

4. Lösungen von Cellulose

Aus der Tab.4.5 wird ersichtlich, dass alle angeführten Systeme quellend oder lösend auf Cellulose wirken. Auch hier fehlen jedoch eindeutige Angaben zu den Bedingungen der Löseversuche, so dass insgesamt eine Vergleichbarkeit nicht gegeben ist.

Am intensivsten sind bezüglich der Wechselwirkung mit Cellulose die Lösungen von Zinkchlorid und Calciumthiocyanat untersucht.

Die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II nach der Behandlung mit wässriger Zinkchloridlösung wird von Centola und Pancirolli (1947) bestätigt. Weiterhin vermuten Sie die Bildung eines Cellulose- Zink- Komplexes, ohne experimentelle Beweise vorzuweisen.

Patil et al. (1962, 1965) beschreiben, dass die Behandlung von Cellulose mit 70 %iger Zinkchloridlösung bei 20 °C zu keiner Änderung der Gitterstruktur führt. Die Behandlung von Baumwolle bei erhöhter Temperatur führt zum Lösen und gleichzeitigem Abbau des Polymers. Dieser Abbau steigt mit der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur.

Modi et al. (1963) konnte diese Ergebnisse bestätigen. Er fand weiterhin, dass die Kristallinität von Cellulose nach der Behandlung mit Zinkchloridlösungen kleiner wird.

Die Bildung eines Komplexes wurde mittels ¹³C-NMR-Untersuchungen an ZnCl₂-Cellobiose Modellen von Ning et al. (1994) untersucht. Eine Verschiebung der Signale an C-1 und C-6 im Bereich von 2-4 ppm gegenüber reiner Cellobiose wird als Komplexbildung interpretiert. Die in der Arbeit dargestellten geringen Verschiebungen können nach eigenen Erfahrungen schon durch die veränderte Viskosität hervorgerufen werden.

Xu und Chen (1994) untersuchten die Filmbildung von Cellulose aus ZnCl₂- Lösungen über Zink-Cellulose Komplexe. Sie konnten dabei transparente Filme mit einer Dichte von 1.045 g/cm³ herstellen, die eine höhere Festigkeit im Vergleich zu Cellophan haben sollen.

Xu und Qin (1996) beschrieben die Lösung von Cellulose in wässrigen Zinkchloridlösungen sowie die Regeneration und Fadenbildung in Wasser/Alkohol Gemischen. Die Cellulose wird dabei zunächst in 1,5M Salzsäure hydrolisiert und anschließend in 73%iger (m/m) Zinkchlorid-lösung bei 65°C in 30 min gelöst. Die Regeneration erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird mit Ethanol ein Zink- Cellulose- Komplex gefällt mit ca. 15 % (m/m) Zink. Dann wird der Komplex mit Wasser gewaschen, wobei Cellulose II regeneriert wird. Die regenerierte Cellulose zeichnet sich durch einen verringerten DP aus, die röntgenografisch bestimmte Kristallinität beträgt 68 %.

Für die Existenz eines Zink-Cellulose-Komplexes konnten die Autoren keinen spektroskopischen Beweis vorlegen.

4. Lösungen von Cellulose

Kuga (1980) untersuchte die Löslichkeit von Cellulosen mit DP von 180 bis 1620 in geschmolzenem $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Cellulosen lösten sich bei Temperaturen von 120 -140 °C innerhalb von 40 min auf. Der DP der Proben wurde in allen Fällen verringert. Die Proben mit geringem DP zeigten eine kleine Abnahme (180 \rightarrow 170), Cellulose mit höherer Molmasse zeigte stärkeren Abbau (1620 \rightarrow 500). Die regenerierte Cellulose hatte eine geringe Kristallinität sowie eine hohe Sorptionsfähigkeit.

Systematische Untersuchungen zur Lösefähigkeit von Thiocyanatlösungen bzw. Schmelzen wurden von Lukanoff et al. (1977) durchgeführt. An Cellulosen mit unterschiedlichen DP fanden sie eine Quellung in der eutektischen Mischung von KSCN/NaSCN sowie in $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sie konnten damit die mehrfach beschriebene Löslichkeit in $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nicht bestätigen.

Celluloselösungen konnten in geschmolzenem $\text{LiSCN} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ erhalten werden. Weiterhin konnten in der eutektischen Mischung KSCN/NaSCN nach Zusatz von Dimethylsulfoxid, wässriger Formaldehydlösung oder $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Celluloselösungen hergestellt werden. In allen Fällen der Auflösung war ein deutlicher Kettenabbau festzustellen, wobei jedoch keine systematische Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Schmelze gefunden wurde.

Untersuchungen zur Auflösung von Cellulose in $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Lösungen bzw. Schmelzen wurden von Hattori et al. (1998 a) durchgeführt. In Lösungen von 55 Ma-% $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ (das entspricht $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) löst sich Cellulose mit einem DP von 968 auf. Aus Röntgenbeugungsdaten schließen sie auf eine Quellung sowie die Bildung einer Additionsverbindung zwischen dem Thiocyanat und Cellulose.

Die Kristallinität sowie die Modifikation werden beim Regenerieren durch die Art des genutzten Lösungsmittels bestimmt. Celluloseregenerate aus Aceton und Methanol führen zu amorpher Cellulose bzw. zu Cellulose I, hingegen resultiert beim Regenerieren mit Wasser Cellulose II. Die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen wässrigen Lösungen von $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ mit Cellulose wurde mittels IR- Spektroskopie durchgeführt. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich wird, bildet dabei Cellulose einen Komplex, wobei die Sauerstoffe O(6) und O(5) an das Ca^{2+} -Ion unter Sättigung der Koordinationssphäre binden (Hattori et al. 1998 b).

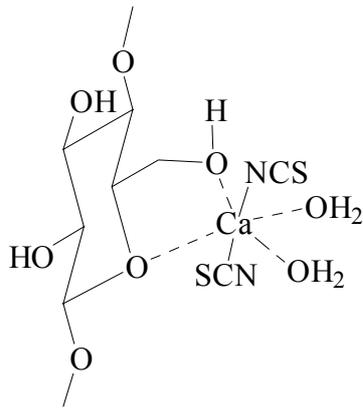


Abb.4.9: Schematische Darstellung des Thiocyanat-Wasser-Cellulose-Komplexes nach Hattori et al. (1998 b)

Cellulose kann nach Hattori et al. (1998 c) ebenfalls in 60 %igen Lösungen von NaSCN aufgelöst werden. Dabei löst sich nur regenerierte Cellulose, jedoch keine Cellulose I. Dieses Verhalten wird mit dem weiter aufgespalteten Wasserstoffbrückensystem in Cellulose II begründet. Die Löslichkeit ist dabei unabhängig von der Kristallinität und dem Polymerisationsgrad, jedoch können nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden.

Ausgehend von 2D-NMR Untersuchungen bestätigen Hattori et al. (1998 c), dass in den Lösungen von Cellulose in 55% $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ die Ca^{2+} -Ionen mit der primären Hydroxylgruppe sowie dem Ringsauerstoff koordinieren.

Aus der Untersuchung der Struktur von Cellulose in wässriger NaSCN-Lösung unter Verwendung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie schlussfolgern Hattori et al. (1998 c), dass die Wechselwirkung des Natriumions mit den Hydroxylgruppen am C(2), C(3) und C(6) erfolgt, jedoch der Ringsauerstoff nicht in die Wechselwirkung mit dem Lösemittel und Cellulose einbezogen ist.

Wässrige Lösungen von Tetraalkylammoniumsalzen können in Kombination mit dipolaren aprotischen Systemen ebenfalls als Lösungsmittel fungieren. So beschreibt Xiao (1994) die Mischung von Tetraethylammoniumchlorid mit DMSO zur Auflösung von Cellulose.

Heinze et al. (2000) beschreiben das Hydrat Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (TBAF) in Kombination mit DMSO als effektives und neues Celluloselösungsmittel. Aus ^{13}C -NMR Messungen schlussfolgern die Autoren, dass es sich bei dem Lösesystem um ein nicht-derivatisierendes Lösemittel handelt. Auch in diesem System spielt das Anion eine entscheidende Rolle für die Auflösung. Bei der Kombination des Tetrabutylammoniumkations mit Chlorid und Bromid kann keine Lösewirkung festgestellt werden.

Zusammenfassende Betrachtung

Betrachtet man die beschriebenen nichtderivatisierenden Lösemittel, so handelt es sich durchweg um stark polare Systeme, welche Cellulose lösen können. Als Lösen wird hierbei immer die Herstellung einer faserfreien Lösung beschrieben, der Lösungszustand (siehe Kapitel 4.6) von Cellulose wird größtenteils nicht mit in eine Diskussion über die Lösemittel für das Polymer einbezogen.

Oftmals reicht die Polarität des Lösemittels allein nicht aus, um das Polymer zu lösen. Durch einen Salzzusatz oder den Zusatz eines weiteren polaren Stoffes kann die Polarität weiter erhöht und eine Auflösung der Cellulose bewirkt werden.

In den betrachteten basischen Systemen ist grundsätzlich die Deprotonierung der entscheidende Schritt der Auflösung, Solvatation und Koordination sind die weiteren Schritte, um das Polymer zu lösen.

In den nichtbasischen Systemen kommt der Rolle des Anions in der komplexen Struktur des Lösemittels mehr Bedeutung zu. Das Anion muss dabei eine starke Wechselwirkung mit dem Proton der Hydroxylgruppen eingehen, um die Wasserstoffbrücke aufzuspalten. Das geht umso effektiver, je härter das Anion ist. Die Basen Chlorid (z.B. die Systeme DMAc/LiCl oder ionic liquids) und Fluorid (TBAF/DMSO) können mit der harten Säure H^+ eine starke Wechselwirkung eingehen.

In Salz-Wasser-Systemen ist diese Tendenz nicht eindeutig erkennbar. Hier erscheint die Rolle des Kations zunächst als primär bedeutsam für den Löseprozess. Neben dem Lithiumion haben vor allem Zink- und Calciumionen positiven Einfluss auf den Löseprozess. Bei den Anionen ist kein eindeutiger Trend erkennbar, wie die Lösewirkung beeinflusst wird.

Als wichtiger Unterschied zwischen den metallhaltigen Komplexverbindungen, welche als Celluloselösemittel fungieren, und den Salz- Wasser- Systemen ist der pH- Wert des Systems anzuführen. Die basischen Metallkomplexe können deshalb mit den sauren Salz-Wasser-Systemen schwer bezüglich ihrer Lösefähigkeit verglichen werden.

Hinweise auf das Vorliegen von stabilen Additionsverbindungen zwischen dem Salz und der Cellulose können aus der Literatur entnommen werden, es fehlen jedoch eindeutige spektroskopische Beweise für deren Existenz.

4.5. Der Löseprozess für Cellulose

Der Mechanismus der Celluloseauflösung wird oftmals mit der Wechselwirkung zwischen dem verwendeten Lösemittel und der Cellulose sowie den daraus resultierenden Strukturen in der Lösung gleichgesetzt. Aufgrund der Cellulosestruktur muss man die Celluloseauflösung jedoch als komplexen Prozess betrachten, in dem verschiedene Schritte nacheinander bzw. komplex miteinander verbunden ablaufen. Damit lässt sich ebenfalls das unterschiedliche Verhalten von Cellulose verschiedener Herkunft in gleichen Lösungsmitteln erklären. Die Breite der molekularen und vor allem übermolekularen sowie morphologischen Struktur macht das Einbeziehen von Transportvorgängen in die Beschreibung des Auflöseprozesses notwendig.

Nach Berger et al. (1994) kann der Löseprozess in folgende Schritte eingeteilt werden:

1. Antransport des Lösemittels- anschließende Diffusion der Lösungsmittelkomponenten über das Porensystem in die Cellulosestruktur
2. Aufspaltung zwischenfibrillärer Bindungen sowie Aufbrechen von intermolekularen Wasserstoffbrücken; Maskierung der Hydroxylgruppen, d.h. das Eingehen spezifischer Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Cellulosemolekül, welche die Rückbildung der Wasserstoffbrücken verhindert (Gruber 1974)
3. Solvation der maskierten Celluloseeinheiten
4. Abtransport der solvatisierten Struktureinheiten.

Der Ablauf der Vorgänge und ihre Geschwindigkeit hängen von verschiedenen Faktoren ab. Ein wichtiger Faktor ist die Zugänglichkeit der Cellulosestruktur.

Für den Auflösungsprozess von Cellulose in verschiedenen Lösemitteln existiert bis heute keine allgemeingültige Beschreibung und Theorie. Das liegt vor allem an der Vielzahl der Parameter, welche zur Beschreibung der Cellulosestruktur und Reaktivität notwendig sind. Das Lösen kann auch als die spezifische Reaktivität in dem entsprechenden Lösemittel angesehen werden.

Eigene Untersuchungen wurden zur Löslichkeit von Cellulosexanthogenat in Natronlauge nach der Umsetzung von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff durchgeführt (Fischer et al. 2001). Dabei zeigte sich, dass die Oberflächenwerte der Ausgangscellulose, die Porosität sowie die Größe der Kristallite für die Alkalisierung und Xanthogenierung entscheidende

4. Lösungen von Cellulose

Größen sind. Diese spiegeln sich dann beim Löseprozess des Xanthogenats in Natronlauge wieder. Als weitere wichtige Größe für den Prozess der Alkalisierung und Xanthogenierung konnte der Wert der Polarität von Cellulose ermittelt werden. Die Acidität und Basizität sowie die Polarität wurden mittels solvatochromer Sondenmoleküle an der Cellulose bestimmt (Fischer Kr. et al., 2002). Dabei konnte festgestellt werden, dass eine höhere Polarität der eingesetzten Cellulose zu einer besseren Reaktivität führt und damit auch zu einer besseren Löslichkeit des Xanthogenat.

Trotz der Komplexität des Lösens von Cellulose sind einige allgemeingültige Vorstellungen bekannt und anerkannt. Die Lösungsmittelmoleküle müssen immer über das Porensystem und über interfibrillare Hohlräume in die Cellulosestruktur eindringen. Das Auflösen durch Abtragen von Molekülen von der Oberfläche ist nicht möglich (Schleicher et al. 1988).

Das Eindringen der Lösemittelmoleküle in die Struktur führt zum Aufbrechen eines Teils der Wasserstoffbrücken. Die Spaltung intermolekularer Wasserstoffbrücken ist unbedingt für das Auflösen der Cellulose notwendig. Dabei ist nach Berger et al. (1988) und Philipp (1993) das Aufbrechen der starken intermolekularen Wasserstoffbrücke $O(6)H...O(3)H$ notwendig. Die Hydroxylgruppen werden nach dem Aufbrechen der Wasserstoffbrücke durch Lösungsmittelmoleküle maskiert (Gruber 1974). Maskierte Hydroxylgruppen werden dann solvatisiert, anschließend erfolgt ein Abtransport der solvatisierten Cellulosemoleküle bzw. von größeren Struktureinheiten.

Die Auflösung von Cellulose in dem Lösesystem DMAc/LiCl wurde u.a. von Nagler (1994) untersucht. Die Schritte des Löseprozesses wurden aus morphologischer Sicht unter Anwendung der Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie betrachtet.

Das Eindringen des Lösemittels erfolgt über das Porensystem und die Hohlräume. Nagler (1994) konnte nachweisen, dass im Lösemittel DMAc/LiCl keine Quellung erfolgt. Deshalb ist in diesem Lösemittel die Voraktivierung der Cellulose eine wichtige Bedingung.

Weiterhin konnte durch die Untersuchungen festgestellt werden, dass beim Lösevorgang zunächst kurze Kristallite aufgelöst werden und der Löseprozess über einen amorphen Zustand von Cellulose geht.

4.6. Der Lösungszustand von Cellulose

Von grundlegendem Interesse ist der Lösungszustand von Cellulose im jeweiligen Lösungsmittel, da dieser wichtige Eigenschaften bei der Weiterverarbeitung der Cellulose bestimmt. Der Begriff „Lösungszustand“ resultiert aus der Tatsache, dass durch die Molmassenverteilung eines Polymers bedingt, keine einheitlichen Teilchen in der Lösung vorliegen, d.h. verschieden große Teilchen bestimmen den Zustand in einer Polymerlösung.

Burchard (1997) fasst die möglichen Zustände in konzentrierten und verdünnten Polymerlösungen zusammen (Abb.4.10).

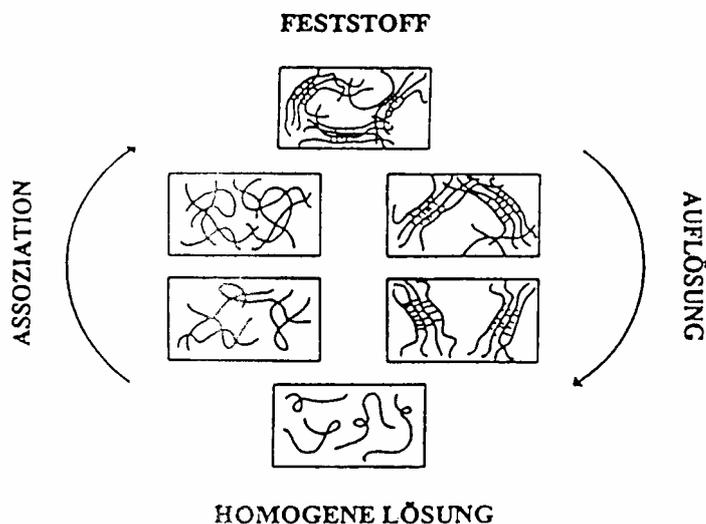


Abb. 4.10: Schema der Lösungszustände für Polymere (aus Burchard, 1997)

Die Auflösung des festen Polymers führt im Idealfall zum Vorliegen einzelner Polymerketten, die keine Wechselwirkung miteinander eingehen. Dieser Fall ist in stark verdünnten Polymerlösungen anzutreffen. Bei steigender Polymerkonzentration kommt es bei der sogenannten Überlappungskonzentration zum Verhaken der Ketten und es bilden sich Assoziate. Diese Assoziate können verschiedene Formen und Größen haben und bilden dann ein Netzwerk aus.

Die inzwischen große Anzahl von Lösemittel für Cellulose wird oftmals nur vom visuellen Standpunkt beurteilt. In den meisten Lösemitteln bleibt das Lösen auf einer kolloidalen Stufe

4. Lösungen von Cellulose

stehen. Das heißt, die Lösungen erreichen nicht den Zustand der molekularen Dispergierung der Cellulose und enthalten damit übermolekulare Cellulosestrukturen.

Arbeiten von Saalwächter et al. (2000) zeigen, dass Cellulose in den wässrigen Metallkomplexen Ni-tren, Cd-tren und Cuoxam molekulardispers gelöst werden kann.

Den Lösungszustand von Cellulose in NMMNO·MH untersuchten Röder und Morgenstern (1999) mittels statischer Lichtstreuung. Die Untersuchungen belegen, dass Cellulose in diesem Lösungsmittel bereits in verdünnten Lösungen aggregiert vorliegt, d.h. es kann eine große Anzahl von Celluloseketten nebeneinander nachgewiesen werden. Die Analyse der Formfaktorfunktion zeigt, dass die Partikelform zwischen einer harten Kugel und einem globulären Partikel auf der einen Seite und der homogen verzweigten Kette auf der anderen Seite liegt. Der Trägheitsradius dieser übermolekularen Strukturen liegt zwischen 188 nm und 204 nm. Durch eine Aktivierung mit Ammoniak oder Natronlauge kann die Aggregation der Cellulose in diesem Lösemittel gesenkt werden.

Morgenstern (1999) untersuchte den Lösungszustand von Cellulose in dem System DMAc/LiCl. Bei Verwendung von Cellulosekonzentrationen kleiner 1 Ma-% und 9%igen LiCl Lösungen konnten molekulardisperse Lösungen hergestellt werden. Wird der Anteil an LiCl in der Lösung gesenkt, können nicht alle nativen Strukturen zerstört werden und in der Lösung liegen Aggregate vor. Das ist auch der Fall, wenn konzentrierte Celluloselösungen vorliegen.

4.7. Reaktionsmedien für Cellulose

Der Begriff Reaktionsmedien für Cellulose umfasst alle Medien, in denen das natürliche Makromolekül chemisch, strukturell und morphologisch verändert werden kann. Als wichtigste Formen der Veränderung wären dabei

- das Lösen und die Verarbeitung zu Fasern, Folien, Filamenten, Perlcellulose u.ä.,
 - die Derivatisierung,
 - sowie die Blendbildung
- zu nennen.

4. Lösungen von Cellulose

So sind für die Herstellung von Cellulosefasern kommerziell das Viskoseverfahren, das Lyocellverfahren und das Kupferseideverfahren in Anwendung (Berger 1994). Die Suche nach alternativen Verfahren und damit nach neuen Medien zum Lösen von Cellulose ist nach wie vor Gegenstand der Forschung.

MacDonald (1977) wertet alternative Verfahren zum Verspinnen von Cellulose unter Verwendung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefeldioxid und Ammoniak sowie Zinkchlorid-Lösungen. Probleme treten in diesen Systemen vor allem bei der Entfernung des Lösemittels von der Faser auf. Er gibt die Bedingungen für ein Verspinnen von Cellulose aus wässrigen Calciumthiocyanatlösungen an, die angegebenen Werte für die Festigkeiten der Fasern erreichen nicht die Qualitäten von Viskosefasern.

Berger (1994) wertet die Möglichkeiten und Grenzen alternativer Methoden der Celluloselösung und Verformung. Ausgehend vom Viskoseprozess vergleicht er u.a. die Verfahren unter Verwendung der Lösemittel

- NMMNO·MH
- DMAc/LiCl
- Cellulosecarbammat
- ZnCl₂/H₂O.

Als Nachteile beim Einsatz des Salz/Wasser Systems zur Auflösung und Regenerierung gibt Berger die Rückgewinnung des Salzes sowie die Restanteile von Zink an der Faser in Höhe von 0,4 Ma-% an.

Basierend auf der Lösereaktion von Cellulose in Salz-Wasser-Systemen konnte bisher kein Verfahren industriell eingeführt und etabliert werden. Alle Untersuchungen sind dabei auf die bekannten Lösesysteme Ca(SCN)₂/H₂O und ZnCl₂/H₂O beschränkt.

Aktuelle Arbeiten bei der Suche nach neue Reaktionsmedien zur Verformung konzentrieren sich auf das Cellulosecarbammatverfahren (Gensrich et al. 2002).

Hydrazin in Kombination mit Thiocyanaten wird ebenfalls ein großes Potential zur Auflösung und anschließenden Verformung von Cellulose zugeschrieben (Hattori et al., 2002).

4. Lösungen von Cellulose

Die Medien zur Derivatisierung von Cellulose können prinzipiell in homogene und heterogene Systeme eingeteilt werden. Umsetzungen im homogenen System gehen von einer im Reaktionssystem gelösten Cellulose aus. In heterogenen Medien erfolgt die Umsetzung in einer Suspension, d.h. die Cellulose ist nicht gelöst. In Abb. 4.11 sind schematisch die Zugänglichkeiten des Cellulosemoleküls in diesen unterschiedlichen Medien dargestellt.

Ausgehend von den verschiedenen Zugänglichkeiten resultieren unterschiedliche Substitutionsgrade und Verteilungen der Substituenten an den drei Hydroxylgruppen.

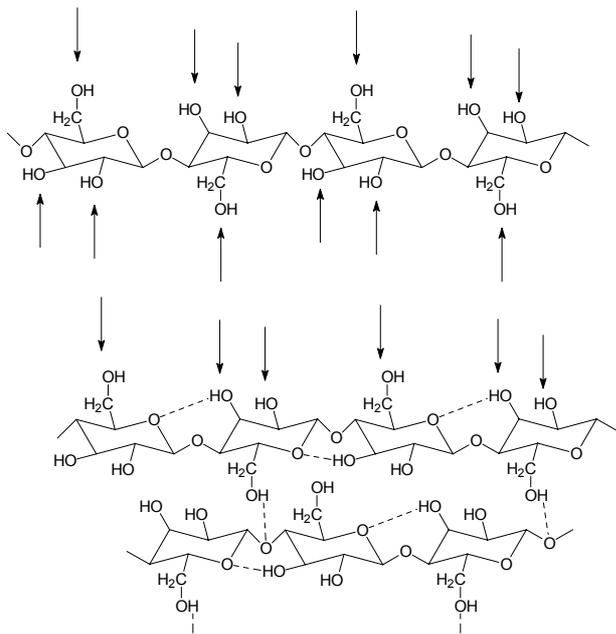


Abb.4.11: Schematische Darstellung der Zugänglichkeiten von Cellulose bei der Derivatisierung in homogenen (oben) und heterogenen (unten) Medien

Am Beispiel der Darstellung von Carboxymethylcellulose (CMC) und Celluloseacetat (CA) soll der Einfluss des Reaktionsmediums auf die Eigenschaften erläutert werden.

Die Darstellung von CMC erfolgt durch die Reaktion von Alkalicellulose mit Chloressigsäure unter Verwendung des Reaktionsmediums Alkohol/Wasser, wobei Substitutionsgrade (DS) von 0,4-1,4 erhalten werden. Dabei ist es vor allem wichtig, wasserlösliche Produkte schon bei niedrigem DS zu erhalten. Die Reaktion erfolgt heterogen, die Zugänglichkeiten an der Polymerkette führen zur bevorzugten Substitution an den C-2 und C-3 Positionen.

Eine Änderung des Reaktionsmediums bei der Veretherung führt zur Änderung in der Verteilung der eingeführten Gruppen. So beschreiben Heinze et al. (1999) die Darstellung von CMC in $\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2$. In diesem Lösungsmittel erfolgt die Substitution mit einer

4. Lösungen von Cellulose

statistischen Verteilung entlang der Kette und einer Bevorzugung der Positionen C-6 vor C-2 und C-3.

Die Darstellung von CMC wurde auch in anderen Lösemitteln für Cellulose durchgeführt. So beschreibt Dawsey (1992) die Umsetzung in DMAc/LiCl und Nicholson et al. (1976) in Mischungen von NMMNO·MH mit DMSO. Deutliche Vorteile bei den Eigenschaften (DS, Löslichkeit) können aus der Umsetzung in diesen homogenen Systemen nicht erreicht werden.

Mit dem Synthesekonzept der induzierten Phasenseparation gelingt Heinze et al. (1995) die Darstellung von CMC, die eine nichtstatistische Verteilung entlang der Polymerkette enthält. Hierbei wird durch die Zugabe der festen Base NaOH eine Gelbildung in DMAc/LiCl erreicht, die eine Phasenseparation zur Folge hat. Die Cellulosemoleküle werden an den Gelen fixiert, die veränderte Zugänglichkeit der Kette führt dann zu einem blockartigen Substitutionsmuster.

Das blockartige Substitutionsmuster führt zu einer Überstruktur in der Lösung, die von Liebert und Heinze (2001) mittels AFM Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Eine Übersicht sowie eine Wertung zu wichtigen Darstellungsmethoden sowie analytischen Verfahren zur Bestimmung des Substitutionsmusters und der Verteilung von CMC findet sich bei Heinze (1997).

Erstmals wird von Heinze et al. (1999) die Derivatisierung unter Nutzung der anorganischen Salzhydratschmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Am Beispiel der Carboxymethylierung wurde gezeigt, dass das Medium Salzhydratschmelze prinzipiell als Medium zur chemischen Veränderung des Polymers geeignet ist.

Der technische Prozess zur Acylierung der Cellulose startet heterogen und endet homogen, da die gebildeten Produkte löslich sind. Die Synthese erfolgt unter Verwendung der Acylierungsreagenzien Acetanhydrid im Reaktionsmedium Essigsäure unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator. Dabei wird die Cellulose in einem Abschälmechanismus an der Faser von außen nach innen acyliert, wobei zuerst die amorphen Bereiche umgesetzt werden (Glegg, 1968; Manning und Fuller, 1969). Bei der Darstellung von Celluloseacetat verläuft die Reaktion immer bis zum Triacetat. Um die applikativ interessanten niedrig substituierten sowie acetonlöslichen Celluloseacetate zu erhalten, muss partiell deacyliert werden.

Eine Kontrolle des Substitutionsgrades bei gleichmäßiger Verteilung entlang der Kette erreicht man bei der Herstellung von Celluloseacetaten durch die Variation des Reaktions-

4. Lösungen von Cellulose

mediums. Dabei werden die Lösemittelsysteme Dimethylacetamid/LiCl und N-Methylpyrrolidon/LiCl verwendet und die Derivatisierung unter homogenen Bedingungen durchgeführt (Diamantoglou und Kundinger 1995, McCormick und Callais 1987). Heinze et al. (2000) beschreiben erstmals die homogene Acylierung von Cellulose in einem partiell wässrigen System. In dem neuen Lösesystem Dimethylsulfoxid/ Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat kann der DS des Celluloseacetates eingestellt werden, es erfolgt eine bevorzugte Substitution an der C-6 Position.

Aus den dargestellten Verfahren wird klar ersichtlich, welche Rolle das Reaktionsmedium bei der Umsetzung der Cellulose und chemischen Veränderung spielt. Wichtig bei allen angewendeten Reaktionsmedien ist die Kenntnis der Art der Wechselwirkungen zwischen Cellulose und dem gewählten Medium, des Lösungszustandes sowie die Art der strukturellen Veränderung beim Entfernen des Lösemittels. Dabei spielen bisher Salz-Wasser-Systeme trotz ihrer vielfältigen Variationsmöglichkeiten keine Rolle. Zu Derivatisierungsreaktionen von Cellulose in Salzhydratschmelzen existieren bisher keine systematischen Untersuchungen.

4.8. Literatur

- Andress, R.K., (1928), Z. phys. Chemie, 136, 279
Andress, R.K., Reinhardt, L., (1930), Z. phys. Chemie, 151, 425
Bain, A.D., Eaton, D.R., Hux, R.A., Tong, J.P., (1980) Carbohydr.Res. 84,1
Berger, W., Kabrelian, V., Keck, M., Kressler, J., Herzog, K., Scheller, D., Mun Sang, U., Philipp, B., (1990) Acta Polym., 41, 25
Berger, W. (1994) Lenzinger Berichte, 9, 11
Berger, W. Morgenstern, B., Nagler, H., Prettin, S, Thümmler, F., Unger, E.-W., (1994) Bericht zum BMFT- Forschungsvorhaben (FKZ 0319574D),
Berger, W., Keck, M., Philipp, B., (1988) Cell.Chem.Tech., 22, 287
Berger, W., Philipp, B., Schleicher, H., Keck, M., (1985) Lenzinger Berichte, 59, 88
Bergner, Ch, Philipp, B., (1986) Cell. Chem. Technol., 20, 591
Burchard, W., Habermann, N., Klüfers, P., Seger, B., Wilhelm, U., (1994) Angewandte Chemie, 106 (8) 936
Burchard, W., (1997), Workshop zum Schwerpunktprogramm der DFG „ Cellulose und Cellulosederivate-molekulares und makromolekulares Strukturdesign“, Breisach, Tagungsband
Burger, J., Kettenbach, G., Klüfers, P., (1995) Macromol. Symp., 99, 113
Centola G., Pancirolli, F., (1947) Industria Garta, 1, 87
Dawsey, T.R., (1992), Polymer Fiber Sci. Res. Adv., Herausgeber: Forners, R.E., Gilbert, R.D, VCH New York, S. 157
Diamantoglou, M., Kundinger, E.F., (1995) Derivatization of cellulose in homogeneous reaction, in Cellulose and Cellulose Derivates- Physico-chemical aspects and its industrial application, Woodhead Publishing Ltd., New York, 1995
El-Karfrawy, A., (1982) J. Appl. Polym. Sci., 27, 2435

- Fischer, Kr., Spange, S., Fischer, S., Bellmann, C., Adams, J., (2002) *Cellulose*, 9, 31
- Fischer, S., Brendler, E., Leipner, H., Fischer, K., Spange, S., Fischer, Kr., Schenzel K., Schmidt, I., Voigt, W., (2001), *Das Papier*, 4, 61
- Fuchs, R., Habermann, N., Klüfers, P., (1993) *Angewandte Chemie*, 105, 895
- Gensrich, J., Fink, H.-P., Kunze, J., Schaaf, E., Hermanutz, F., (2002) Preprint, *Cellulose-Chemiker Rundtisch Baden-Baden 2002*,
- Glegg, R.E., (1968) *J. Polym.Sci.*, 6, 745
- Gruber, E., (1974) *Das Papier*, 28, 518
- Haller, H., (1941) *Klepzig's Textil-Zeitschrift*, 22, 645
- Hanemann, O., Ballauff, M., (1997) *Macromolecules*, 30, 763
- Hattori, M., Cuculo, J., Hudson, S., (2002) *J. Polymer Sci.*, 40, 601
- Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., (1998 a) *Polymer Journal*, 30, 37
- Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., (1998 b) *Polymer Journal*, 30, 43
- Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., (1998 c) *Polymer Journal*, 30, 49
- Heinze, T., Erler, U., Heinze, U., Camacho, J., Gummt, W.U., Klemm, D., (1995) *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 1937
- Heinze, T., (1997) *Habilitationsschrift*, Friedrich- Schiller Universität Jena
- Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Kull, A.H., Klohr, E.A., Koch, W., (2000) *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 627
- Heinze, T., Liebert, T., Klüfers, P., Meister, F., (1999) *Cellulose*, 6, 153
- Herzog, R. O., Beck, F., (1920) *Zeitschrift f. Physiologische Chemie* 111, 287
- Hudson, S. M., Cucula, J. A., (1980) *J. Polymer Sci.*, 18, 3469
- James, D.W., Mayers, R.E, (1984) *J. Phys. Chemie*, 88, 637
- Jayme, G., (1961) *Tappi*, 44, 299
- Jayme, G., Neuschäfer, K., (1955) *Das Papier*, 9, 563
- Johnson, D.C., (1985) in: *Cellulose Chemistry and it Applications*, Nevell, T.P., Zeronian, S.H. (Eds.) Ellis Horwood Ltd. Chichester, 181-201
- Katz, J. R., Derksen, J. C., (1930) *Rec. Trav. Chim.*, 50, 149
- Kettenbach, G., Klüfers, P., Mayer, P., (1997) *Macromol. Symp*, 120, 291
- Klaassen, M., Klüfers, P., (1993) *Z. Anorg. Allg. Chemie*, 619, 661
- Knecht, E., (1904) *Ber.dt. chem. Ges.*, 37, 549
- Kuga, S., (1980) *J. of Colloid und Interface Sci.* 77 413
- Letters, K. (1932) *Kolloidzeitschrift* 58 229
- Liebert, T.F., Heinze, T., (2001), *Biomacromolecules*, 2, 1124
- Loth, F., (1974) *Dissertation A*, Teltow
- Lukanoff, B., Schleicher, H., Philipp, B., (1983) *Cell.Chem.Techn.*, 17, 593
- MacDonald, D.M., (1977) *ACS Symposium Series*, 58, 25
- Manning, J.H., Fuller, I.H., (1969), *Tappi*, 52, 612
- McCormick, C.L., Callais, P.A., (1987) *Polymer*, 28, 2317
- McCormick, C.L., Callais, P.A., Hutchinson, B.H., Jr., (1985) *Macromolecules*, 18, 2394
- McCormick, C.L., Lichatowich, D.K., (1979) *J. Polymer Sci.*, 17, 479
- Modi, J. R., Trivedi, S. S., Metha, P. C., (1963) *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 15
- Morgenstern, B., (1999) *Habilitationsschrift*, TU Dresden
- Morgenstern, B., Kammer, H.W., (1996) *Trends Polym. Sci.*, 4, 87
- Morgenstern, B., Kramer, H.W., Berger, W., Skrabal, P., (1992) *Acta Polym*, 4356, 57
- Nagler, G., (1994) *Dissertation A*, TU Dresden
- Nakao, S., (1971) *To Kogyo*, 4, 128
- Nehls, I., Wagenknecht, W., Philipp, B., Stscherbina, D., (1994), *Prog. Polym. Sci.*, 19, 29
- Nicholson, M.D., Johnson, D.C., Haigh, F.C., (1976), *Appl. Polymer Symp.*, 28, 931
- Ning, J.C., Xu, Q., Chen, C.S., Song, C.S., Chen, L.F., (1994) *App. Biochemistry and Biotechnol.*, 45, 521

4. Lösungen von Cellulose

- Patil, N. B., Dweltz, N.E., Radhakrishhan, T., (1965) Text. Res. J., 35, 517
Patil, N. B., Dweltz, N.E., Radhakrishhan, T., (1962) Text. Res. J., 32, 460
Philipp, B., (1993) J. Macromol. Sci., A30, 703
Philipp, B., Dan, D.C., Fink, H.P., Kasulke, U., Loth, F., (1981) Plaste Kautsch., 28, 481
Philipp, B., Schleicher, H., Wagenknecht, W., (1977), Chem. Technol., 702
Röder T, Morgenstern B (1999) Polymer 40:4143
Saalwächter, K., Burchard, W., Klüfers, P., Kettenbach, G., Mayer, P., Klemm, D.,
Durgarmma, S., (2000) Macromolecules, 33, 4094
Schleicher, H., Philipp, B., Kabrelian, V., (1988) Das Papier, 42, 653
Schweizer, E., (1857) J. Prakt. Chemie 72 109
Seddon K.R., (1997) J. Chem. Tech. Biotechnol., 68, 351
Segal, L., (1971) in High Polymers, Teil 4, Wiley Interscience, New York
Swatloski, R.P., Spear, S. K., Holbrey, J.D., Rogers, R.D., (2002) J. Am. Chem. Soc., 124,
4974
Traube, W., (1911) Chem. Ber. 44, 3319
Turbak, A. F., (1984) Tappi, 67, 94
Turbak, A.F., Hammer, R.B., Daviies, R.E., Hergert, H.L., (1980) CHEMTECH 10, 51.
Warwicker, J. O., Jeffries, R., Colbran, R. I., Robinson, R. N., (1966) Shirley Institute
Pamphlet No. 93, Manchester
Wasserscheid, P., Keim, W., (2000) Angew. Chemie 112, 3926
Weimarn, P. P., DRP 275882
Weimarn, P. P., (1912) Kolloidzeitschrift, 11, 41
Welton T., (1999) Chem. Rev., 99, 2071;
Xiao, C., (1994) Fangzhi Xuebao, 15,120
Xu, Q, Chen, L.F. (1994) Biomass and Bioenergy, 6, 415
Xu, Q., Chen, L.F. (1996) Textile Techn. International, 40, 19

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

5.1. Untersuchte Salzschnmelzensysteme

Bei der Betrachtung des Lösevermögens anorganischer Salzschnmelzen wurden bekannte eutektische Mischungen wasserfreier Salze sowie Salzhydratschnmelzen bezüglich der Wechselwirkung mit Cellulose untersucht. Bei der Auswahl der Schnmelzen wurden solche Systeme gewählt, bei denen der Schnmelzpunkt unter 160 °C liegt und die eine homogene Schnmelze liefern. Des Weiteren wurden Kombinationen verschiedener Salze hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Cellulose getestet.

Wasserfreie Salzschnmelzen

Ausgehend von den Erfahrungen zur Löslichkeit von synthetischen Polymeren in wasserfreien eutektischen Salzmischungen (Kap.2.2.) wurden erste orientierende Untersuchungen zur Lösefähigkeit nativer Cellulose (DP=756) durchgeführt (Tab.5.1).

Tab. 5.1: Löseversuche von Cellulose in wasserfreien, eutektisch schnmelzenden Salzen

Salze - Zusammensetzung	Fp/ °C	Temperatur Löseversuch/ °C	Beobachtung
LiNO ₃ -KNO ₃ (44-56 Mol-%)	125	135	Zersetzung
LiNO ₃ -Mg(NO ₃) ₂ -KNO ₃ (58-14-28 Ma-%)	110	120	Zersetzung
NaSCN-KSCN (26,3-73,7 Mol-%)	129	140	Quellung
AlCl ₃ -NaCl (64-36 Ma-%)	115	145	Zersetzung

Im Ergebnis der Testung von wasserfreien Salzschnmelzen konnte festgestellt werden, dass keine Auflösung von Cellulose erfolgt. Nur in Thiocyanatschnmelzen konnte ein leichtes Quellen von Cellulose beobachtet werden, in allen anderen Schnmelzen wurde eine starke Braunfärbung festgestellt, was auf eine Zersetzung deutet. Weitere Versuche wurden deshalb in wasserfreien Schnmelzen nicht durchgeführt.

Salzhydratschnmelzen

Im Rahmen der Untersuchungen zum Verhalten von Cellulose in Salzhydratschnmelzen wurde eine Vielzahl verschiedener Hydratschnmelzen und deren Mischungen bezüglich ihrer Wechselwirkung mit Cellulose untersucht. Dabei ist die

- Zusammensetzung der einzelnen Schnmelzen (Kation mit verschiedenen Anionen),

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

- der Wassergehalt in der Schmelze,
- sowie die Kombination mehrerer Hydrate

variiert und das Verhalten von Cellulose beurteilt worden.

Als Cellulosematerial kam ein dissolving pulp (Rosenthal, BRD) zum Einsatz, bei dem durch Elektronenbestrahlung (Fischer K. et al., 1987; Fischer K. et al., 1994) eine Veränderung des Polymerisationsgrades erfolgte. Weiterhin ist in ausgewählten Schmelzen eine hochmolekulare, hochkristalline Bakteriencellulose aus dem Forschungszentrum für Medizintechnik und Biotechnologie e.V. Bad Langensalza (BRD) verwendet worden.

Als erstes Ergebnis aller durchgeführten Versuche wurden die untersuchten Salzhydratschmelzen in vier Gruppen eingeteilt. Dabei kann die Wechselwirkung zwischen Cellulose und Salzschnmelze zu einer

- Verteilung,
- Zersetzung,
- Quellung
- oder zur Lösung

der Cellulose führen (Fischer S. et al., 1998).

Die Beurteilung und Einteilung der einzelnen Schmelzen in diese Gruppen erfolgte zunächst nach visuellen Aspekten, die notwendige strukturelle Charakterisierung des Lösungszustandes sowie der Wechselwirkungen ist Gegenstand der Kapitel 6 und 7.

Bei einer Verteilung von Cellulose beobachtet man eine Separierung von Faseragglomeraten. Die Zersetzung von Cellulose in einer Salzschnmelze ist sowohl durch eine charakteristische braune Färbung gekennzeichnet als auch durch einen typischen Geruch. Bei der Quellung erfolgen eine starke Volumenzunahme der Cellulose sowie die Separierung der Faserbündel in einzelne kleine Faserbruchstücke.

Bei der Lösung von Cellulose kommt es zur Bildung einer faserfreien und völlig transparenten Salzhydratschmelze nach dem Löseprozess. Die verwendeten Begriffe Celluloselösung oder Löslichkeit bzw. Lösbarkeit in einer Salzschnmelze sind nicht im streng thermodynamischen Sinn zu betrachten, da keine Löslichkeitskonstante oder Sättigungskonzentration angegeben werden kann. Der Begriff Lösung von Cellulose in

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Salzschmelzen bezieht sich nur auf die Bildung der faserfreien, transparenten Schmelze. Die Konzentration der Lösung wird in Ma-% Cellulose in der Schmelze angegeben.

In Tab. 5.2 sind ausgewählte untersuchte Salzhydratschmelzen unter Berücksichtigung der diskutierten Gruppen zusammengestellt.

Tab. 5.2: Zuordnung ausgewählter Salzhydratschmelzen bezüglich der Wechselwirkung mit Cellulose

Reaktion von Cellulose in der Schmelze	Schmelze/ Schmelzmischung
Verteilung	Li(CH ₃ COO)·2H ₂ O; Na(CH ₃ COO)·3H ₂ O
Zersetzung	Mg(ClO ₄) ₂ ·1-6H ₂ O; Zn(ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O; Ca(ClO ₄) ₂ ·x H ₂ O MgCl ₂ ·6H ₂ O x MgCl ₂ ·6H ₂ O/ZnCl ₂ (x=13,3Mol%) Mg(NO ₃) ₂ ·6-xH ₂ O (x=1,13)
Quellung	NaClO ₄ /H ₂ O LiCl/2-5 H ₂ O; LiBr/H ₂ O; KI/H ₂ O Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, LiNO ₃ ·3H ₂ O Na ₂ S·9 H ₂ O
Lösung	LiClO ₄ ·3H ₂ O, Mischungen von LiClO ₄ ·3H ₂ O mit Mg(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O, NaClO ₄ und MgCl ₂ ·6H ₂ O Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O, FeCl ₃ ·6H ₂ O LiCl/ZnCl ₂ /H ₂ O NaSCN/KSCN/LiSCN·2H ₂ O

Aus der Auswahl von Schmelzsystemen ist zu erkennen, dass die Schmelzen mit den Anionen Perchlorat, Chlorid, Nitrat und Thiocyanat die wichtigsten Vertreter der quellenden und lösenden Schmelzen darstellen. Überraschend ist, dass Salz-Wasser-Systeme, welche in der Literatur als Lösemittel für Cellulose beschrieben wurden, nach unseren Untersuchungen lediglich eine quellende Wirkung haben. So werden die Systeme LiBr/H₂O; KI/H₂O und die Hydratschmelze LiNO₃·3H₂O von Warwicker et al. (1966) als Lösemittel für Cellulose diskutiert.

Die beschriebene Lösewirkung von ZnCl₂+4H₂O (Letters, 1931), LiSCN·2H₂O (Lukanoff et al., 1977) und Ca(SCN)₂·4H₂O (Hattori et al., 1998) konnten durch eigene Untersuchungen bestätigt werden.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Im Folgenden werden neue Quellungs- und Lösungsmittel für Cellulose vorgestellt, die im Rahmen der eigenen Untersuchungen gefunden wurden.

5.2. Neue Löse- und Quellungsmittel für Cellulose

5.2.1. Perchlorate

- Das System $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Das Hydrat Lithiumperchlorat Trihydrat ($\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) wurde als neues Lösemittel für Cellulose im Rahmen der Untersuchungen gefunden (Fischer S. et al. 1999).

Das eingesetzte Salz ($F_p=94,7\text{ }^\circ\text{C}$) hat einen Wassergehalt von 2,94 mol pro Mol Salz.

In Abhängigkeit von der Lösezeit, der Temperatur sowie dem verwendeten Cellulosematerial

Tab. 5.3: Löseversuche von Cellulose in $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1) DP aus Molmassenverteilung ermittelt, 2) elektronenbestrahlt 3) in $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ abgebaute Cellulose

Cellulose/ DP ¹⁾	Konzentration / Ma-%	Temperatur / °C	Zeit /min	Beobachtung
Dissolving pulp 1511	3	110	120	Lösung
Dissolving pulp, e-beam ²⁾ 756	3	100	60	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 756	3	110	30	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 397	4	100	90	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 397	5	110	45	Lösung
Bakteriencellulose	0.1	110	60	Quellung
Dissolving pulp, abgebaut ³⁾	10	110	120	Lösung

können in der Lithiumperchlorathydratschmelze Cellulosekonzentrationen bis 10 Ma-% eingestellt werden.

Das Auflösen des größten Anteils der Cellulose (ca. 70-80 % der Gesamtmenge an zugesetzter Cellulose) verläuft schnell innerhalb der ersten 20 bis 30 min des Versuches. Die restliche Zeit wird zum Lösen noch vorhandener Faseranteile und Zusammenlagerungen benötigt.

Eine Reduzierung des DP der Cellulose ermöglicht die Erhöhung der Cellulosekonzentration. Eine Erhöhung der Lösetemperatur bewirkt eine schnellere Auflösung der Cellulose (Tab.5.3).

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Die Auflösung der Cellulose ist mit einer Erhöhung der Viskosität der Schmelze verbunden, wobei Cellulose mit einem hohen DP zu einem vergleichsweise stärkeren Anstieg der Viskosität führt. Die Viskosität der Schmelze nach Cellulosezugabe ist auch der beschränkende Faktor zur weiteren Erhöhung der Cellulosekonzentration unter den gewählten Bedingungen im Laborrührer (siehe Kap. 10). Eine Erhöhung dieser Konzentration sollte ohne weiteres bei Anwendung entsprechender Scheerkräfte möglich sein.

Die Auflösung von hochkristalliner Bakteriencellulose gelang in der Lithiumperchloratschmelze nicht reproduzierbar, auf das Löseverhalten der Bakteriencellulose wird in Kapitel 5.3 gesondert eingegangen.

Der Einfluss des Wassergehaltes auf die Lösekraft von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist signifikant. Bei Einstellung der Stöchiometrie $\text{LiClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ verliert die Schmelze ihre Lösefähigkeit für Cellulose. Wird das Wasser aus einer Schmelze der Zusammensetzung $\text{LiClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von Cellulose bis zum Trihydrat verdampft, löst sich die Cellulose auf.

- Das System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In diesem System ist das Kupferperchlorat Hexahydrat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ein hocheffizientes Lösemedium für Cellulose (Fischer S., 2003). Der kongruente Schmelzpunkt des Salzes wurde mittels DSC-Messung mit $F_p = 81,7 \text{ °C}$ bestimmt. Die Löseexperimente wurden bei 85 °C durchgeführt (Tab. 5.4)

Tab. 5.4: Löseversuche von Cellulose in $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1) DP aus Molmassenverteilung ermittelt, 2) elektronenbestrahlt

Cellulose/ DP ¹⁾	Konzentration / Ma-%	Temperatur / °C	Zeit /min	Beobachtung
Dissolving pulp, e-beam ²⁾ 756	3,5	85	20	Lösung
Bakteriencellulose	2	85	60	Lösung

Die starke Lösekraft des $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spiegelt sich in den erreichten Konzentrationen bei kurzen Lösezeiten wieder. In nur 20 min kann eine 3,5 Ma-%-ige Lösung einer Cellulose mit DP=756 hergestellt werden. Auch die hochkristalline Bakteriencellulose, für welche nur eine sehr eingeschränkte Anzahl an Lösemitteln existiert, kann durch dieses Hydrat sehr schnell aufgelöst werden.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Im Gegensatz zu bekannten Lösemitteln, wie Cuoxam oder Cuen, welche durch Zusatz von Ammoniak bzw. Ethylendiamin ihre Lösewirksamkeit erreichen, kann man Kupferperchlorat Hexahydrat als erstes rein wässriges kupferhaltiges Celluloselösemittel für Cellulose bezeichnen (Fischer S. 2003).

- Mischungen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ und NaClO_4

Klare transparente Schmelzen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kann man bei Zugabe von maximal 25 % $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhalten. In dieser Mischung ist Cellulose bis zu 5 Ma-% löslich.

Bei Zugabe von bis zu 30 % $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden klare Schmelzen erhalten. Nach der Zugabe des Polymers bei dieser Zusammensetzung der Schmelze konnte ein Quellen der Cellulose beobachtet werden.

In Mischungen, in denen lediglich 8 % NaClO_4 enthalten war, wurde ein Auflösen von Cellulose beobachtet.

Die Löslichkeit der Cellulose in Perchloraten ist zunächst überraschend. Gängige Konzepte gehen von einer Lösewirkung wässriger Salz-Wasser-Systeme immer dann aus, wenn weiche, polarisierbare Anionen (z.B. Thiocyanat) vorhanden sind oder Wasserbrückenbindungsfähigkeit vorliegt. Eine Einordnung und Bewertung der Rolle des Perchloratanions beim Lösen erfolgt in Kap. 5.4.

Die Hydratschmelzen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stellen zwei hocheffiziente, neue Celluloselösemittel dar, die in der Lage sind, ohne aufwendige Aktivierungsstufen hochmolekulare Cellulose zu lösen. Damit sind neue Applikationsmöglichkeiten in der präparativen und analytischen Cellulosechemie gegeben.

5.2.2. Thiocyanate

Die Lösewirkung von $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lukanoff et al. 1983) und $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hattori et al. 1998) ist beschrieben. Ferner wurde eine eutektisch schmelzende, wasserfreie Mischung aus NaSCN und KSCN als Quellmittel für Cellulose diskutiert (Lukanoff et al. 1983).

Durch die Kombination der eutektischen Mischung von NaSCN - KSCN (26,3-73,7 Mol-%) mit $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann sowohl die Schmelztemperatur als auch die Viskosität der wasserfreien Mischung herabgesetzt werden.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Die Zugabe von 50 Ma-% $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($F_p=48,7\text{ }^\circ\text{C}$) zu NaSCN-KSCN ($F_p=131,3\text{ }^\circ\text{C}$) erniedrigt den Schmelzpunkt auf $F_p=90,5\text{ }^\circ\text{C}$. Obwohl nun Löseexperimente bei ca. $95\text{ }^\circ\text{C}$ möglich waren, wurden alle Versuche in den Thiocyanatschmelzen bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, da bei Thiocyanatschmelzen ein besonders starker Viskositätsanstieg nach Cellulosezugabe zu verzeichnen war.

Tab. 5.5: Löseversuche von Cellulose in $\text{NaSCN/KSCN}+n\text{ LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei $140\text{ }^\circ\text{C}$

1) elektronenbestrahlt, 2) bei Verwendung eines KGB-Rührers

Cellulose/ DP	Anteil $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /Ma-%	Cellulose- Konzentration /Ma-%	Zeit /min	Beobachtung
Dissolving pulp, e-beam ¹⁾ 756	10	1	15	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 756	20	2	60	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 756	50	3	60	Lösung
Dissolving pulp, e-beam 756	50	5	60	Lösung ²⁾

Bereits nach Zusatz von 10 % $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zur eutektischen Mischung kann eine Löslichkeit der Cellulose nach 15 min erreicht werden. Mit steigendem Anteil an $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Schmelze kann auch die Cellulosekonzentration erhöht werden, bei Verwendung eines KGB-Rührers sind 5 Ma-% Cellulose lösbar (Tab.5.5).

Die einzelnen Schritte beim Lösevorgang des Polymers in einer Salzschnmelze waren in den Thiocyanatschmelzen besonders gut sichtbar:

- Nach Zugabe der Cellulose zur Schmelze bildete sich zunächst eine Suspension, die Cellulose lag in einer feinen Verteilung in der Schmelze vor. Die Einstellung dieses Zustandes ist durch die Benetzbarkeit der Cellulose bestimmt, welche in den Thiocyanatschmelzen schlecht im Vergleich zu den Perchloratschmelzen war.
- In der vorliegenden feinen Verteilung begann die Cellulose zu quellen, danach kam es zum Lösen der Cellulose bei gleichzeitiger Viskositätserhöhung, es resultierte ein transparentes Gel. Dieser Schritt sollte mit dem teilweisen Aufbrechen der Wasserstoffbrücken und beginnender Solvatation verbunden sein.
- Der gelartige Zustand löst sich nach weiterem Rühren auf, gleichzeitig ist eine Viskositätsabnahme festzustellen. Offenbar kommt es in diesem Schritt zu einer weiteren Separierung der gelösten Strukturen.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Die Änderung des Polymersationsgrades der eingesetzten Cellulose (DP 1511, 756, 500, 397) hat keinen signifikanten Einfluss auf die Lösezeit und die maximal lösliche Cellulosemenge. Feststellbar war jedoch, dass die Viskosität der Schmelze mit steigendem DP der verwendeten Cellulose stärker anstieg.

5.2.3. Chloride

Das System $ZnCl_2-H_2O$

Für das System $ZnCl_2-H_2O$ ist die Lösefähigkeit beschrieben (u.a. Letters, 1931) und es existieren Verfahrensentwicklungen bis zum Pilotmaßstab, um aus entsprechenden Schmelzen Regeneratcellulosen herzustellen (Berger, 1994).

Eigene Untersuchungen konnten zeigen, dass in $ZnCl_2-H_2O$ bei R_H -Werten von 3-4 Celluloselösungen bis 3 Ma-% hergestellt werden können. Das Wasser kann teilweise oder auch vollständig durch Ethanol ersetzt werden (Leipner, 2001).

Das System $FeCl_3-H_2O$

In diesem System ist das kongruent schmelzende Hexahydrat $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($F_p=37\text{ °C}$) existent. Löseversuche bei 55 °C führten zu einer Auflösung der Cellulose. Die visuelle Beurteilung war durch die stark dunkelbraun gefärbten Schmelzen schwierig. Daher können keine Lösezeiten angegeben werden. Regenerierte Cellulosen waren durch Eisenhydroxid sowie Zersetzungsprodukte stark braun gefärbt. Auf weitere Untersuchungen wurde deshalb in diesem System verzichtet.

Das System $LiCl-H_2O$

Löseexperimente in diesem System wurden vor allem unter Variation des Wassergehaltes der Schmelze durchgeführt. Es existieren keine kongruent schmelzenden Hydrate. Bei allen

Tab. 5.6: Löseversuche von Cellulose (DP=756) in $LiCl/H_2O$

Zusammensetzung der Schmelze	Temperatur /°C	Cellulose /Ma-%	Zeit /h	Beobachtung
$LiCl + 5H_2O$	90	3	7	schwache Quellung
$LiCl + 3H_2O$	100	3	11	starke Quellung
$LiCl + 2H_2O$	100	3	2,5/4	unendliche Quellung
$LiCl + 2H_2O$	100	3	10	unendliche Quellung

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Versuchen wurde eine elektronenbestrahlte Cellulose dissolving pulp mit einem DP=756 verwendet. In Tab. 5.6 ist eine Übersicht über alle Versuche dargestellt.

Das System LiCl/H₂O ist ein Quellungssystem für Cellulose mit einem DP=756. Mit Verringerung des Wasseranteils in der Schmelze nimmt die Wechselwirkung zu. Es kommt zu einem immer stärkeren Aufquellen des Polymers. Im Zustand der unendlichen Quellung (Philipp, 2000) ist kein Fasermaterial sichtbar, die Schmelze ist jedoch noch milchig trüb und nicht völlig transparent. Mit zunehmender Wechselwirkung wird die Cellulose schrittweise in die Form Cellulose II umgewandelt (Kap. 7.1).

Setzt man für die Löseversuche eine Cellulose ein, welche vorher in der Salzschnmelze LiClO₄·3H₂O/ MgCl₂·6H₂O (Leipner, 2001) abgebaut wurde, kann diese Cellulose im System LiCl/H₂O gelöst werden. Mit einer solchen Cellulose, welche einen DP von ca. 100 hat, können Celluloselösungen mit bis zu 5 Ma-% Cellulose in LiCl+5H₂O oder LiCl+5D₂O hergestellt werden.

Die Feststellung, dass Cellulosen mit geringem Polymerisationsgrad bzw. stark gestörte Cellulosen mit hohen Anteilen an amorpher Cellulose, ein anderes Löseverhalten zeigen, ist bekannt. Untersuchungen zur Löslichkeit abgebauter Cellulose in LiCl-H₂O wurden mit dem Hintergrund durchgeführt, lithiumhaltige Salzschnmelzen zur Durchführung von NMR-Messungen (Kap.6.2) zu erhalten, welche bei Raumtemperatur flüssig sind.

Das System LiCl-ZnCl₂-H₂O

Dieses System stellt die Kombination einer lösenden mit einer quellenden Schmelze dar. Schmelzen einer Zusammensetzung LiCl:ZnCl₂:H₂O wie 2:1:4 wirken als Quellungsmittel, eine Erhöhung des ZnCl₂-Anteils bei gleichzeitiger Verringerung des LiCl-Gehaltes in der Schmelze führt zu Erhöhung der Lösekraft. Bei Verhältnissen LiCl:ZnCl₂:H₂O wie 1:1:4 und 1:2:4 können mit einer Cellulose mit DP=756 bei 80 °C Lösungen bis 3 Ma-% hergestellt werden.

5.2.4. Nitrate

In den Schmelzen von Zn(NO₃)₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O sowie LiNO₃·3H₂O wurden Löslichkeitsversuche mit elektronenbestrahlter Cellulose (DP=756) durchgeführt. Eine Zusammenstellung der Versuche ist in Tab.5.7 zu sehen.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Tab. 5.7: Löseversuche von Cellulose in Nitratschmelzen

Schmelze/Zusammensetzung	Bedingungen	Beobachtung
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 °C, 1 Ma-%	Quellung
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/x6\text{H}_2\text{O}$; $4 \leq x \leq 5$	100-120 °C, 1 Ma-%	Lösung
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100 °C, 1 Ma-%	Quellung
$\text{LiNO}_3/2\text{H}_2\text{O}$	100 -135 °C, 1 Ma-%	Quellung
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 -130 °C, 1 Ma-%	Quellung
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/x\text{H}_2\text{O}$; $4 \leq x \leq 6$	> 130 °C, 1 Ma-%	Zersetzung

Die Schmelze von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stellt bei 100 °C ein Quellungsmittel für Cellulose dar. Eine Entwässerung der Schmelze auf 4,5 Mol Wasser pro Mol Salz mit einem anschließenden Löseversuch führt ebenfalls nur zur Quellung der Cellulose.

Cellulose kann jedoch in einer Zinknitratschmelze gelöst werden, wenn sie zunächst in einer Schmelze von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gequollen wird und dann der Wassergehalt in der Schmelze durch Verdampfen auf 4,5 mol eingestellt wird.

Die Schmelze von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist Quellungsmittel für Cellulose, eine Senkung des Wassergehaltes in der Schmelze führt zu keiner Lösung (Tab.5.7).

Bei der Hydratschmelze $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die ebenfalls ein Quellungsmittel für Cellulose darstellt, führt eine Verringerung des Wassergehaltes zur Zersetzung der Cellulose.

5.3. Die Löslichkeit von Bakteriencellulose in Salzschnmelzen

Für die Auflösung von Bakteriencellulose bestehen bedingt durch die Kristallinität sowie die Molmasse besondere Anforderungen an das Lösemittel. Im Rahmen der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass vor allem die Art der Trocknung die morphologischen Eigenschaften von Bakteriencellulose beeinflusst (Weißbach, 2000).

Systematische Untersuchungen zur Löslichkeit von Bakteriencellulose wurden von Kempe (2001) durchgeführt. Dabei kamen eine lyophilisierte (BC 1) sowie eine gefriergetrocknete (BC 2) Bakteriencellulose zum Einsatz. In Tab.5.8 sind die Versuche zur Auflösung von lyophilisierter Bakteriencellulose zusammengestellt.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Tab. 5.8: Lösungsversuche für lyophilisierte Bakteriencellulose (BC 1)

1) RT- Raumtemperatur

Salzhydrat	Temperatur/ °C Zeit	Probenkonz. [%]	Beobachtungen	Modifikation des Regenerats
LiSCN·2H ₂ O	100 für 5h 55 für 45h	0,1	Quellung	Cellulose I mit Anteilen von II
LiClO ₄ ·3H ₂ O	110 für 55h	0,1	unendliche Quellung	Cellulose II
ZnCl ₂ + 4 H ₂ O	65 für 5,5h RT ¹⁾ für 110h	0,1	Lösung	Cellulose II
ZnCl ₂ + 4 H ₂ O	65 für 2h RT für 110h	0,1	Quellung	Cellulose I
ZnCl ₂ + 4 H ₂ O	RT für 70h	0,1	Quellung	-

Die Hydratschmelzen von LiSCN·2H₂O und LiClO₄·3H₂O lösen Bakteriencellulose (BC 1) nicht. Eine starke Wechselwirkung zwischen den Schmelzen und Bakteriencellulose führt zur Umwandlung in die Modifikation Cellulose II. Eine Auflösung kann in ZnCl₂+4H₂O erfolgen, wenn die Cellulose zunächst 5,5 h bei 65 °C reagiert und dann noch weitere 110 h bei Raumtemperatur weiterreagiert.

Eine gefriergetrocknete Bakteriencellulose (BC 2) zeigt ein verändertes Löseverhalten. Unter vergleichbaren Bedingungen konnte die Probe BC 2 nicht in ZnCl₂+4H₂O gelöst werden (Tab. 5.9).

Tab. 5.9: Lösungsversuche für gefriergetrocknete Bakteriencellulose (BC 2) in ZnCl₂+4H₂O 1) RT- Raumtemperatur

Probe	Voraktivierung	Temperatur [°C]	Probenkonz. [%]	Beobachtungen	Modifikation des Regenerats
XIII	Nein	65 für 13h RT für 40h	0,1	unendliche Quellung	Cellulose II
XII	Nein	65 für 16,5h RT für 300h	0,15	unendliche Quellung	-
XI	Nein	65 für 16h RT für 80h	0,5	unendliche Quellung	Cellulose II
X	5% NaOH für 48h bei 10°C	65 für 9,5h	0,1	Lösung	Cellulose II
XVI	5% NaOH für 48h bei 10°C	65 für 11,5h RT für 20h	0,15	Lösung	Cellulose II

5. Lösewirkung von Salzhidratschmelzen auf Cellulose

Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Proben BC 1 und BC 2 ist die durch die Trocknung verursachte unterschiedliche Porenstruktur. Die lyophilisierte Bakteriencellulose (BC 1) hat viele kleine Poren, die gefriergetrocknete Probe (BC 2) wenige große Poren, was zu einer unterschiedlichen Zugänglichkeit führt.

Um diese Zugänglichkeit zu verbessern, wurde die Probe BC 2 in 5 %iger Natronlauge bei 10°C über 48 h voraktiviert. Die Aktivierung führte dazu, dass die Proben in $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C löslich sind. Die Bedingungen der Versuche sind in Tab. 5.9 zusammengestellt.

Unabhängig vom Polymerisationsgrad, der Kristallinität sowie der Trocknung ist die Schmelze von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Lage, hochkristalline Bakteriencellulose innerhalb kurzer Zeit zu lösen. Dabei ist die Herstellung bis zu 2 %iger Lösungen möglich.

5.4. Faktoren für die Lösefähigkeit von Salzhidratschmelzen für Cellulose

Die Lösefähigkeit einer Salzhidratschmelze für Cellulose hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. So sind u.a.

- die Zugänglichkeit der Cellulose,
- der Ordnungsgrad
- sowie die Molmasse

wichtige Größen, die das Reaktionsverhalten und damit auch das Löseverhalten beeinflussen. Diese Größen sind nach eigener Ansicht auch Ursache dafür, dass gerade bei Salz-Wasser-Systemen viele Widersprüche über die Lösekraft auf Cellulose existieren. Eine amorphe Cellulose zeigt ein anderes Löseverhalten als eine kristalline, Cellulose mit DP 100 hat eine andere Löslichkeit als eine Cellulose mit DP 2000. Deshalb wurden in dieser Arbeit alle Versuche mit einer Cellulose gleicher Herkunft durchgeführt.

Überlegungen, wie ein Lösemittel für Cellulose beschaffen sein sollte und welche Faktoren die Lösefähigkeit bestimmen, findet man u.a. bei Berger et al. (1985).

Die im Folgenden diskutierten Faktoren beziehen sich nur auf Salzhidratschmelzen, welche Gegenstand der Untersuchungen waren.

Betrachtet man lithiumhaltige Salzhidratschmelzen, die verschiedene Anionen enthalten, so stellt man in Abhängigkeit vom Anion ein unterschiedliches Lösevermögen der einzelnen Schmelzen für Cellulose fest (Fischer S. et al., 1999). Eine Übersicht ist in Tab. 5.10 zusammengestellt.

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Tab. 5.10: Lösefähigkeit lithiumhaltiger Schmelzen für Cellulose (DP=1511) bei 100 °C

Salzhydrat	Fp/ °C	Lösezeit / h	Beobachtung
LiClO ₄ ·3H ₂ O	94,7	2,5	Lösung
LiI·2H ₂ O	69,6	3,0	Lösung (nur 0,25 Ma-%)
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30,0	4,0	Quellung
LiCH ₃ COO·2H ₂ O	55,7	4,5	Feine Verteilung

Die Wassergehalte der untersuchten Schmelzen liegen zwischen 2-3 mol Wasser pro mol Salz. Alle Versuche wurden bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die Salzhydratschmelze LiClO₄·3H₂O zeigt die beste Lösefähigkeit für Cellulose. In einer Hydratschmelze von LiI·2H₂O sind nur sehr geringe Mengen Cellulose löslich, die Acetat- und Nitratschmelzen stellen keine Lösungsmittel für Cellulose dar.

Die Kombination von Lithiumionen mit den verschiedenen Anionen sollte zum einen zu unterschiedlichen Aciditäten sowie Polaritäten in den Schmelzen führen, zum anderen zu einer spezifischen Koordinationssphäre des Lithium in jeder Schmelze.

Der Einfluss der Acidität

Um die verwendeten Salzschnmelzen näher zu charakterisieren sowie den Vergleich zu anderen Lösemitteln für Cellulose zu ziehen, wurden Polaritätsdaten mittels solvatochromer Sondenmoleküle bestimmt. Als Indikatoren dienen Dicyano-bis(1,10)-phenanthrolin-eisen(II), 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon und Tetramethylethyldiamin-kupfer(II)-acetylacetonat (Fischer et al. 1998). Die Solvatochromie und die Eigenschaften dieser Indikatoren sind bei u.a. bei Spange et al. (1992 a und 1996) sowie bei Migron und Marcus (1991) beschrieben. Die Bestimmung der Polaritätsdaten sowie die mathematische Beschreibung ist von Spange (1992 b) abgeleitet. Der Ermittlung der Daten liegt die Kamlet-Taft-Gleichung (Kamlet et al., 1983) zu Grunde. Die Präparation der Schmelzen und die Auswertung sind bei Leipner (2000) sowie Fischer et al. (1998) beschrieben.

In Tab. 5.11 sind die Werte für die Acidität α , die Basizität β sowie die Dipolarität π^* , welche mittels solvatochromer Sondenmoleküle bestimmt wurden, für ausgewählte Salzhydratschmelzen sowie für die Celluloselösemittel NMMNO·MH und DMAc/LiCl zusammengestellt.

Ordnet man die Salzhydratschmelzen bezüglich ihrer Acidität ein und vergleicht diese mit anderen Celluloselösemitteln, so zeichnen sich die Salzschnmelzen durch einen sehr hohen

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Wert für die Acidität aus. Im Vergleich dazu, sind die Celluloselösemittel NMMNO·MH und DMAc/LiCl als basische Celluloselösemittel einzuordnen.

Zunächst kann festgestellt werden, dass die Schmelzen, die als Celluloselösemittel fungieren, die höchsten Werte für die Acidität aufweisen. Dies muss als Hinweis für die Lösefähigkeit einer Schmelze angesehen werden, jedoch ist die hohe Acidität allein kein ausreichendes Kriterium.

Tab. 5.11: Polaritätsparameter für Celluloselösungsmittel

System	Wechselwirkung mit Cellulose	Acidität α	Basizität β	Dipolarität π^*	Literatur
LiClO ₄ ·3H ₂ O	Lösung	1,69	-0,91	0	Fischer, 1998
LiSCN·2H ₂ O	Lösung	1,55	-1,55	0,09	Fischer, 1998
ZnCl ₂ +4H ₂ O	Lösung	1,73	-	0,68	Leipner, 2001
LiNO ₃ ·3H ₂ O	Quellung	1,55	-0,45	0,58	Fischer, 1998
LiCH ₃ COO·2H ₂ O	feine Verteilung	1,38	0,46	0	Fischer, 1998
NMMNO·MH	Lösung	0,13	1,97	1,55	unveröffentl.
DMAc/LiCl	Lösung	0,54	2,00	0,67	Spange, 1998

Die für die meisten Schmelzen bestimmten Basizitätswerte, zeigen mit deutlich negativen Werten eine sehr geringe Basizität. Betrachtet man die Differenz zwischen der Basizität und der Acidität, so sind Schmelzen mit großen Differenzen Lösemittel für Cellulose.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Basizitätsindikatoren sowie ihrer geringen Stabilität konnten keine weiteren Schmelzen bezüglich dieses Wertes untersucht werden. Die bestimmten negativen Basizitätswerte sind zudem kritisch zu betrachten und weisen auf eine Tendenz bezüglich der Basizitäten in den Schmelzen hin.

Systeme mit ähnlich hoher Acidität wie Salzhydratschmelzen (z.B. Schwefelsäure) lösen Cellulose nur bei gleichzeitiger starker Verringerung des Polymersationsgrades auf. Aus der Ermittlung der Aciditätswerte für die Salzhydratschmelzen wird erkennbar, dass Salz-Wasser-Systeme mit α -Werten im Bereich von mittelstarken Säuren Cellulose ohne signifikanten Kettenabbau (Kap. 7.2) auflösen können. Hieraus muss auf das Vorliegen besonders starker

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

spezifischer Wechselwirkungen zwischen der Cellulose und den lösenden Salzhydratschmelzen geschlussfolgert werden.

Der Einfluss des Wassergehalts in der Schmelze

Der Wassergehalt in einer Salzhydratschmelze beeinflusst u. a. die Werte für die Acidität, die Sättigung der Koordinationssphäre des Kations und damit die Speziation in der Schmelze.

Anhand der vorgestellten neuen Löse- und Quellungsmittel wird der Einfluss des Wassergehaltes deutlich. Die Wechselwirkung zwischen Cellulose und Schmelze steigt mit abnehmendem Wassergehalt.

Die Hydratschmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist ein effektives Lösungsmittel, die Zusammensetzung $\text{LiClO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ löst Cellulose nicht.

Deutlich wird auch die Zunahme der Wechselwirkung bei sinkendem Wassergehalt in dem System $\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$. Mit sinkendem Wassergehalt wird die Cellulose immer stärker gequollen und wandelt sich schrittweise in Cellulose II um.

Die eigene Arbeitshypothese besagt, dass die Auflösung von Cellulose in den Salzhydratschmelzen mit einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den Hydroxylgruppen am Polymer und den Kationen der Schmelze einhergehen muss. Ein sinkender Wassergehalt führt zu einer besseren Koordinationsmöglichkeit für die Hydroxylgruppen am Kation.

Mit dem sinkenden Wassergehalt in einer Hydratschmelze sollte gleichzeitig die Acidität steigen. Von Leipner (2001) und Weißbach (2000) wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der Acidität vom Wassergehalt für die Systeme $\text{LiClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. In

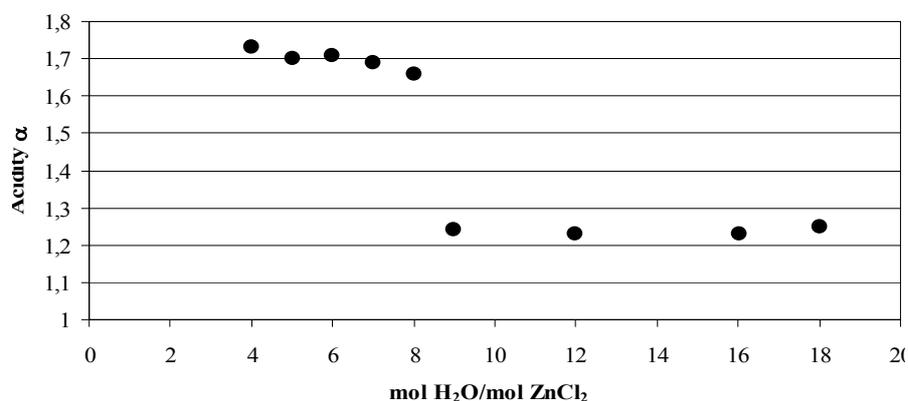


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Acidität α vom Wassergehalt im System $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Abb.5.1 ist die Acidität α als Funktion des Salz-Wasser-Verhältnisses für $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Dabei sind zwei Bereiche für die Werte der Acidität zu sehen. Bei hohen

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Wassergehalten ist eine niedrige Acidität vorhanden, die Wechselwirkung mit Cellulose ist gering und das System ist kein Lösemittel. Bei Verringerung des Wassergehaltes steigt die Acidität an. Bei den höheren Aciditäten kann man ein Quellen bzw. Lösen von Cellulose feststellen.

Der Einfluss der Struktur in der Schmelze

Um die strukturellen Verhältnisse in der Schmelze zu diskutieren, kann man von den bekannten Festkörperstrukturen ausgehen. Die Struktur der Koordinationssphären von Kation und Anion sind im Festkörper und in der Schmelze ähnlich.

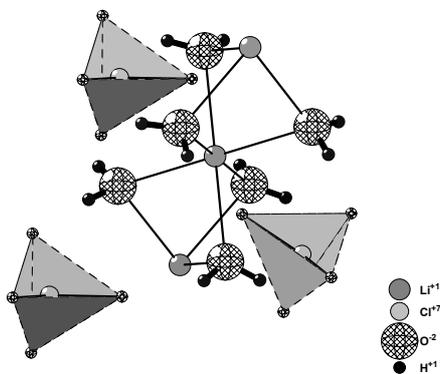


Abb. 5.2: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)

Die Koordination der Lithiumionen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb.5.2 dargestellt. Jeweils zwei Lithiumionen werden durch Wasser verbrückt koordiniert. Die Anionen sind nicht an der Koordination beteiligt.

Die Koordinationssphäre kann als ungesättigt betrachtet werden. Die Hydroxylgruppen der Cellulose hätten in dieser Struktur die Möglichkeit, am Kation zu koordinieren.

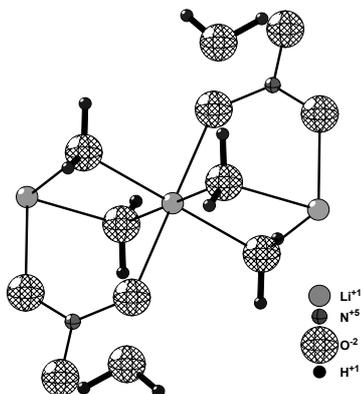


Abb. 5.3: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Die Struktur von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zeigt einen anderen Aufbau. Neben den Wassermolekülen koordinieren weiterhin die Nitrationen verbrückt am Kation. Zusätzlich ist freies Gitterwasser in der Struktur vorhanden. Beim Aufbrechen vorhandener Wasserbrücken würde zunächst das freie Wasser zur Sättigung zur Verfügung stehen. Koordinationsmöglichkeiten für Cellulose sind nicht vorhanden, das Hydrat stellt kein Lösemittel für Cellulose dar.

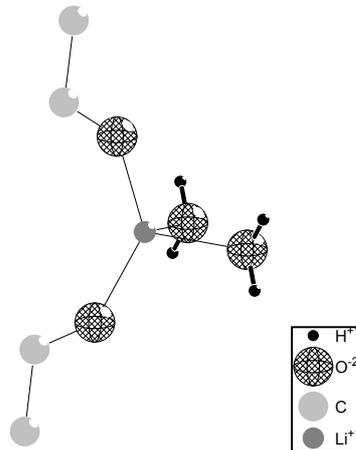


Abb. 5.4: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Galigne et al., 1970)

In Abb. 5.4 sind die strukturellen Verhältnisse in $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Neben den Wassermolekülen, welche nicht verbrückt gebunden sind, koordiniert ebenfalls das Anion mit zwei Sauerstoffatomen (die Position des zweiten Sauerstoffs ist in der Arbeit nicht angegeben) am Kation. Die Koordinationssphäre muss als gesättigt angesehen werden, die Schmelze stellt kein Lösemittel für Cellulose dar.

Eine Koordination des Anions am Lithium ist auch in der Struktur des Dihydrats $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ festzustellen (Abb. 5.5). Ein Wassermolekül koordiniert in dieser Struktur verbrückt zwei Lithiumatome.

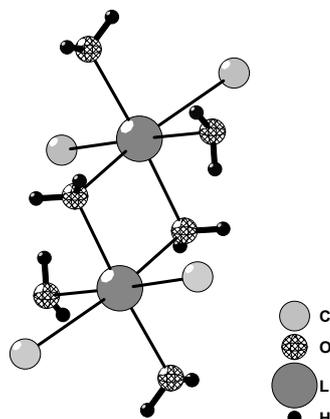


Abb. 5.5: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Bremer und Poll, 1997)

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

Das Dihydrat zeigt eine starke Wechselwirkung mit Cellulose, es ist Quellungsmittel bzw. bei stark aktivierter Cellulose Lösungsmittel.

In der nachfolgend dargestellten Struktur des $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 5.6a) ist das Zinkion oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben und damit gesättigt. Die Schmelze kann Cellulose nur quellen. Lässt man die Cellulose zunächst in der Schmelze quellen und entfernt dann Wasser bis zum $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist diese Schmelze dann in der Lage, Cellulose zu lösen. Zum einen sollte dafür die aktivierende Wirkung der Quellung im $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verantwortlich sein. Zum anderen kann man eine gewisse Koordinationskonkurrenz zwischen den Nitrationen, welche beim Übergang zum $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ an den Zinkionen koordinieren, und den Hydroxylgruppen der Cellulose nicht ausschließen.

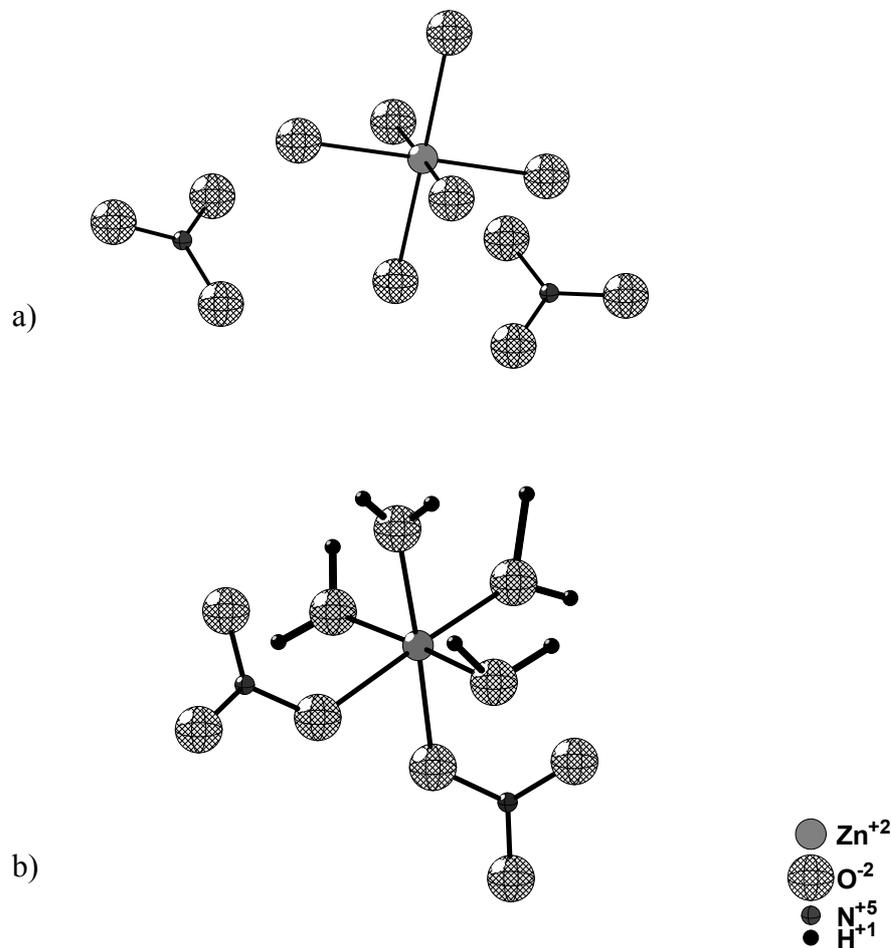


Abb. 5.6: Ausschnitte aus der Struktur des $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b), (ICSD, 2002)

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

In dem Hexahydrat $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Abb.5.7) sind andere strukturelle Verhältnisse festzustellen. Es liegt ebenfalls ein oktaedrisch koordiniertes Kupferion vor, das Oktaeder ist jedoch stark verzerrt (Cu-O in der planaren Fläche: 1,96 Å, Cu-O zu den Spitzen: 2,38 Å). Die Anionen stellen keine Koordinationskonkurrenz zu den Wassermolekülen dar.

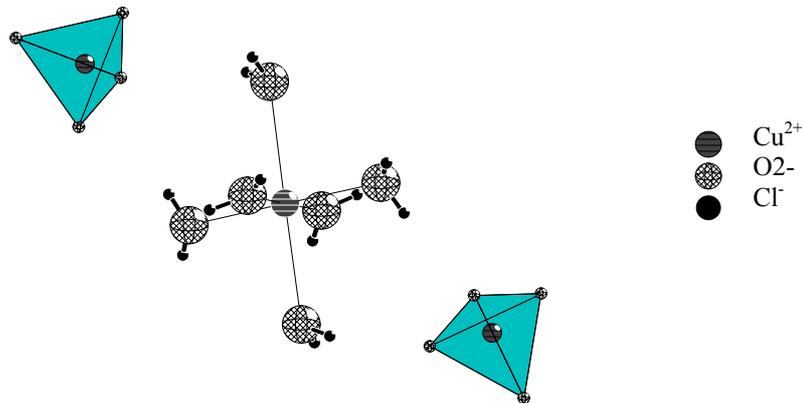


Abb. 5.7: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)

Vom strukturellen Gesichtspunkt betrachtet, fügt sich $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht in das für die anderen Salzhydratschmelzen diskutierte Konzept für die Lösefähigkeit ein.

Zusammenfassende Betrachtung

Wenn man die Faktoren für das Lösevermögen einer Salzhydratschmelze auf Cellulose beschreibt, so ist dabei eine Vielzahl von Einflüssen zu berücksichtigen.

Das Kation der Schmelze spielt eine wichtige Rolle. Es muss eine intensive Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen der Cellulose eingehen. Dabei waren Lithium-, Zink- und Kupferionen in der Gruppe der neuen Celluslösemittel vertreten. Zwischen diesen Kationen und Cellulose ist offenbar eine besonders starke Wechselwirkung vorhanden.

Strukturell sollten die Kationen mit einer weitgehend ungesättigten Koordinationssphäre in der Schmelze vorliegen, um Lösefähigkeit für Cellulose zu haben.

Für das Hydrat $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegen offenbar besondere Verhältnisse vor. Trotz gesättigter Koordinationssphäre (Koordinationszahl 6 für Cu^{2+}) liegt ein sehr effektives Lösemittel für Cellulose vor. Eine besonders gute Wechselwirkung (Säure-Base) zwischen dem relativ harten Kupfer(II)-ion und den harten Hydroxylgruppen an der Cellulose wäre eine Erklärung

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

für die Lösefähigkeit dieser Hydratschmelze. Ferner sind für Kupferionen besonders hohe Stabilitäten von Polyolato-Kupfer-Komplexen beschrieben (Burchard et al., 1994).

Die Rolle des Anions muss vom strukturellen Aspekt betrachtet werden. Koordiniert das Anion nicht am Kation, sind freie Koordinationsmöglichkeiten für die Hydroxylgruppen möglich. Das Perchloratanion spielt eine besondere Rolle, da es nicht am Kation koordiniert. Die Aufspaltung der Wasserstoffbrücken gilt als unabdingbare Voraussetzung für das Auflösen von Cellulose. Dabei sollte der Sauerstoff der Hydroxylgruppe am Kation gebunden werden. Das Proton sollte dann gleichzeitig mit dem Anion eine Wechselwirkung eingehen.

Weiterhin ist der Wassergehalt in der Schmelze entscheidend für die Lösefähigkeit. Zuviel Wasser bedeutet Sättigung am Kation und auch eine niedrige Acidität der Schmelze. Eine ausreichende Acidität der Schmelze ist ein wichtiges Kriterium für ihre Lösefähigkeit.

Salz-Wasser-Systeme, welche in der Lage sind Cellulose lösen, sollten nach eigener Ansicht niedrige Wassergehalte haben sowie große, relativ harte Anionen. Als Kationen sind die d-Elemente der 4. Periode sowie Lithium-, Magnesium- und Calciumionen interessante Elemente. Natürlich ist die Schmelzbarkeit solcher Systeme eine wichtige Voraussetzung.

5.5. Literatur

- Berger, W., (1994), Lenzinger Berichte, 9, 11
Berger, W., Phillip, B., Schleicher, H., Keck, M., (1985) Lenziger Berichte, 59, 88.
Bremer, W., Poll, W., (1997), Berichtkolloquium der DFG (Graduiertenkollog), Freiberg
Burchard, W., Habermann, N., Klüfers, P., Seger, B., Wilhelm, U., (1994), Angew. Chemie, 106, 936
Fischer, K., Goldberg, W., Schmidt, I., (1987), Makromolekulare Chemie, 12, 303
Fischer, K., Schmidt, I., Hintze, H., (1994), Das Papier, 48, 769
Fischer, S., 2003, Cellulose, eingereicht
Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., (1999), Cellulose, 6, 213
Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., Vilsmeier, E., Spange, S., (1998), Molten Salts Chemistry and Technology 5, 477, Trans Tech Publications LTD, Ed. H. Wendt
Galigne, J.L., Mouvet, M., Falgueirettes, J., (1970), Acta Cryst. B 26, 368
Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., (1998 a) Polymer J. 30, 37
ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), (2002), Fachinformationszentrum Karlsruhe Gmelin Institut,
Kamlet, M.K., Abboud, J.L., Abraham, M.H., Taft, R.W., (1983), J. Org. Chem., 48, 2877
Kempe, K., (2001) Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg
Leipner, H. (2001) Dissertation A, TU Bergakademie Freiberg
Letters, K., (1932) Kolloidzeitschrift 58, 229

5. Lösewirkung von Salzhydratschmelzen auf Cellulose

- Lukanoff, B., Schleicher, H., Philipp, B., (1983) Cell. Chem. Techn. 17, 593
Migron, Y., Marcus, Y., (1991), J. Phys. Org. Chem., 4, 310
Philipp, B., (2000) persönliche Mitteilungen zum Begriff „unendliche Quellung“
Spange, S., Keutel, D., (1992 a) Liebigs Ann., 423
Spange, S., Keutel, D., Simon, F., (1992 b) J. Phys. Chim., 89, 1615
Spange, S., Reuter, A., Vilsmeier, E., (1996) Coll&Polymer.Sci., 274,59
Spange, S., Reuter, A., Vilsmeier, E., Keutel, D., Heinze, T., Linert, W., (1998) J. Polym. Sci. A 36, 1945
Warwicker, J. O., Jeffries, R., Colbran, R. I., Robinson, R. N., (1966) Shirley Institute Pamphlet No. 93, Manchester
Weißbach, I., (2000) Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

6.1. Lösungszustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

6.1.1. Statische Lichtstreuung von Celluloselösungen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Grundlagen

Zur Untersuchung des Lösungszustandes eignet sich die Methode der Lichtstreuung. Die der statischen Lichtstreuung gestattet hierbei die Bestimmung lösungsspezifischer Parameter und Größen. Daraus können Aussagen zur Struktur, Form und Größe der gelösten Moleküle getroffen werden. Die Zusammenhänge für die Auswertung der statischen Lichtstreuung werden durch die Gleichung 6.1 beschrieben.

$$\frac{Kc}{R_q} = \frac{1}{M_w P(q)} + 2 A_2 \quad (6.1)$$

mit **R_q**, der Differenz des Rayleigh-Verhältnis von Polymerlösung und Lösungsmittel

beim Streuvektor q ($q = (4\pi/\lambda_0)\sin\theta/2$)

K, der optischen Konstante für vertikal polarisiertes Licht ($K = \pi n_0^2 (\delta n/\delta c)^2 / N \lambda_0^4$)

mit dem Brechungsindex (n_0), dem Brechungsinkrement ($\delta n/\delta c$), der Wellenlänge des Lichts im Vakuum λ_0 , sowie der AVOGADROschen Zahl N_0 ,

M_w, der Molmasse des Polymers,

A₂, dem zweiten Virialkoeffizienten,

sowie **P(q)**, dem Formfaktor.

Die Funktion $P(q)$ kann über einen weiten Bereich für globuläre Teilchen mit der Gleichung 6.2 beschrieben werden.

$$P_q = \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_G^2\right) \quad (6.2)$$

mit **R_G** dem Trägheitsradius und **q** dem Streuvektor.

Zum Lösungszustand von Cellulose in Salzschnmelzen sind bisher keine Untersuchungen durchgeführt worden.

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Grundlegende Erkenntnisse zum Lösungszustand von Cellulose in verschiedenen Lösemitteln sind in den Arbeiten von Burchard (1983, 1994) zu finden.

In der organischen Schmelze N-Methylmorpholin-N-oxid-monohydrat ($F_p=72-73\text{ °C}$) wurden von Röder (1998) dynamische und statische Lichtstreuuntersuchungen zum Lösungszustand von Cellulose durchgeführt.

Messungen an Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die statischen Lichtstremessungen wurden an Schmelzen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 104 °C durchgeführt, in denen Cellulose (dissolving pulp, $\text{DP}=1260$) in unterschiedlichen Konzentrationen (0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,5, 2,5, Ma-% Cellulose) gelöst war (Kap.10). Die Auswertung der Messungen erfolgte nach der Guinier-Zimm Methode und ist von Röder und Morgenstern (1999) für $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ beschrieben worden.

Der zur Auswertung notwendige Brechungsindex sowie das Brechungsinkrement wurden für die Schmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ abgeschätzt. Dazu wurden von wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen LiClO_4 Konzentrationen (40, 45, 55 Ma-%) sowie bei unterschiedlichen Temperaturen (40, 60 und 80 °C) der Brechungsindex bestimmt. Mit den erhaltenen Werten wurde der Brechungsindex mit 1,36 auf die Zusammensetzung des $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und auf die Messtemperatur 104 °C extrapoliert. Unter Verwendung der Dichte von $1,5\text{ g/ml}$ für $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang für das Inkrement für den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich vorliegt, erhält man für das Brechungsindexinkrement den Wert von $0,12\text{ g/ml}$.

In Abb. 6.1 ist der Guinier-Plot für die verschiedenen Cellulosekonzentrationen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Für die Bestimmung der Kenngrößen für die Lösung eines Polymers wurde das Molekulargewicht (M_w), der Trägheitsradius (R_G) sowie der zweite Virialkoeffizient (A_2) bestimmt (Tab. 6.1). Die Werte wurden unter Verwendung der ersten vier Konzentrationen bestimmt, bei den höheren Konzentrationen sind die Partikel bereits assoziiert.

Tab. 6.1: Werte der Guinier-Auswertung für Celluloselösungen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

DP	M_w in 10^6 g/mol	R_G in nm	A_2 in 10^{-6} molml/g^2	n_w
1260	7,9	208	4,1	39

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

In der Hydratschmelze von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist Cellulose in Aggregatform löslich. Typisch dafür ist der gekrümmte Kurvenverlauf im Guinier-Plot (Abb. 6.1). Der niedrige Wert für den

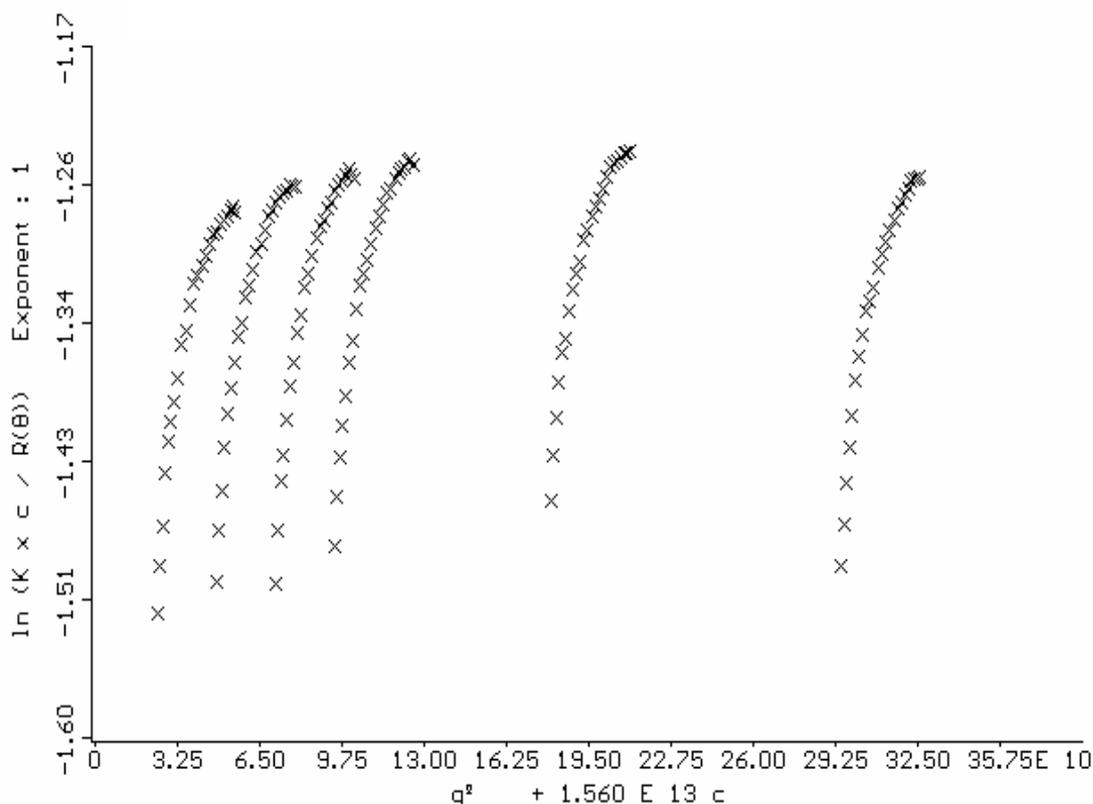


Abb. 6.1: Guinier- Auftragung für Cellulose (DP 1260) in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 104°C

zweiten Virialkoeffizienten zeigt eine aus Sicht der Thermodynamik schlechte Löslichkeit an, niedrige Werte für A_2 sind jedoch typisch für Aggregate in Lösungen.

Das Molekulargewicht der Cellulose in der Lösung beträgt $7,9 \cdot 10^6$ g/mol. Der DP (berechnet aus der Molmassenverteilung, Kap. 7.2.) der verwendeten Probe beläuft sich auf 1260. Multipliziert man diesen Wert mit dem Molekulargewicht der Anhydroglucoseeinheit ergibt sich die Molmasse einer Einzelkette. Daraus kann man die mittlere Aggregationszahl n_w von 39 ermitteln.

Der ermittelte Trägheitsradius ist mit 208 nm sehr groß und spiegelt ebenfalls die Aggregation der Celluloseketten im Lösungsmittel $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wieder.

Die genaue Betrachtung des Kurvenverlaufs (Abb. 6.1) lässt eine Krümmung der winkelabhängigen Kurven für die einzelnen Konzentrationen erkennen. Große Partikel dominieren im Streuexperiment bei kleinen Winkeln, kleinere Partikel werden überdeckt. Mit größer werdendem Streuwinkel sinkt der Anteil der großen Partikel an der Streuintensität, die kleineren dominieren. Um die Anteile voneinander zu trennen, werden die Streukurven nach

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhidratschmelzen

Guinier zerlegt, das Verfahren ist von Röder und Morgenstern (1999) beschrieben. Das Ergebnis einer Streukurvenzerlegung nach Guinier ist in Abb. 6.2 dargestellt.

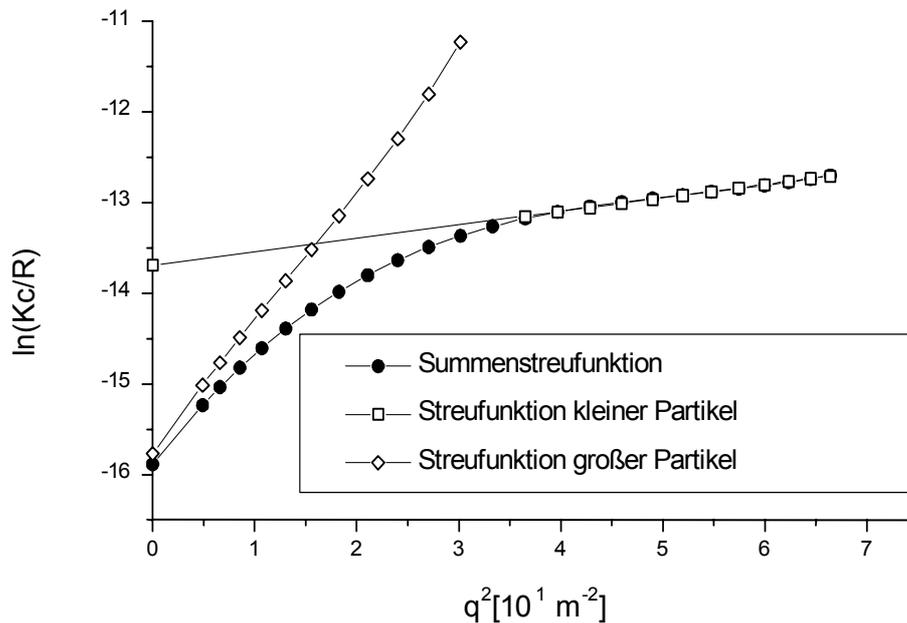


Abb. 6.2: Ergebnis der Streukurvenzerlegung nach Guinier

Aus dem Anstieg der Geraden kann man die Trägheitsradien für die kleinen und großen Partikel im Lösemittel $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 67 nm und 211 nm ermitteln.

Aus der Streukurve $\ln(Kc/R_q)_{q=0}$ wird der Formfaktor unter Verwendung von Gleichung (6.2) bestimmt. In Abb. 6.3 ist der Kratky-Plot (Kratky und Porod, 1949) für den experimentellen Formfaktor im Vergleich zu theoretischen Modellen (Burchard, 1983) dargestellt. Die Form der Partikel ist vergleichbar mit globulären Teilchen einerseits und homogen verzweigten Partikeln andererseits.

Es sind zwei Erklärungen möglich, um das Ansteigen der Kurve bei großen Streuwinkeln zu verstehen. Zum einen können zwei oder mehr Cellulosepartikel unterschiedlicher Form in der Lösung existieren. Zum anderen können die Celluloseketten in Micellenform vorliegen, welche aufgequollen ist und an der bewegliche Ketten abzweigen. Dies entspricht dem Modell der Fransenmicelle.

Zur näheren Beschreibung ist die Zerlegung der Formfaktoren unter der Annahme von zwei Partikelgrößen im Lösungsmittel sinnvoll. Die Ergebnisse sind in Tab. 6.2 dargestellt. Deutliche Unterschiede in der Anpassung zwischen den Modellen sind nicht sichtbar. Der Anteil der großen Teilchen (a) liegt für alle verwendeten Modelle bei ca. 90 %. Der

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Trägheitsradius für die großen Teilchen liegt bei 211 nm, für die kleinen Teilchen zwischen 61 und 79 nm.

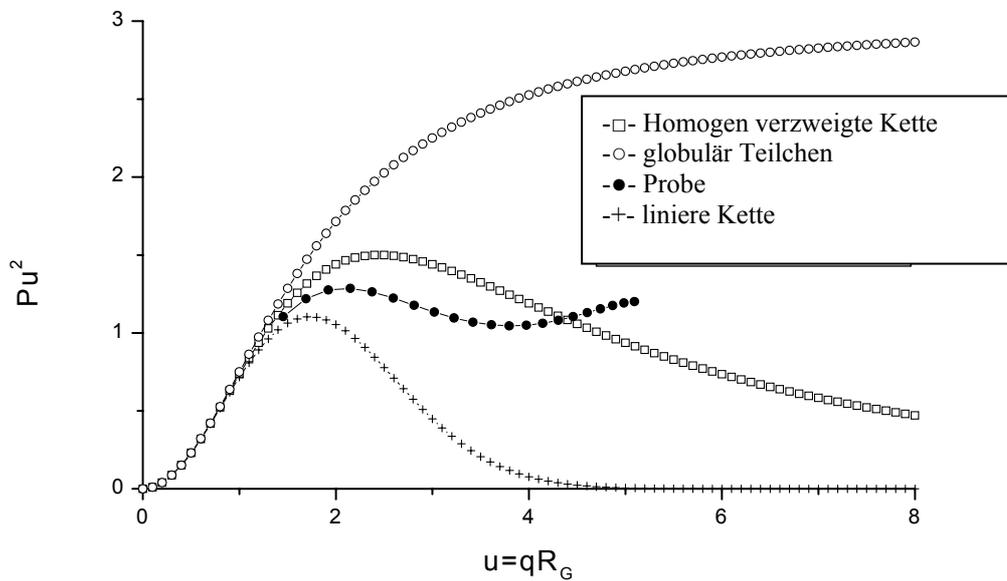


Abb. 6.3: Kratky-Plot für die Formfaktoren im Vergleich zu theoretischen Modellen

Geeignet erscheint die Verwendung des Modells von globulären Teilchen als Kern der Fransenmicelle und linearen Ketten als Arme der Micelle.

Tab. 6.2: Ergebnisse der Formfaktorzerlegung

Modell (Groß – Klein)	Anteil große Partikel	$R_1/ \text{ nm}$	$R_2/ \text{ nm}$
globulär/ globulär	0,903	211	61
globulär/ homogen verzweigt	0,899	211	69
globulär/ linear	0,894	211	79

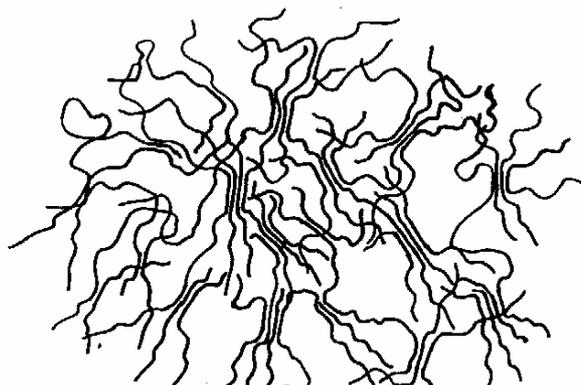


Abb. 6.4: Modell zu Cellulosestrukturen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ (Röder, 1998)

Die Untersuchungen zeigen, dass Cellulose im neuen Lösungsmittel $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aggregiert vorliegt. Einzelketten konnten nicht nachgewiesen werden. Interessant ist, dass in der Salzschnmelze analoge Lösungsstrukturen vorliegen wie in dem technisch verwendeten N-Methylmorpholin-N-oxid-monohydrat. Ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Lösungsstrukturen existiert bisher nicht. Röder (1998) schlägt die in Abb. 6.4 dargestellte Struktur vor, die Celluloselösungen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ beschreibt. Darin ist deutlich ein kompakter Kern (globuläres Teilchen) neben den verzweigten Armen (lineare Ketten) zu erkennen. Das Bild ist einer Fransenmicelle ähnlich. Im kompakten Kern sind offenbar nicht alle Wasserstoffbrücken aufgebrochen, auch die Arme der Micelle neigen zu Assoziation.

6.1.2. Dynamische Lichtstreuung von Celluloselösungen in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Grundlagen

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) können relativ einfach Informationen über die Partikelgröße in Celluloselösungen erhalten werden (Burchard 1983). Die Ergebnisse werden aus Messungen an einer Probe mit einer Polymerkonzentration erhalten (Schnablegger und Glatter, 1991). Untersuchungen zur Anwendung von DLS an Celluloselösungen sind bei Röder und Morgenstern (1999) sowie bei Röder et al. (2001) zu finden.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Änderung der Streuintensität bei festem Streuwinkel gemessen. Daraus resultiert die Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(g,t)$:

$$g_2(q,t) = A \left(1 + B |g_1(q,t)|^2 \right) \quad (6.3)$$

wobei q der Streuvektor, t die Zeit, A die Basislinie und B der Anfangswert der Korrelationsfunktion ist. Bei konstantem Streuwinkel und für monodisperse Kugeln oder kleine Moleküle beliebiger Gestalt ist die Zeitkorrelationsfunktion $g_1(t)$ eine einfache Exponentialfunktion des translatorischen Diffusionskoeffizienten D (Berne und Pecora 1976):

$$g_1(t) = e^{-\Gamma t} = e^{-t/\tau_c} = e^{-Dq^2 t} \quad (6.4)$$

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Der Diffusionskoeffizient ist mit dem hydrodynamischen Radius R_H über die Stokes-Einstein-Beziehung:

$$D = k_b T / 6\pi\eta_0 R_H \quad (6.5)$$

verknüpft. (k_b -Boltzmann Konstante; η_0 - dynamische Viskosität des Lösungsmittels, T -Temperatur).

Messungen an Cellulose in $ZnCl_2+4H_2O$

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an einer Schmelze von $ZnCl_2+4H_2O$ mit 0,5 Ma-% Cellulose (e-beam) unter Verwendung eines speziell gebauten Systems an der TU Graz (Kap. 10) durchgeführt. Die Viskosität der Lösung wurde mit 10 mPas abgeschätzt.

In Abb. 6.5 ist die Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ für die Schmelze von $ZnCl_2+4H_2O$ mit Cellulose dargestellt.

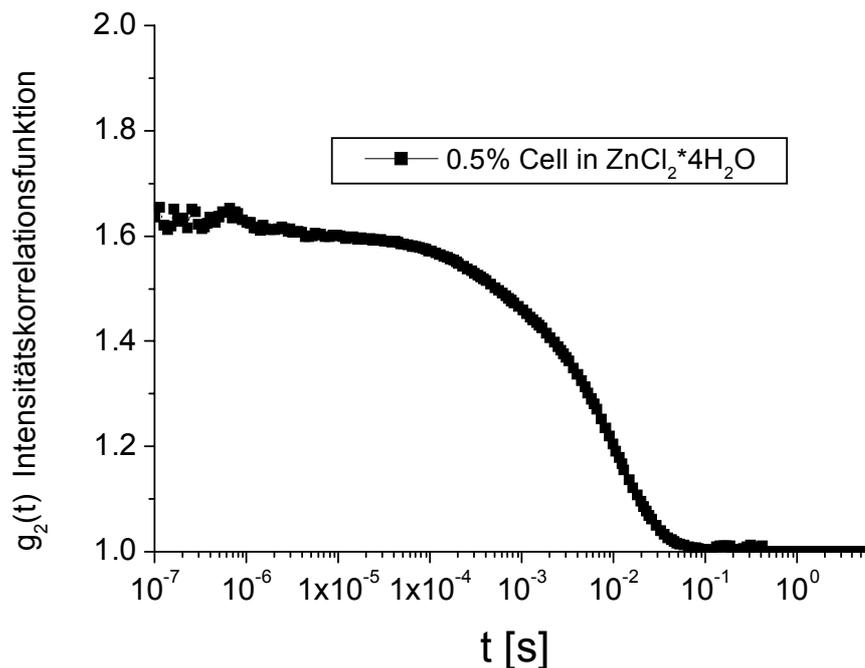


Abb. 6.5: Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ für die Schmelze von $ZnCl_2+4H_2O$ (0,5 Ma-% Cellulose, e-beam)

Die Funktion $g_2(t)$ sollte normalerweise von 2 auf 1 abfallen. Dies geschieht nicht, wenn die Streuintensität von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel im gleichen Bereich liegen (heterodyner Effekt).

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Nach Schnablegger und Glatter (1991) kann mit einer Laplace-Transformation die Intensitätsverteilung der Partikel in der Lösung bestimmt werden.

Die Intensitätsverteilung der hydrodynamischen Radien wurde aus der Zeitkorrelationsfunktion $g_1(t)$ abgeleitet und ist in Abb. 6.6 dargestellt.

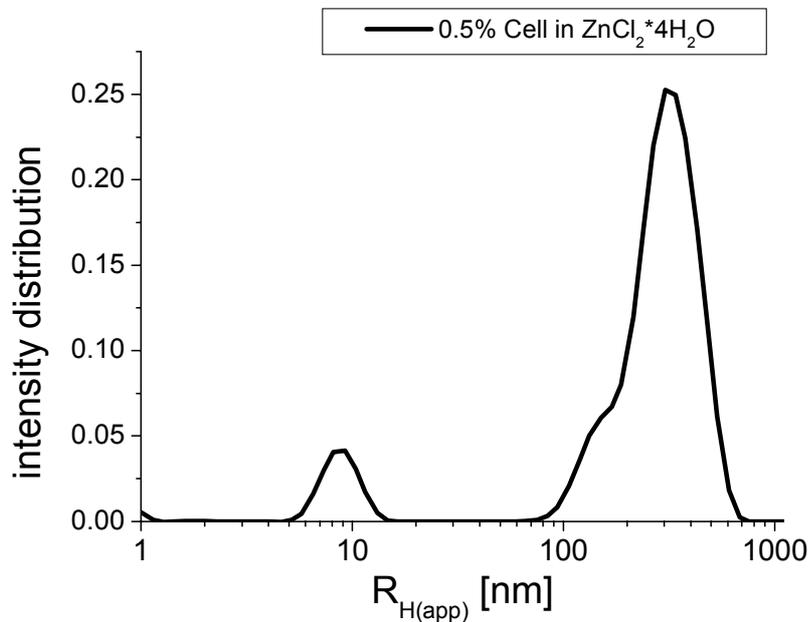


Abb. 6.6: Intensitätsverteilung der hydrodynamischen Radien von Cellulose in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$

Aus der Messung wird ersichtlich, dass zwei Arten von Partikelgrößen in der Salzschnmelze vorhanden sind. Es handelt sich um keine molekulardisperse Lösung der Cellulose, was die orientierenden Messungen mit der statischen Lichtstreuung in diesem System bestätigt. Da für Kugeln $I \sim R^6$ gilt, ist die Anzahl der großen Moleküle im Vergleich zur Zahl der kleinen Moleküle als gering einzuschätzen.

Zusammenfassende Betrachtung

Sowohl in dem Lösemittel $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als auch in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ kann keine molekulardisperse Verteilung von Cellulose erreicht werden.

Interessant sind die Ähnlichkeiten im Lösungszustand von Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und in $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$.

Arbeiten von Wagenknecht et al. (1998) haben gezeigt, dass die Kombination von $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ mit Aminen zu Systemen führt, in denen sich Cellulose auch molekulardispers löst. Durch die ähnlichen Lösungsstrukturen von Cellulose in $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ und in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ können möglicherweise Kombinationen von Salzschmelzen mit Aminen auch zu Systemen führen, in denen sich Cellulose molekulardispers löst.

6.2. NMR-Spektroskopische Untersuchungen an Cellulose in Salzhydratschmelzen

6.2.1. ^{13}C -NMR-Untersuchungen

Die Einordnung von Salzhydratschmelzen in bekannte Konzepte für Lösemittel von Cellulose (z.B. derivatisierend und nichtderivatisierend) wurde bisher nicht durchgeführt. Dabei gilt es vor allem festzustellen, ob die Lösereaktion mit einer Bildung von Bindungen an den Hydroxylgruppen der Cellulose erfolgt.

Grundlegende Untersuchungen von Celluloselösungen in wässrigen und nichtwässrigen Lösemitteln sind von Nehls (1994) unter Verwendung der ^{13}C -NMR-Spektroskopie durchgeführt worden. Charakteristisch für ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in nichtderivatisierenden Lösemitteln ist das Auftreten der Signale der einzelnen Kohlenstoffatome ohne signifikante Änderungen in den Verschiebungen. In Tab. 6.3 sind die chemischen Verschiebungen von Cellulose in verschiedenen nichtderivatisierenden Lösemitteln zusammengestellt.

Tab. 6.3: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Cellulosesignale in nichtderivatisierenden Lösemitteln nach Nehls (1994)

Lösemittel	^{13}C -NMR-chemische Verschiebung/ ppm					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
NaOH/ D ₂ O	104,5	74,7	76,3	79,8	76,2	61,5
Cadoxen	103,8	74,9	76,6	78,9	76,4	61,8
Triton B	104,7	74,9	76,7	80,1	76,4	61,8
LiCl/DMAc	103,9	74,9	76,6	79,8	76,6	60,6
NMMNO/DMSO	102,5	73,3	75,4	79,2	74,7	60,2

Aus Tab. 6.3 wird ersichtlich, dass die Lage der Signale für Cellulose in den aufgeführten nichtderivatisierenden Lösemitteln ähnlich ist. Im Unterschied dazu kommt es bei einer Komplexbildung z.B. im Lösemittel Fe^{3+} /Natriumtartrat/NaOH zu einer Tieffeldverschiebung am Kohlenstoffatom C-6, und bei einer Derivatisierung z.B. in Phosphorsäure zu einer Hochfeldverschiebung am Kohlenstoffatom C-6.

Eigene Untersuchungen wurden in den Salzschnmelzen $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ (60 °C), $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (105 °C) und $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 °C) mit Cellulosekonzentrationen von 4 Ma-% durchgeführt. Als externer Standard wurde in die Schmelzen eine Kapillare mit DMSO-D_6 gegeben. Trotz

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

der relativ hohen Viskositäten war es möglich, gut aufgelöste Spektren von Cellulose in den Salzhydratschmelzen zu erhalten (Abb. 6.7).

Das ist ein Beweis, dass es sich bei den untersuchten Proben um Lösungen von Cellulose in den Salzschnmelzen handelt. Weiterhin wird ersichtlich, dass für die untersuchten Salzschnmelzen ähnliche Verschiebungen für die einzelnen Kohlenstoffatome vorliegen. Die Daten sind in Tab. 6.4 zusammengestellt und mit den Werten für zwei nichtderivatisierende Lösemittel verglichen.

Aus den Untersuchungen kann man schlussfolgern, dass die untersuchten Salzhydratschmelzen in die Gruppe der nichtderivatisierenden Lösemittel für Cellulose einzuordnen sind.

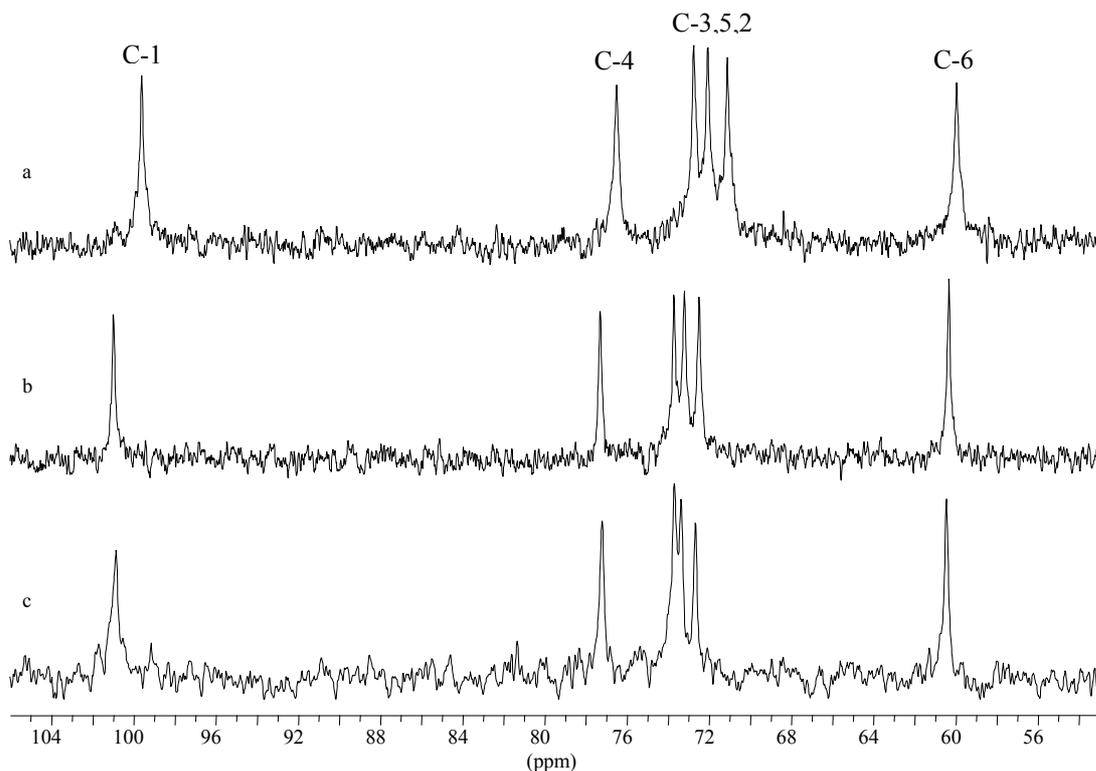


Abb. 6.7: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in a) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
c) $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Unterschiede werden bei der Spektrenausbildung für Cellulose in Salzschnmelzen im Vergleich zu den Lösemitteln $\text{NaOH}/\text{D}_2\text{O}$ und DMAc/LiCl festgestellt (Tab. 6.4). Das stellt

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

einen Hinweis für die unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Lösemitteln und Cellulose dar.

Tab. 6.4: Chemische Verschiebungen für Celluloselösungsmittel 1 nach Nehls 1994

Lösungsmittel -System	¹³ C-NMR chemische Verschiebung in ppm						Spektrenausdehnung in ppm
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1 – C-6
LiClO ₄ •3H ₂ O	101,0	72,5	73,7	77,3	73,2	60,3	40,7
LiSCN•2H ₂ O	100,9	72,7	73,7	77,2	73,4	60,4	40,5
ZnCl ₂ +4H ₂ O	99,6	71,1	72,7	76,5	72,0	60,0	39,6
NaOH/D ₂ O ¹	104,5	74,7	76,3	79,8	76,2	61,5	43,0
DMAc/LiCl ¹	103,9	74,9	76,6	79,8	76,6	60,6	43,3

Die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der NMR-Spektren kann genutzt werden, um Aussagen über die Stabilität der Cellulose in der Schmelze zu machen. Am Beispiel der Schmelze ZnCl₂+4H₂O sind bei der zeitabhängigen ¹³C-NMR-Messung bei 65 °C ab 60 min zusätzliche Signale festzustellen (Abb. 6.8), die von Abbauprodukten der Cellulose stammen.

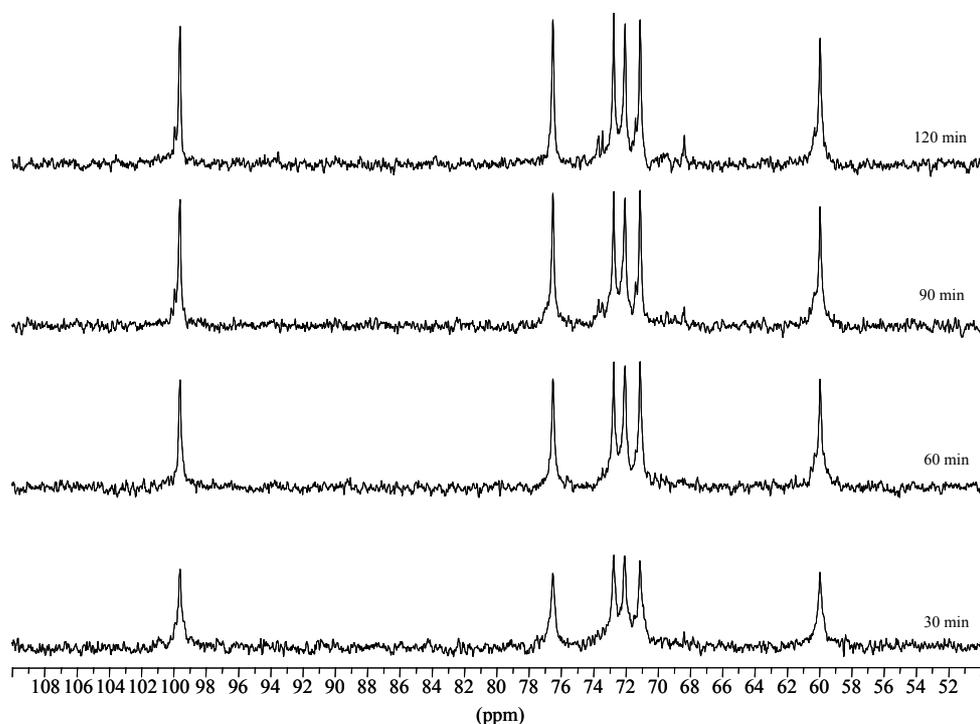


Abb. 6.8: ¹³C-NMR-Spektren von Cellulose in ZnCl₂+4H₂O bei 65 °C in Abhängigkeit von der Zeit

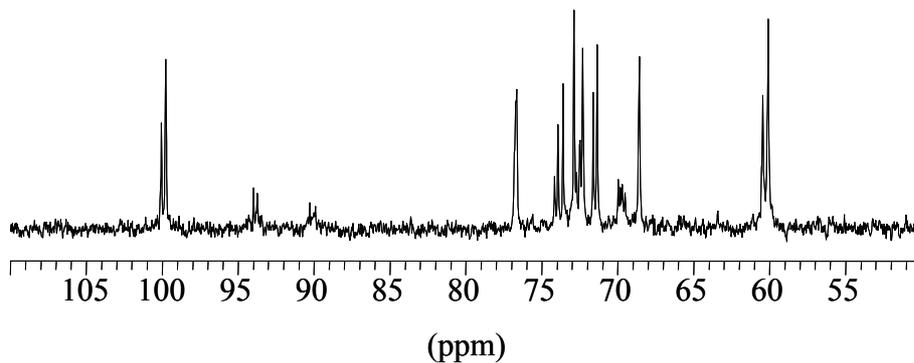


Abb. 6.9: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ bei 90 °C und 60 min

Einen noch stärkeren Einfluss auf die Stabilität der Cellulose in der Schmelze $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ hat die Temperatur. Bei einer Erhöhung der Lösetemperatur von 65 °C auf 90 °C sind bereits nach 60 min nur Abbauprodukte im ^{13}C NMR Spektrum festzustellen (Abb. 6.9).

6.2.2. ^7Li -NMR-Untersuchungen

Ein großer Teil der Hydratschmelzen, welche Cellulose lösen, enthalten als Kation Lithium. Damit ist die ^7Li -NMR-Spektroskopie sehr gut geeignet, die Umgebung von Lithium in den einzelnen Hydratschmelzen sowie die Wechselwirkung zwischen der Schmelze und der gelösten Cellulose näher zu beschreiben.

Die Messungen wurden zunächst an reinen Schmelzen durchgeführt. In Abb. 6.10 sind die ^7Li -NMR-Spektren der Hydratschmelzen $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich dargestellt.

Die durchgezogene Linie unterteilt die Schmelzen bezüglich Ihrer Wechselwirkung mit Cellulose. Auf der linken Seite stehen die Schmelzen, die geringe Wechselwirkungen mit Cellulose zeigen, rechts stehen stark quellende und lösende Systeme. Nach dieser Einteilung sind Lithiumhydratschmelzen, die stark abgeschirmte Lithiumkerne haben, Löse- und Quellungsmittel für Cellulose.

Ausgehend von den in Kapitel 5.4 diskutierten Faktoren zur Lösefähigkeit von Salzhydratschmelzen auf Cellulose war zunächst nicht zu erwarten, dass gerade Lithiumhydratschmelzen mit stark abgeschirmten Kernen lösefähiger sind als weniger

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

abgeschirmte Kerne. Jedoch muss neben der strukturellen Abschirmung, die durch die Koordinationsverhältnisse bestimmt wird, auch die im NMR detektierte elektronische Abschirmung (die Elektronen um den Kern vermindern das von außen angelegte Magnetfeld) berücksichtigt werden.

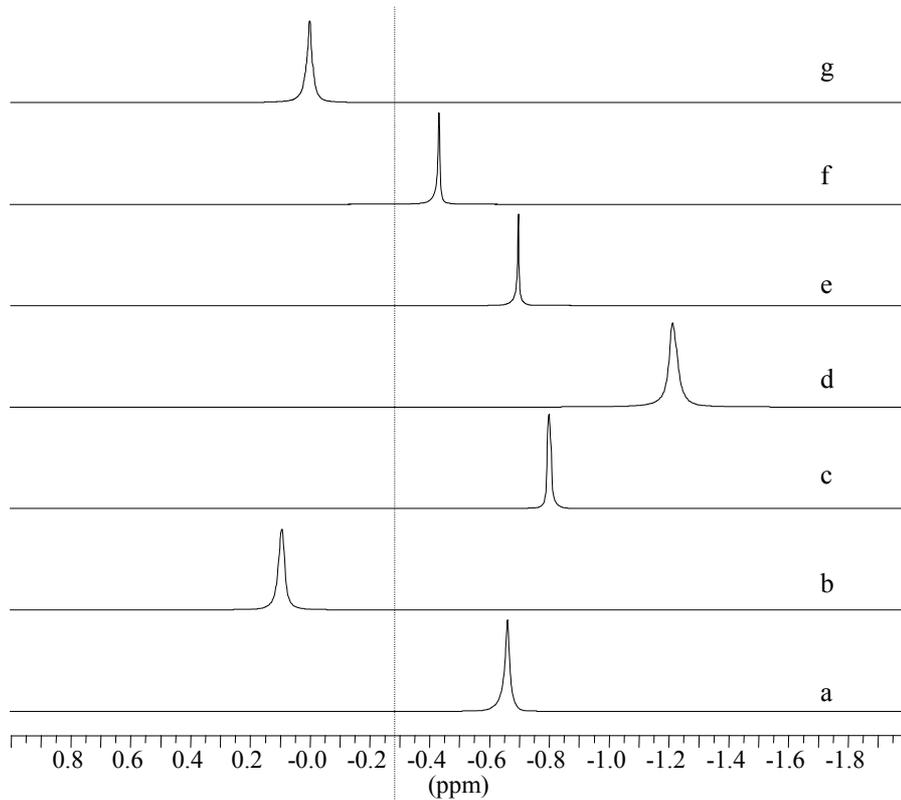


Abb. 6.10: ^7Li -NMR-Spektren a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100°C), b) $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e) $\text{LiBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, f) $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ g) $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; alle bei 90°C

Die Korrelation zwischen der Lösefähigkeit und der Abschirmung am Lithiumkern kann jedoch als Parameter zur Einordnung der Quell- und Lösekraft von lithiumhaltigen Hydratschmelzen genutzt werden.

Zur Betrachtung der chemischen Wechselwirkungen wurde Cellobiose als Modellsubstanz für Cellulose in $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst und die ^7Li -NMR-Spektren gemessen. Die Spektren in Abhängigkeit von der Cellobiosekonzentration sind in Abb. 6.11 dargestellt. Mit Zunahme der Cellobiosekonzentration ist eine Hochfeldverschiebung im Spektrum festzustellen, die für

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

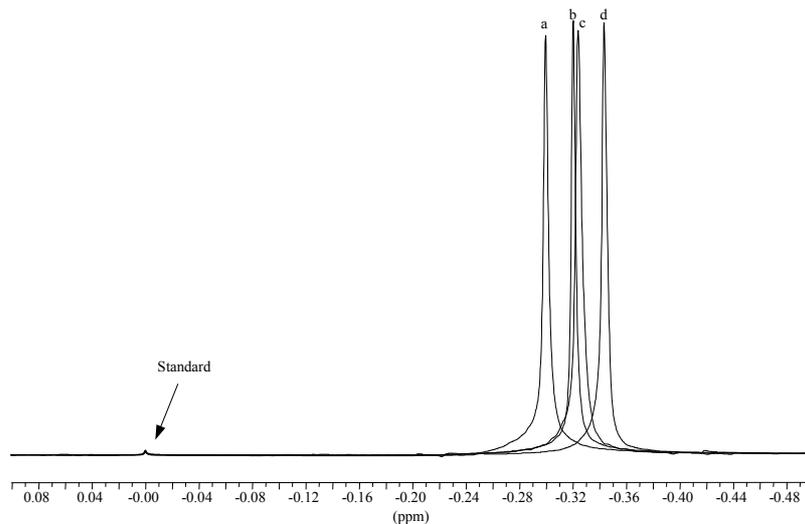


Abb. 6.11: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiCl}+5\text{H}_2\text{O}$, a) ohne, b) mit 3Ma-%, c) 5 Ma-% und d) 10 Ma-% Cellobiose; 1 M LiCl -Lösung als Standard, Raumtemperatur

eine zunehmende Abschirmung des Lithiumions spricht. Ursache dafür ist die Veränderung der chemischen Umgebung des Lithiumkerns, die durch die Wechselwirkung von Lithium mit den Hydroxylgruppen der Cellobiose hervorgerufen wird.

Die ^7Li -NMR-Untersuchungen wurden unter Verwendung von Cellulose, welche durch Behandlung in einer Salzschnmelze auf den DP von 120 abgebaut wurde, durchgeführt.

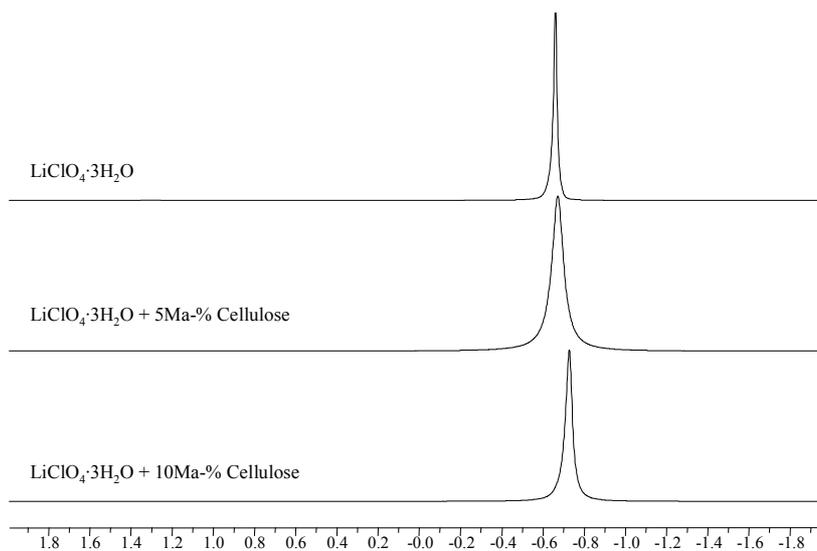


Abb. 6.12: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 5 und 10 Ma-% Cellulose, 110 °C

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Mit dieser Cellulose sind Lösungen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5 und 10 Ma-%) hergestellt und die ^7Li -NMR-Spektren im Vergleich zu reinem $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen worden (Abb. 6.12).

Wie im verwendeten Modellsystem, kann man auch in der Hydratschmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine Signalverschiebung mit steigender Cellulosekonzentration feststellen. Als Ursache muss auch hier die Wechselwirkung von Hydroxylgruppen der Cellulose mit den Lithiumkernen angeführt werden. Die Werte der chemischen Verschiebungen sowie deren Änderung nach Zusatz von Cellobiose bzw. Cellulose sind in Abb. 6.13 wiedergegeben. Die Änderungen sind gering, ordnen sich jedoch in bekannte Literaturdaten ein (Morgenstern et al. 1992).

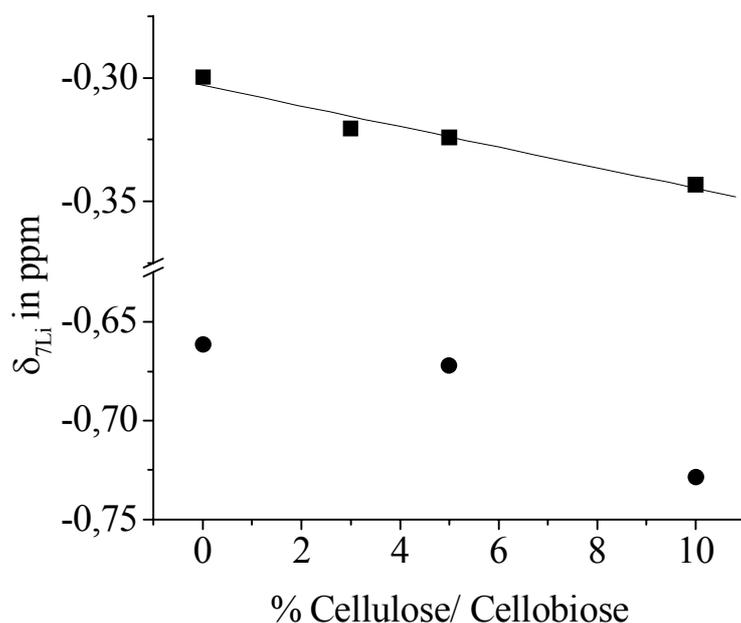


Abb. 6.13: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^7Li von der Konzentration der zugesetzten Cellobiose (■) in $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ (20 °C) und Cellulose (●) in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (110 °C)

So beobachteten Morgenstern et al. (1992) Änderungen in der chemischen Verschiebung von Lithium im System LiCl/DMAc , welche in der gleichen Größenordnung lagen. Die Autoren interpretierten diesen Effekt als Austausch von DMAc-Molekülen in der Koordinationssphäre von Lithium durch Hydroxylgruppen der Cellulose.

Für die untersuchten Systeme Cellobiose/Cellulose in $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ist zu schlussfolgern, dass verbrückt koordinierende Wassermoleküle am Lithium durch die Hydroxylgruppen der Cellulose ersetzt werden, die dann die Koordinationssphäre von Lithium ausfüllen. Schematisch ist das in Abb. 6.14 dargestellt.

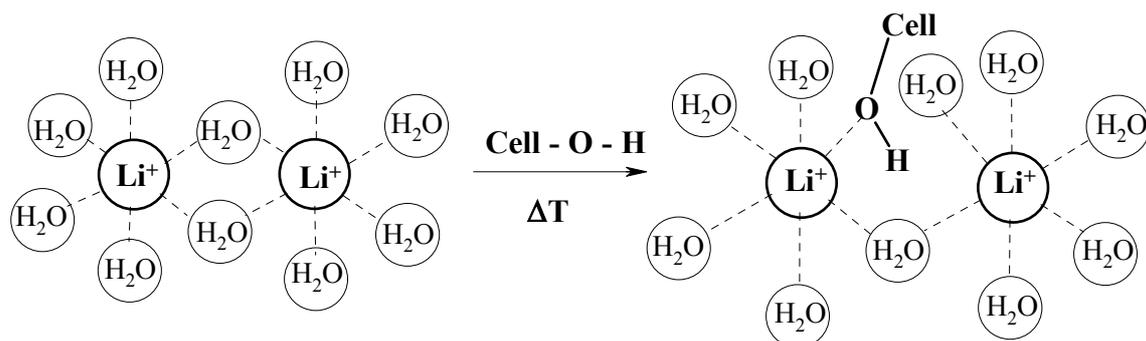


Abb. 6.14: Cellulosekoordination in lithiumhaltigen Salzschnmelzen (schematisch)

Bei Untersuchungen im geschmolzenen $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde im ^7Li -NMR-Spektrum ein anderes Verhalten beobachtet. Nach Zugabe von 3 Ma-% Cellulose verbreitert sich die Linie des ^7Li -Signals (Abb. 6.15b) im Vergleich zur reinen Schmelze (Abb. 6.15a). Nach dem Lösen von 10 Ma-% Cellulose in der Schmelze ist eine Tieffeldverschiebung des Lithiumsignals und damit die Entschirmung am Lithium festzustellen (Abb. 6.15c).

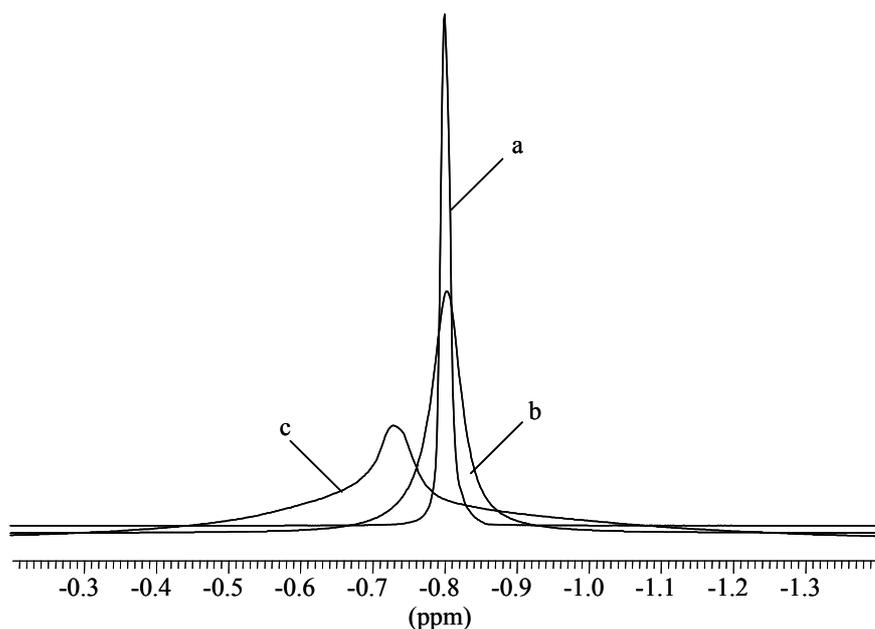


Abb. 6.15: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; a) ohne, b) mit 3 Ma-% und c) 10 Ma-% Cellulose, 90 °C

Um den anderen Gang der chemischen Verschiebungen nach Cellulosezugabe zu erklären, muss man zunächst in Betracht ziehen, dass in $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine stärkere elektronische Abschirmung festzustellen ist als im $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 6.10). Das Lösen der Cellulose führt zur Wechselwirkung der Hydroxylgruppen der Cellulose mit dem Lithium, jedoch ist die abschirmende Wirkung der Cellulose geringer als die der Thiocyanationen.

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Alle bisher durchgeführten Untersuchungen geben einen indirekten Beweis für die Wechselwirkungen zwischen Cellulose und den Salzschnmelzen. Die Verwendung der 2D-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, direkte Wechselwirkungen nachzuweisen.

6.2.3. 2D-NMR-Untersuchungen

Unter Verwendung der HOESY-Spektroskopie (Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy) sollte versucht werden, Beweise für die direkten Wechselwirkungen zwischen Cellulose und Salzschnmelzen zu erhalten. Das HOESY-Experiment gibt dabei Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Kernspins, wobei direkte dipolare Wechselwirkungen zwischen dem Kern und benachbarten Protonen genutzt werden (Yu und Levy, 1984). Die experimentelle Technik ist von Braun et al. (1996) beschrieben worden.

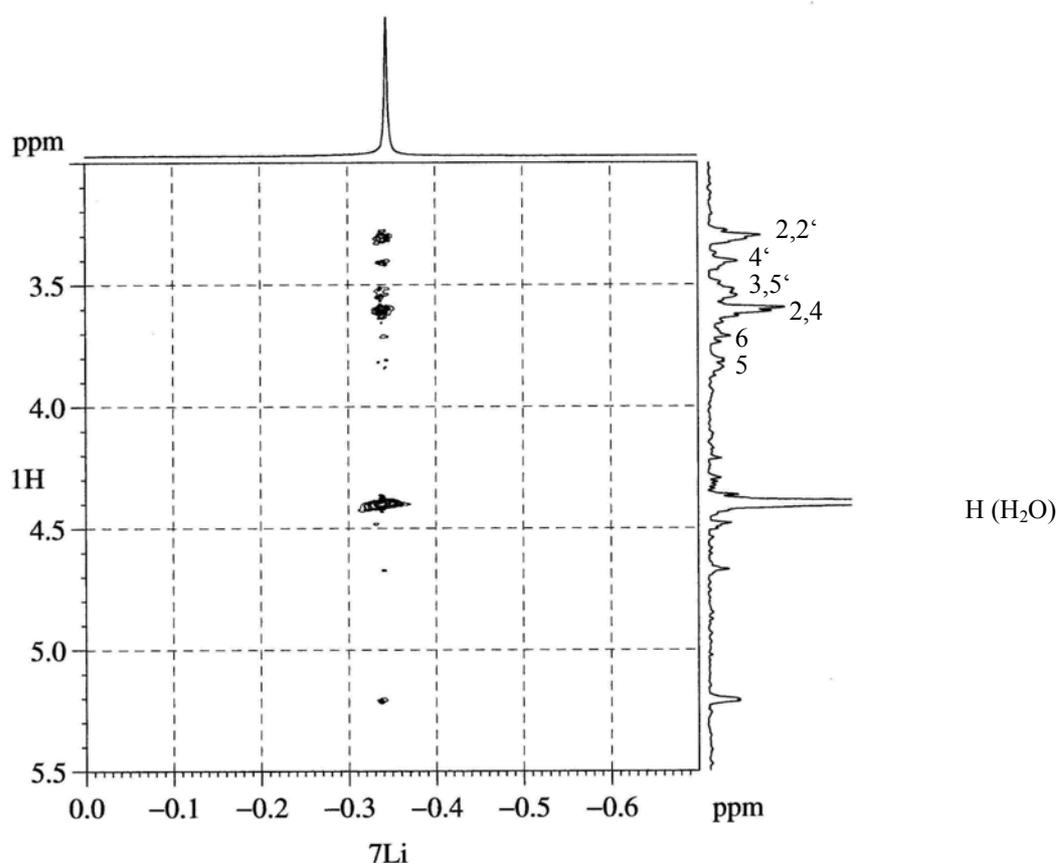


Abb. 6.16: ${}^7\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ HOESY- Spektrum von Cellobiose in $\text{LiCl}+5\text{D}_2\text{O}$, $t_m=2,5$ s

Bisherige Anwendungen dieser Technik in der organischen Lithiumchemie nutzten den ${}^6\text{Li}$ Kern zur Aufnahme der Korrelationspektren. Von Brendler et al. (2001) wird der ${}^7\text{Li}$ Kern

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

zur Detektion der Wechselwirkungen eingesetzt. Die Messbedingungen sind für das Modellsystem Cellobiose/LiCl+5D₂O ebenfalls beschrieben (Brendler et al. 2001).

Das ⁷Li-¹H-HOESY-Spektrum von Cellobiose (10 Ma-%) in LiCl+5D₂O ist in Abb. 6.16 dargestellt. Zur Zuordnung der Protonensignale wurden ¹H-¹³C-Korrelationsspektren im Lösemittel LiCl+5D₂O aufgenommen (Brendler et al., 2001). Für die Zuordnung der Kohlenstoffsignale in Cellobiose wurde die Daten von Nehls et al. (1994) verwendet.

Im Spektrum sind die Korrelationssignale zwischen Lithium und den CH- und CH₂- Protonen von Cellobiose neben den von Wasser (im D₂O) und Lithium zu beobachten. Die Signalintensität der Korrelationspeaks von Cellobiose mit Lithium sowie von Wasser mit Lithium ist vergleichbar. Durch die starke Abhängigkeit der Signalintensität vom internuklearen Abstand (Signalintensität proportional r^{-6}) zeigt dies, dass sowohl die Protonen der Cellobiose als auch die des Wassers in die erste Koordinationssphäre des Lithiums eindringen.

Vergleicht man die ¹H Projektion aus dem HOESY Spektrum mit dem 1D ¹H Spektrum stellt man fest, dass die Intensität der Signale nicht gleich ist. Die Signale der C-2 Protonen haben im 2D Spektrum eine höhere Intensität als im 1D Spektrum. Das bedeutet, dass eine bevorzugte Koordination der an C-2 gebundenen Hydroxylgruppen der Cellobiose am Lithium erfolgt.

Die Untersuchungen aus dem Modellsystem Cellobiose/LiCl sollten nun auf Cellulose übertragen werden. Durch relativ lange Messzeiten (10-48 h) wurde angestrebt, die Messungen bei Raumtemperatur durchzuführen. Dazu musste zunächst ein lithiumhaltiges Lösungsmittel für Cellulose gefunden werden, was bei Raumtemperatur flüssig ist. Für die Untersuchungen wurde die Schmelze LiCl+5H₂O ausgewählt, die jedoch nur ein Quellungsmittel für Cellulose mit einem DP 300-1300 darstellt. Lösungen von (5 Ma-%) können in dieser Schmelze dann hergestellt werden, wenn die Cellulose vorher in der Salzschmelze LiClO₄·3H₂O/MgCl₂·6H₂O auf einen DP von ca. 100 abgebaut wird.

In Abb. 6.17 ist das ⁷Li-¹H-HOESY-Spektrum von Cellulose (5 Ma-%) in LiCl+5D₂O dargestellt.

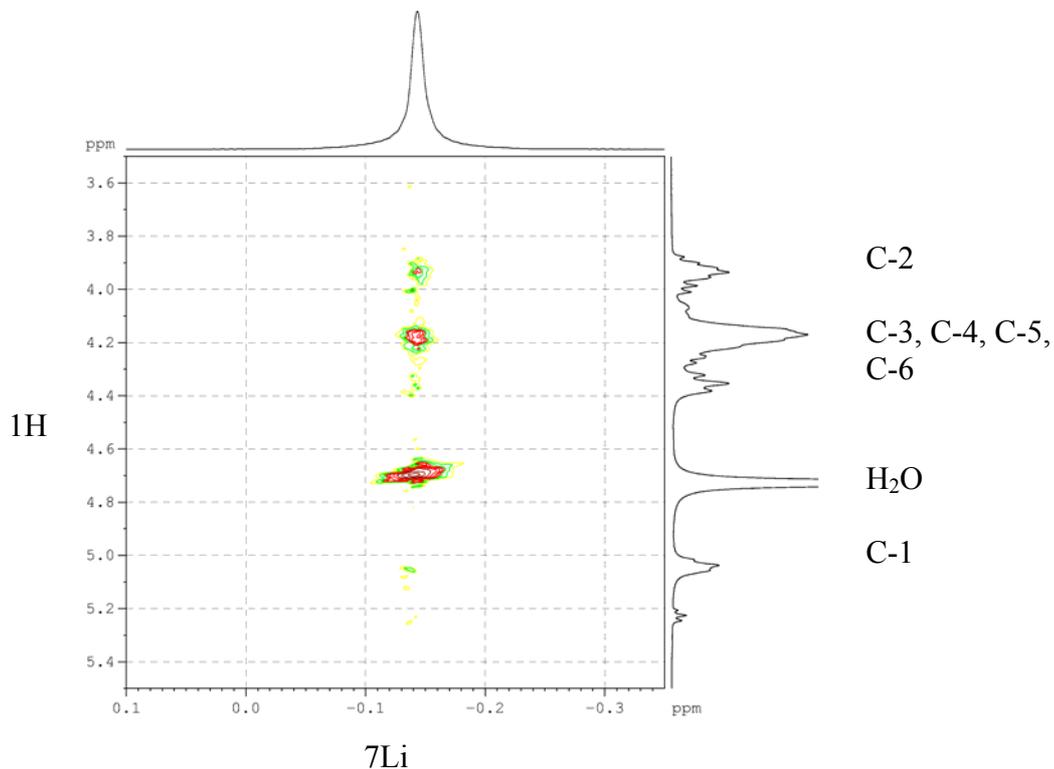


Abb. 6.17: ${}^7\text{Li}$ - ${}^1\text{H}$ HOESY-Spektrum von Cellulose (5 Ma-%) in $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$

Im Spektrum sind die verschiedenen Korrelationssignale auf Grund der Wechselwirkung der Lithiumkerne mit den Protonen von Cellulose sowie dem Wasser sichtbar. Dabei ist zu beobachten, dass die Signalintensitäten der Protonen an den verschiedenen Kohlenstoffpositionen unterschiedlich sind. Das Korrelationssignal für Protonen an den C-2 Positionen ist viel stärker ausgeprägt als an den C-1 und C-6 Positionen. Das bedeutet eine Bevorzugung der Koordination der Hydroxylgruppen an den C-2 Positionen gegenüber denen an C-6.

Hiermit ist erstmals der direkte Beweis für die Bevorzugung einer Position der Cellulose bei Koordination mit einem Kation in einem Lösemittel erbracht worden. Am Beispiel der anorganischen Salzschnmelze $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$ und unter Verwendung der ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie (Brendler et al. 2001) konnte diese grundlegende Aussage dargelegt werden (Fischer et al. 2003).

Aus den Untersuchungen kann eine Struktur in der Schmelze $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$ mit Cellulose vorgeschlagen werden (Abb. 6.18). Dabei koordiniert das Lithiumkation bevorzugt an den

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Hydroxylgruppen von C-2 und C-3 der Cellulose. Die Hydroxylgruppe an C-3 muss aus sterischen Gründen zusammen mit der an C-2 gebundenen Gruppe mit in die Koordination einbezogen sein.

Aus den spektroskopischen Daten kann eindeutig geschlossen werden, dass die Hydroxylgruppe an der C-6 Position nicht an Lithium koordiniert.

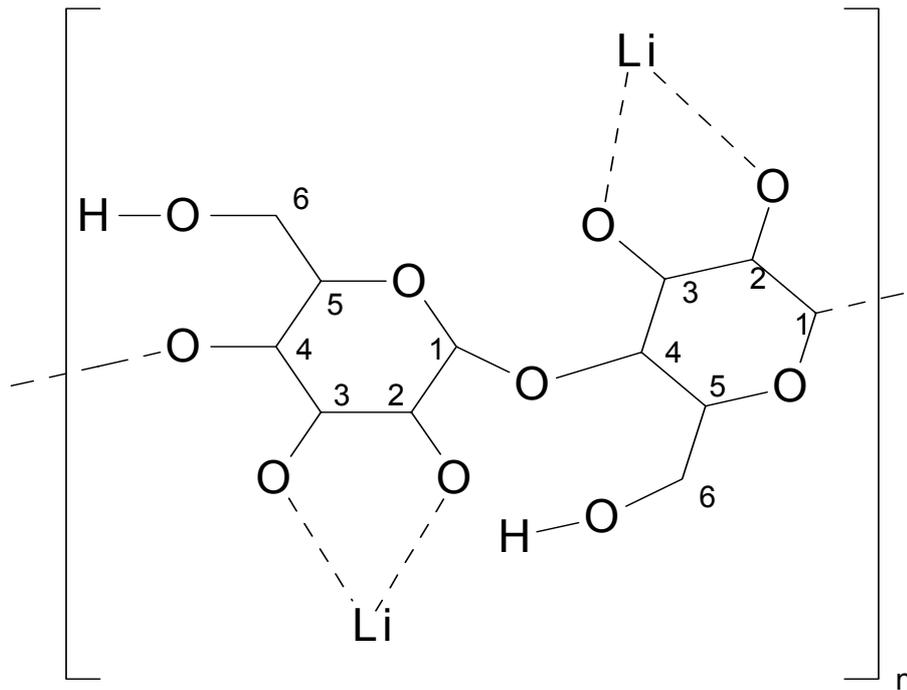


Abb. 6.18: Modell für die Koordinationsverhältnisse von Cellulose in $\text{LiCl}+5\text{D}_2\text{O}$

Die Struktur ist analog zu der von Burchard et al. (1994) aus Lichtstreuendaten vorgeschlagenen Struktur von Cellulose in Schweizers Reagenz.

Es sollte möglich sein, weitere lithiumhaltige Lösemittel für Cellulose mit der Methode der ^7Li - ^1H HOESY-Spektroskopie näher zu charakterisieren (Peters, 2003) sowie die Frage der Struktur im Celluloselösemittel DMAc/LiCl zu klären.

6.3. Ramanspektroskopische Untersuchungen an Cellulose in Salzschnelzen

Die Untersuchungen hatten zum Ziel, die Wechselwirkungen in der Schmelze zwischen Cellulose und dem Salz näher zu charakterisieren. Dabei sollte zum einen die Rolle des schwingungsspektroskopisch zugänglichen Anions geklärt werden sowie die Bildung von Additionsverbindungen zwischen Cellulose und dem Salz. Des Weiteren war der Zustand der Cellulose im Salz von Interesse.

6.3.1. Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Bildung amorpher Cellulose

Amorphe Cellulose wurde als Vergleichssubstanz zur Beschreibung des Zustandes der Cellulose im Salz benötigt. Bei der Herstellung wurde ramanspektroskopisch die Bildung der amorphen Cellulose verfolgt.

Es wurden dabei zwei Wege zu Bildung amorpher Cellulose untersucht. Zum einen erfolgte eine Quellung von Cellulose mit flüssigem Ammoniak bei -45 °C , anschließend ist der Ammoniak langsam (6 h) abgedampft worden. Röntgenuntersuchungen zeigten die Bildung amorpher Strukturen neben der Modifikation Cellulose III, dass heißt, es konnte auf diesem Weg keine reine amorphe Cellulose hergestellt werden.

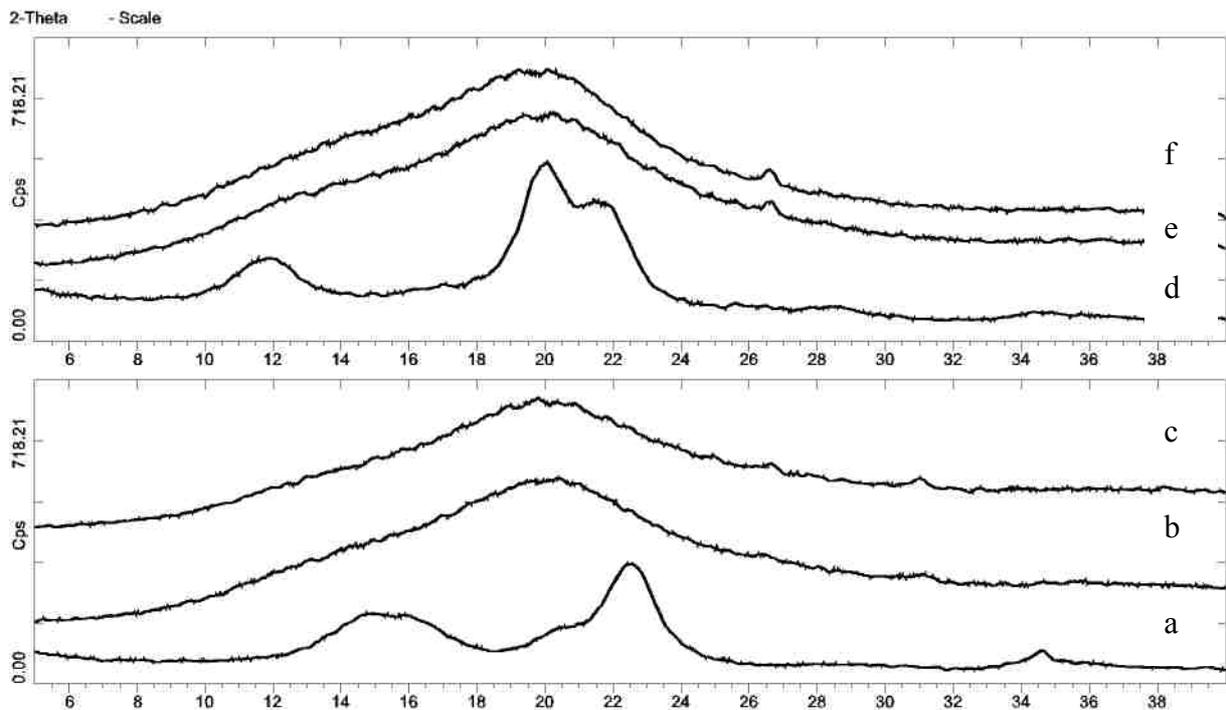


Abb. 6.19: Röntgenweitwinkelaufnahmen von a) Cellulose I sowie nach b) 30h und c) 50h Mahlung; d) Cellulose II sowie nach e) 30h und f) 50h Mahlung

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Als effektivere Methode erwies sich die Präparation durch Mahlung, welche in der Literatur beschrieben ist (Kimura et al. 1995).

Unter Verwendung einer Planetenmühle (Netzsch) wurden Cellulose I und II unterschiedliche Zeiten (6-50 h) bei einer Umdrehungszahl von 5000 U/min gemahlen.

Aus den Röntgenaufnahmen wird ersichtlich, dass eine amorphe Cellulose sich bereits nach 30 h Mahlung gebildet hat, nach einer Mahlungsdauer von 50 h ist keine weitere Veränderung im Röntgenbeugungsbild zu verzeichnen (Abb. 6.19).

Die strukturelle Veränderung von Cellulose I und Cellulose II durch Mahlung konnte durch ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen bestätigt werden (Peters, 2003).

Die Ramanuntersuchungen ergeben interessante Effekte, wenn man die Bildung der amorphen Cellulose aus den polymorphen Formen Cellulose I und II betrachtet (Abb. 6.20).

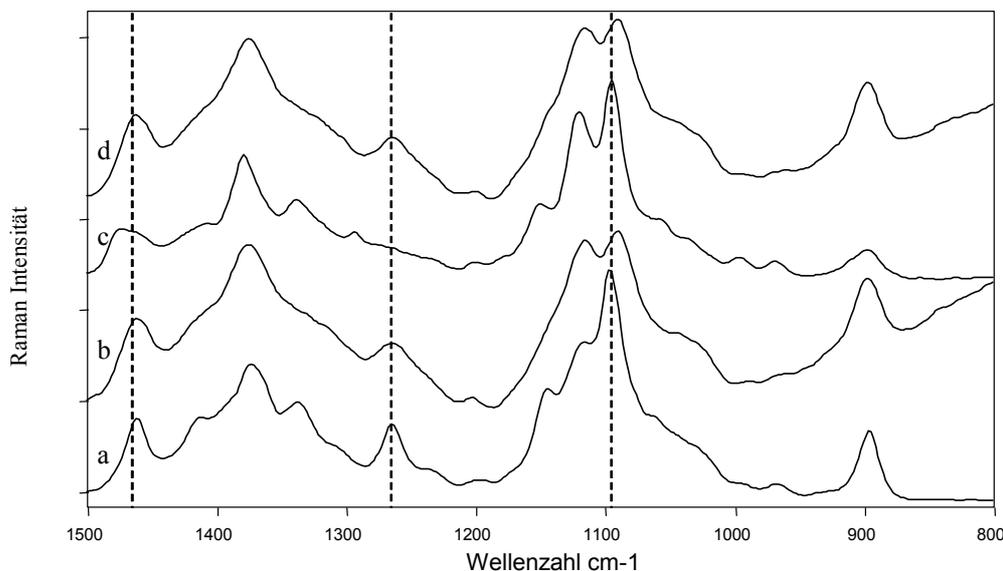


Abb. 6.20: FT-Ramanspektren von a) Cellulose II und b) nach 30 h Mahlung; c) Cellulose I und d) nach 30 h Mahlung

Cellulose I und II sind im Ramanspektrum durch charakteristische Schwingungen unterscheidbar (Kap.7.1.1.). Die Schwingung δ (CH₂) für Cellulose I ist durch zwei Banden charakterisiert (1455 und 1476 cm⁻¹), bei Cellulose II hingegen tritt nur eine Schwingung δ (CH₂) auf (1461 cm⁻¹). Für Cellulose II kann eine Schwingung τ (CH₂) bei 1262 cm⁻¹ zugeordnet werden, welche für Cellulose I nicht im Ramanspektrum nachweisbar ist (Abb. 6.20).

Die Amorphisierung ausgehend von Cellulose I und II führt zu identischen Ramanspektren im untersuchten Wellenzahlbereich (Abb. 6.20 b,d). Für beide Formen Cellulose I und II ist beim

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Übergang zur amorphen Cellulose die Verschiebung der Schwingung bei 1095 cm^{-1} (ν COC Ringschwingung) zu niedrigen Wellenzahlen charakteristisch.

Das Spektrum von Cellulose I zeigt zwei weitere charakteristische Veränderungen. Aus den zwei Banden für δ (CH_2) (1455 und 1476 cm^{-1}) wird eine Schwingung bei 1460 cm^{-1} , eine zusätzliche Schwingung tritt bei 1261 cm^{-1} auf.

Hingegen werden diese Schwingungen der Cellulose II bei der Amorphisierung in ihrer Lage nicht verändert, sondern nur verbreitert.

Das heißt, dass Ramanspektrum der amorphen Cellulose ist dem von Cellulose II ähnlicher.

Man kann bei amorpher Cellulose keine Rückschlüsse ziehen, aus welcher Modifikation sie gebildet wurde.

6.3.2. Untersuchungen an unterkühlten Schmelzen

Durch die Untersuchungen von gelöster Cellulose in unterkühlten Schmelzen sollte versucht werden, spezifische Wechselwirkungen zwischen Cellulose und den Komponenten der Salze zu beschreiben sowie Aussagen zur Konformation der Cellulose zu machen.

Drei Schmelzsysteme kamen zur Anwendung, welche alle Lösemittel für Cellulose darstellen: $\text{LiSCN}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$.

Mit allen Schmelzen wurden zunächst 5%ige Lösungen von Cellulose hergestellt. Während die Schmelze $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig bleibt, kann man die Schmelzen von $\text{LiSCN}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$ durch schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur in einen glasartigen Zustand überführen. Bei allen abgekühlten Schmelzen konnte man kein Ausfallen von Cellulosefasern feststellen. Somit kann man davon ausgehen, dass die zwischen Cellulose und der Salzhydratschmelze vorliegenden Wechselwirkungen in der Lösung auch im festen Zustand erhalten bleiben und damit der spektroskopischen Untersuchung zugänglich sind.

In Abb. 6.21 sind die Ramanspektren von gelöster Cellulose in den oben erwähnten Schmelzen nach dem Abkühlen im Vergleich zu Cellulose I und Cellulose II dargestellt. Charakteristische Unterschiede in den Ramanspektren zwischen Cellulose I und II im angezeigten Frequenzbereich wurden von Schenzel und Fischer (2001) beschrieben. Die

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

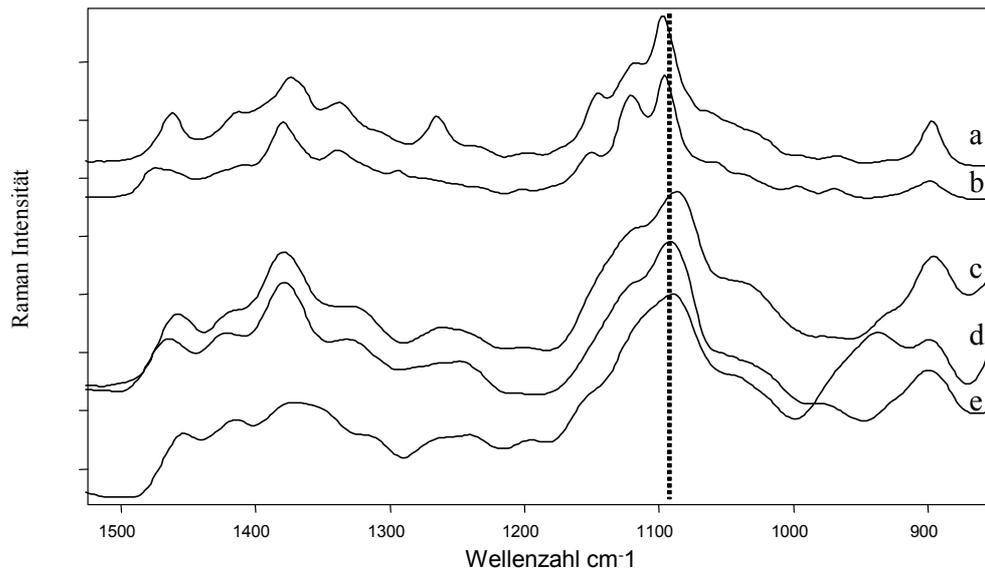


Abb. 6.21: FT- Ramanspektren von a) Cellulose II, b) Cellulose I, sowie Cellulose in c) $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiSCN}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e) $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$

reinen Salze zeigen keine Ramanbanden im gewählten Bereich. Die auftretenden Schwingungen, welche der Cellulose zugeordnet werden, sind im Vergleich zu den reinen Cellulosen durch breitere Banden gekennzeichnet. Typische Schwingungen, die für die einzelnen Modifikationen charakteristisch sind, können nicht zugeordnet werden. Jedoch kann man in den Ramanspektren von Cellulose in der Salzschnmelze eine Verschiebung der C-O-C Valenzschwingung (---) zu geringeren Wellenzahlen im Vergleich zur reinen Cellulose feststellen. Diese Verschiebung kann durch eine Wechselwirkung der Cellulose mit der Schmelze oder durch die Konformation der Cellulose im Salz verursacht sein.

Um den Zustand der Cellulose im Salz mit dem amorpher Cellulose zu vergleichen sind in Abb. 6.22 die Ramanspektren der Cellulose in den verschiedenen abgekühlten Schmelzen mit dem amorpher Cellulose verglichen. Wie aus Abb. 6.22 ersichtlich wird, ist die Lage der C-O-C Valenzschwingung bei amorpher Cellulose und der Cellulose im Salz nahezu identisch. Weiterhin sind typische Schwingungen von amorpher Cellulose bei 1260 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} in ihrer Lage der von Cellulose in den Salzschnmelzen ähnlich.

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

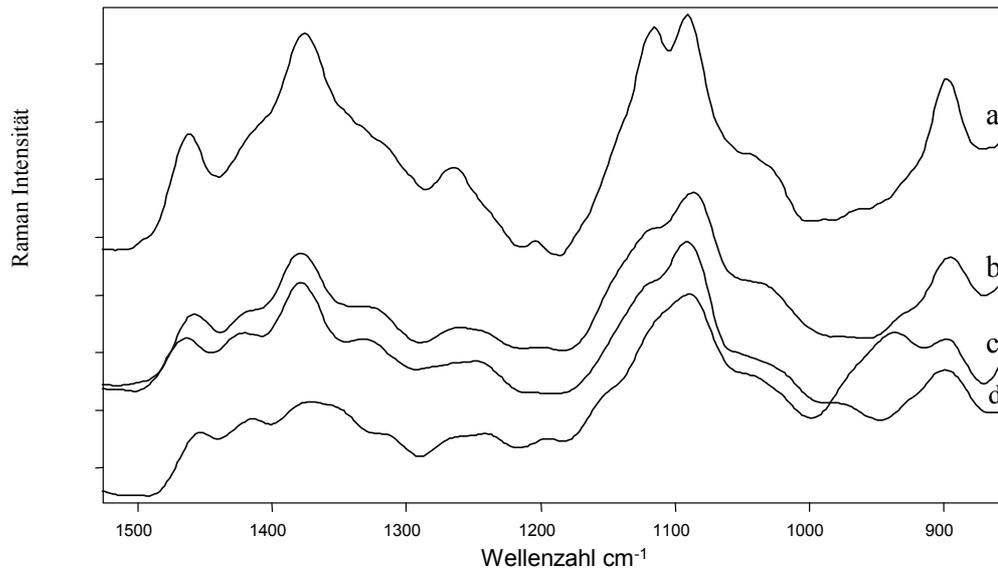


Abb. 6.22: FT- Ramanspektren von a) amorpher Cellulose sowie Cellulose in b) $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$

Die Messung der Ramanspektren zeigt, dass Cellulose in der abgekühlten Schmelze in einem amorphen Zustand vorliegt. Es sind aus den Ramanspektren keine weiteren Hinweise auf das Vorliegen spezieller Wechselwirkungen, z.B. Addukte oder Additionsverbindungen, zu entnehmen. Die Verschiebung der Schwingungslagen im Ramanspektrum von Cellulose im Salz konnte eindeutig dem amorphen Zustand zugeordnet werden.

Diese Aussage konnte mit Hilfe von ^{13}C -CP/MAS-NMR-Messungen für alle oben diskutierten Schmelzen bestätigt werden.

In Abb. 6.23 sind die ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren von durch Mahlung hergestellter amorpher Cellulose (Kap.6.3.1.) und Cellulose in $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$ gegenübergestellt.

Die Spektren der Cellulosen sind nahezu identisch. Charakteristisch für das NMR Spektrum amorpher Cellulose ist das Auftreten von breiten Banden bei 84 ppm (C-4) und 63 ppm (C-6). Der Peak bei 98 ppm ist der C-1 Endgruppe zugeordnet, dieser ist jedoch in der Intensität unterschiedlich (Miciel et al., 1982). Die Probe, welche durch Mahlung hergestellt wurde, zeigt eine deutlich höhere Intensität für die C-1 Endgruppe als die Cellulose in der Salzschnmelze. Das ist mit einer starken Verkürzung der Celluloseketten beim Mahlen erklärbar. Cellulose hingegen, welche in der Schmelze gelöst wurde, zeigt keine signifikante Verringerung der Kettenlänge (Kap. 7.2.)

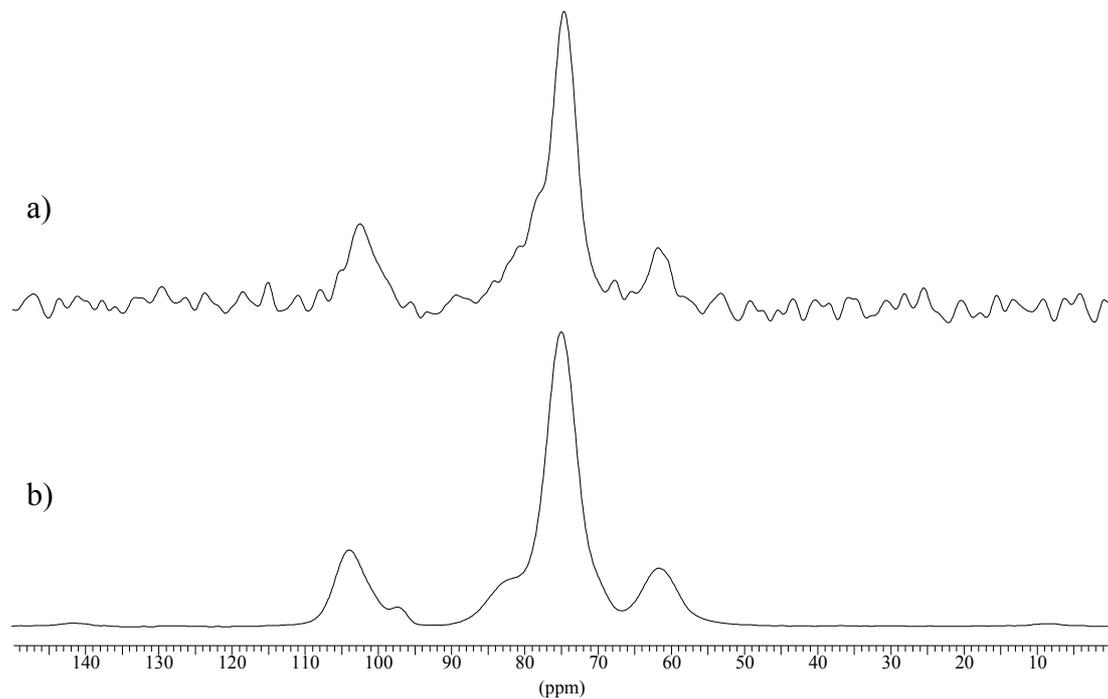


Abb. 6.23: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektrum von a) Cellulose in $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$ und b) amorpher Cellulose

Die Bildung amorpher Cellulose als Zwischenzustand beim Lösen in Salzschnmelzen ist ein Nachweis dafür, dass das Lösemittel in die Struktur der Cellulose eindringen kann. Voraussetzung für das Auftreten der amorphen Cellulose ist, dass die kristallinen Strukturen und Bereiche weitgehend aufgelöst werden und damit auch ein Grossteil der intermolekularen Wasserstoffbrücken. Amorphe Cellulose wandelt sich immer in die stabile Form Cellulose II um. Bei Cellulose, die in der Salzhydratschmelze gelöst ist, ist diese Umwandlung nach Entfernen des Salzes zu beobachten (Kap. 7.1.).

Im Ramanspektrum von Cellulose sind im Bereich zwischen 2700 und 3000 cm^{-1} die symmetrischen und assymetrischen CH_2 -Valenzschwingungen der Cellulose zu sehen, welche durch die Wasserstoffbrückenbindungen nicht als separierte Banden vorliegen (Abb. 6.24 a).

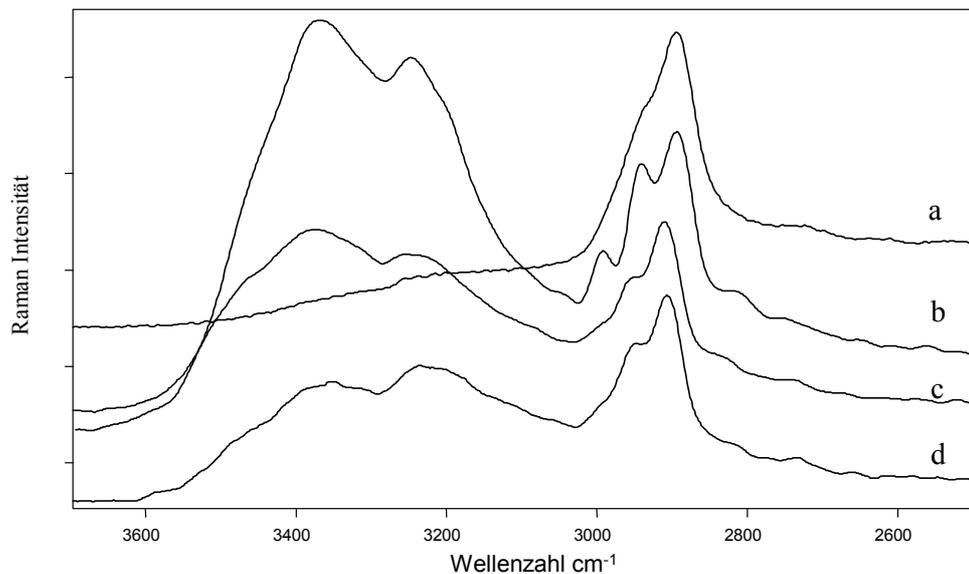


Abb. 6.24: FT- Ramanspektren von a) Cellulose I sowie Cellulose in b) $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{LiCl}+2\text{ZnCl}_2+6\text{H}_2\text{O}$

Die Spektren der Cellulose im Salz zeigen deutlich eine Aufspaltung dieser Schwingungen, was für eine freiere Beweglichkeit der CH_2 -Gruppen spricht. Das kann man mit dem teilweisen Aufbrechen der Wasserstoffbrücken erklären.

6.4. Literatur

- Berne, J. B., Pecora, R., (1976) „Dynamic Light scattering“, Wiley, New York,
Braun, S., Kalinowski, H.-O., Berger, S., (1998) in 150 and More Basic NMR Experiments., VCH, Weinheim, S. 413
Brendler, E., Fischer, S., Leipner, H., (2001), Cellulose, 8, 283
Burchard, W., (1983), Adv. Pol. Sci. 48, Springer-Verlag, Berlin, New York, Heidelberg
Burchard, W., Habermann, N., Klüfers, P., Seger, B., Wilhelm, U., (1994) Angewandte Chemie 106 (8) 936
Fischer, S., Leipner, H., Thümmel, K., Brendler, E., Peters, J., (2003), Cellulose, im Druck
Kimura, K., Shimizu, Y., Hayashi, J., (1995) in Cellulose and Cellulose Derivates, Physico-chemical aspects and industrial applications, Ed. J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams, Kratky, O., Porod, G. (1949) Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 68, 1106
Miciel, G.E., Kolodziejcki, W.L., Bertran, M., Dale, B. E., (1982) Macromolecules, 15, 686
Morgenstern, B., Kammer, H.W., Berger, W., Skrabal, P., (1992) Acta Polymer., 43, 356
Nehls, I., Wagenknecht, W., Philipp, B., Stscherbina, D., (1994) Prog. Polym. Sci., 19, 29
Peters, J., (2003), Dissertation A, TU Bergakademie Freiberg, in Vorbereitung
Röder T, Morgenstern B (1999) Polymer 40:4143
Röder, T., Morgenstern, B., Schelosky, N., Glatter, O., (2001) Polymer, 42, 6765

6. Der Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen

Röder, T., (1998) Dissertation A, TU Dresden

Schenzel, K., Fischer, S., (2001) Cellulose, 8, 49

Schnablegger, H., Glatter, O., (1991) J. Applied Optics 30, 4889

Wagenknecht, W., Drechsel, U., Loth, F., (1998) Das Papier, 11, 643

Yu, Ch., Levy, G.C., (1984), J. Am. Chem. Soc., 106, 6533

Zimm, H., (1948) J. Chem. Phys., 16, 1099

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnelzen

7.1. Modifikationsänderung von Cellulose

7.1.1 Ramanuntersuchungen zur Umwandlung von Cellulose I in II

Die polymorphen Formen der Cellulose können mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Die Ramanspektroskopie stellt dabei eine Methode zur strukturellen Charakterisierung dar. Die Grundlagen zur Beschreibung der polymorphen Formen von Cellulose mittels Ramanspektroskopie wurden durch Atalla (1976, 1983), Atalla et al. (1984) sowie Wiley und Atalla (1987) erarbeitet.

Ramanuntersuchungen an mercerisierter Cellulose

Gegenstand der eigenen Untersuchungen war es, die FT-Ramanspektroskopie auf die Unterscheidung der Formen Cellulose I und II anzuwenden. Dabei sind eine kristalline Cellulose I sowie eine regenerierte Cellulose II untersucht sowie die Schwingungen im Bereich zwischen 1500 und 170 cm^{-1} zugeordnet worden (Schenzel und Fischer, 2001).

Um Schwingungen zu finden, die sich beim Übergang von der Form Cellulose I zu II ändern und als charakteristische Schwingungen zur Unterscheidung genutzt werden können, ist eine Cellulose (dissolving pulp DP=1270) mit verschiedenen Konzentrationen Natronlauge (0-16 Ma-%) behandelt worden. Die Umwandlung von Cellulose I in II wurde zunächst röntgenografisch verfolgt (Abb. 7.1).

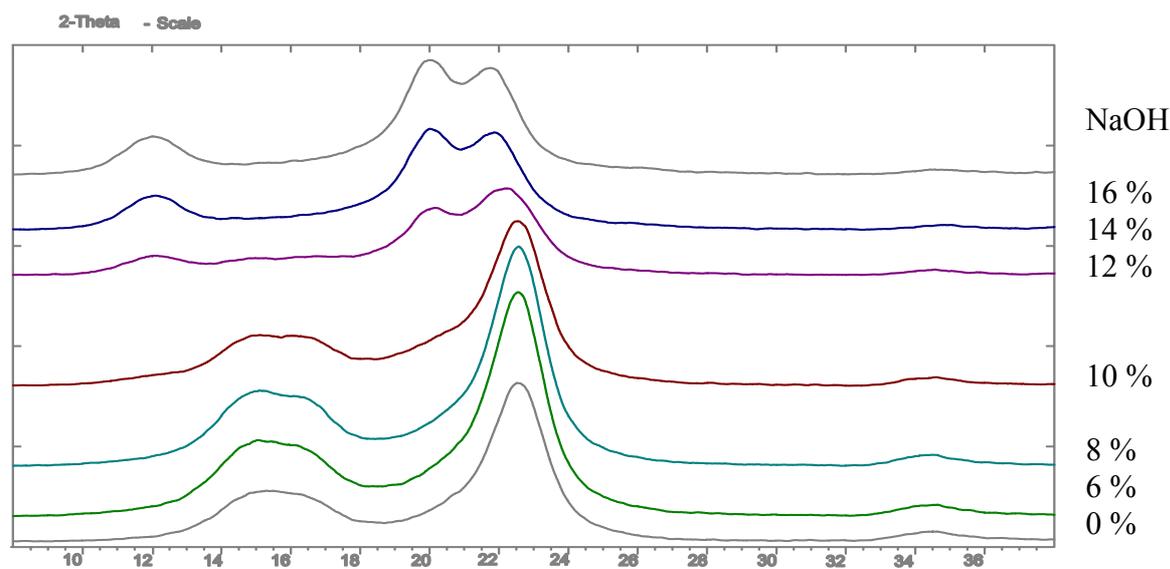


Abb. 7.1: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose nach Behandlung mit 0-16 Ma-% NaOH

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Die Alkalisierung mit 6-10 Ma-% NaOH führt zu keiner signifikanten Änderung der Röntgendiffraktogramme. Die Behandlung mit 12 Ma-% NaOH führt zur teilweisen Umwandlung von Cellulose I in II. Aus der Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme kann man auf eine vollständige Umwandlung nach Zusatz von 14 Ma-% NaOH schließen, was an den Intensitätsverhältnissen der Reflexe von Cellulose II erkennbar wird.

Diese röntgenografisch charakterisierten Proben wurden als Standards zur Untersuchung der Celluloseumwandlung verwendet. In Abb. 7.2 sind die FT-Ramanspektren im Bereich von 1500 bis 170 cm^{-1} für diese Proben dargestellt.

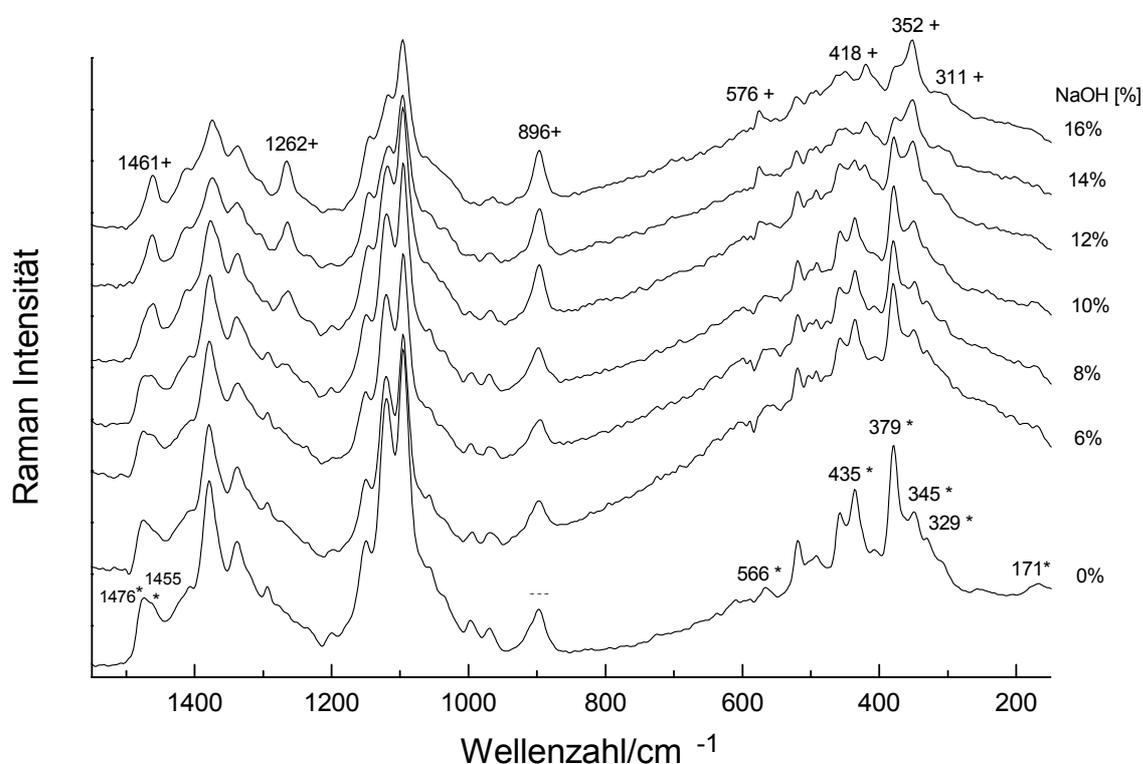


Abb. 7.2: FT- Ramanspektren von Cellulose nach Behandlung mit NaOH, -charakteristische Reflexe für Cellulose I (*), und Cellulose II (+)

Die charakteristischen Schwingungen für die Form Cellulose I (*) sind bis zu Konzentrationen von 10 Ma-% NaOH im Ramanspektrum unverändert. Eine mit 12 Ma-% NaOH behandelte Cellulose zeigt typische Schwingungen für beide Formen, ab einer Konzentration von 14 Ma-% sind nur typische Schwingungen für Cellulose II (+) nachweisbar. Die Ergebnisse der Ramanmessungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen.

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnelzen

Die Zuordnung aller Schwingungen im Ramanspektrum ist bei Schenzel und Fischer (2001) zu finden, die zur Unterscheidung der polymorphen Formen Cellulose I und II verwendeten Schwingungen sind in Tab. 7.1 zusammengestellt.

Tab. 7.1: Zuordnung der charakteristischen Schwingungen im FT-Ramanspektrum für die Polymorphe Cellulose I (*) und Cellulose II (+)

Cellulose I [cm ⁻¹]	Cellulose II [cm ⁻¹]	Zuordnung der Schwingung
1476 m*		δ (CH ₂) scissors
	1461 m+	δ (CH ₂) scissors
1455 w*		δ (CH ₂) scissors and δ (COH)
	1262 mw+	δ (CH ₂), δ (HCC), δ (HCO)
904 w, sh*		δ (H(β) (C(1) C)
894 vw*	896 mw+	δ (H(β) (C(1) C)
	576 w+	δ (COC)
566 w*		δ (COC)
435 m*		ν (CCO) ring
	418 mw, +	ν (CCO) ring
379 m*		δ (CCC) ring
	352 m+	δ (CCC) ring
345 mw*		δ (CCC) ring
329 w*		δ (CCC) ring
	311 w, +	δ (CCC) ring
171 vw*		τ (COH)

Unter Verwendung der in Tab. 7.1 zusammengestellten Schwingungen ist es möglich, sehr schnell eine Modifikationszuordnung von Cellulose durchzuführen. Dabei kommen die Vorteile der Ramanspektroskopie wie kurze Messzeiten (5-10 min), geringe Probenmenge (5 mg Cellulose) sowie einfache Probenvorbereitung zum Tragen. Weiterhin können feuchte Celluloseproben sowie Fasern oder andere Formkörper ohne Vorbereitung vermessen werden. Dies alles stellt gegenüber den Standardmethoden zur Strukturcharakterisierung (WAXS, NMR, IR) von Cellulose und cellulosehaltigen Polymeren einen entscheidenden Vorteil dar.

Ramanuntersuchungen an Cellulose aus Salzhydratschnelzen

Aus Salzschnelzen regenerierte Cellulose wurde mittels FT-Ramanspektroskopie charakterisiert. Die Regeneration der Cellulose erfolgte durch Auswaschen des Salzes mit Wasser. Beispiele für die Ramanspektren von regenerierten Cellulosen sind in Abb. 7.3 (a-d) zusammengestellt. Es handelt sich bei allen Proben um Cellulose der Modifikation Cellulose

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

II. Diese Modifikation konnte generell allen Celluloseproben zugeordnet werden, die zuvor in Salzschnmelzen gelöst waren.

Nach Hattori et al. (1998), welche die Auflösung in der Salzschnmelze $\text{Ca}(\text{SCN})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ untersuchten, wandelt sich Cellulose nicht in die Modifikation Cellulose II um, wenn mit Aceton oder Methanol regeneriert wird.

Eigene Untersuchungen im System Cellulose/ $\text{LiSCN}\cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$ zeigen, dass ein Regenerieren der gelösten Cellulose mit Aceton oder Methanol ebenfalls zur Bildung von Cellulose II führt. Der Nachweis wurde sowohl mit FT-Ramanspektroskopie (Abb.7.3 d) als auch mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektroskopie durchgeführt.

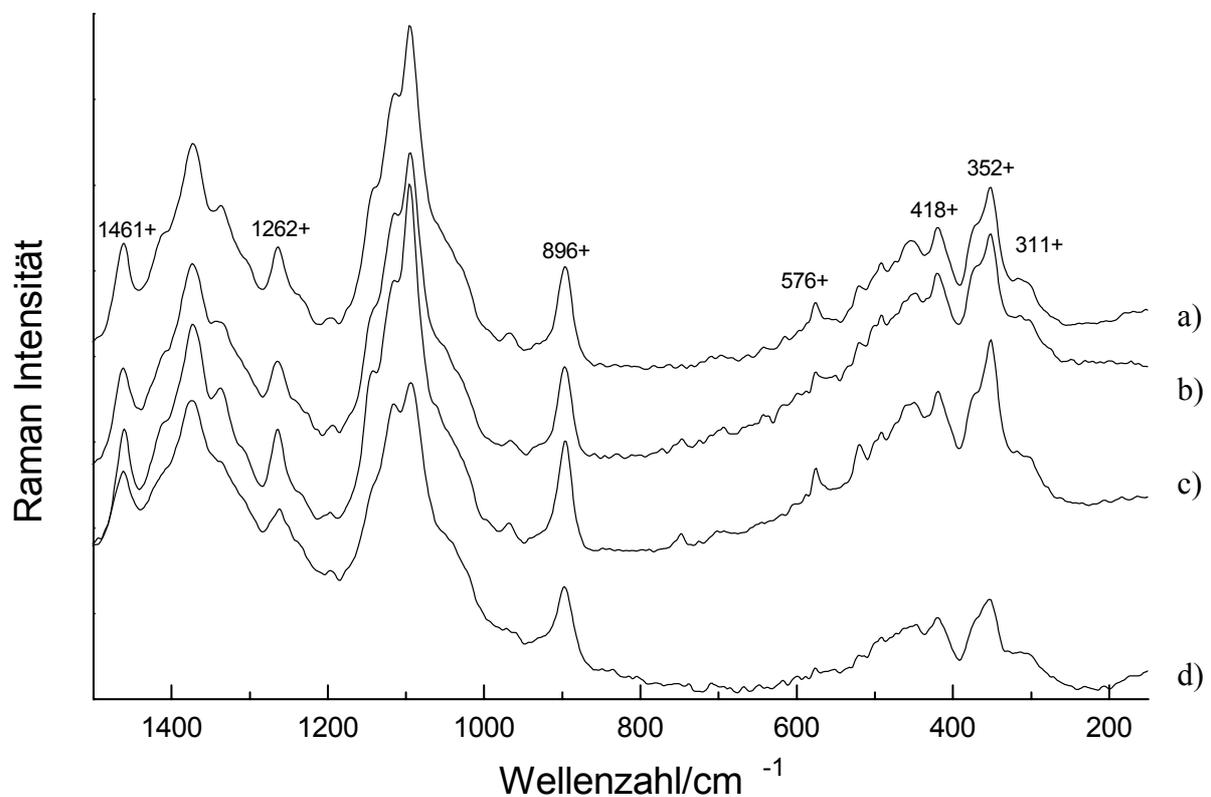


Abb. 7.3: FT- Ramanspektren von aus Salzschnmelzen regenerierter Cellulose aus a) $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d) aus $\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Methanol regeneriert

7.1.2. Ramanuntersuchungen zum Ordnungsgrad von Cellulose

Neben der Zuordnung der Modifikation ist immer der Ordnungsgrad der Cellulose von Interesse. Im Rahmen der Ramanmessungen an Cellulose wurde versucht, Linien im Ramanspektrum mit dem Ordnungsgrad von Cellulose zu korrelieren. Proben von Cellulose I, bei denen von WAXS Messungen die Kristallinität bekannt war (Proben aus dem DFG Schwerpunktprogramm „Cellulose und Cellulosederivate- molekulares und makro-molekulares Strukturdesign“, vermessen von Dr. Fink, Golm) sind ramanspektroskopisch untersucht worden. Weiterhin sind elf Proben Cellulose I mit Hilfe der ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektroskopie zum Ordnungsgrad untersucht und anschließend ramanspektroskopisch charakterisiert worden.

Aus den Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Schwingung bei 900 cm^{-1} mit dem Ordnungszustand der Cellulose korreliert. Diese Schwingung wird unterschiedlich zugeordnet. Nach Wiley und Atalla (1987 b) handelt es sich um die Deformationsschwingung δ (HCC) und δ (HCO) am C-6 Atom der Cellulose. Nach Blackwell et al. (1970) und Barker et al. (1954) stellt sie die C-H Deformationsschwingung am C-1 Atom der Cellulose dar.

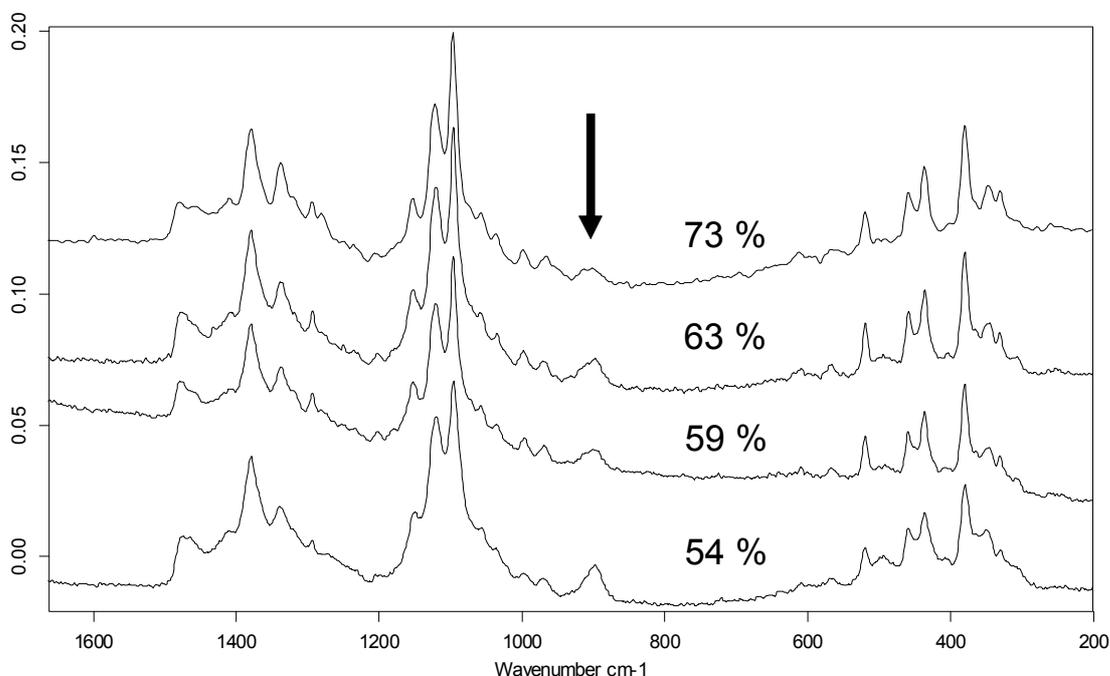


Abb. 7.4: Ramanspektren von Cellulose I unterschiedlicher Kristallinität x_c

Der Peak bei ca. 900 cm^{-1} stellt bei genauer Betrachtung für Cellulose I eine Bande bei 894 cm^{-1} mit einer Schulter bei 904 cm^{-1} dar. Aus den Messungen kann man sehen, dass mit

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

steigender Ordnung von Cellulose die Schwingung breiter wird. Das steht in Übereinstimmung mit Wiley und Atalla (1987 b), welche die Schwingung als invers zur Kristallitgröße in Cellulose beschrieben. Die Untersuchungen zum Ordnungsgrad unter Anwendung der FT-Ramanspektroskopie stellen die Grundlage für systematische Studien an Cellulose I und Cellulose II dar, in die Fragen der Cellulosereaktivität mit einbezogen werden.

7.1.3. Röntgenbeugungsuntersuchungen an regenerierter Cellulose

Das Lösen in Salzhydratschnmelzen führt zur Umwandlung von Cellulose I in II. Mittels Röntgenbeugung konnte die Umwandlung verfolgt sowie Aussagen zu den Kristallitgrößen von Cellulose II gemacht werden.

-Regenerierte Cellulose aus quellenden Salzhydratschnmelzen

Die Umwandlung einer hochmolekularen Cellulose (DP=756) erfolgt im Quellungsmitel $\text{LiCl}+n\text{H}_2\text{O}$ schrittweise in Abhängigkeit vom Wassergehalt, niedermolekulare Cellulose (DP=120) wandelt sich schon in $\text{LiCl}+5\text{H}_2\text{O}$ in Cellulose II um.

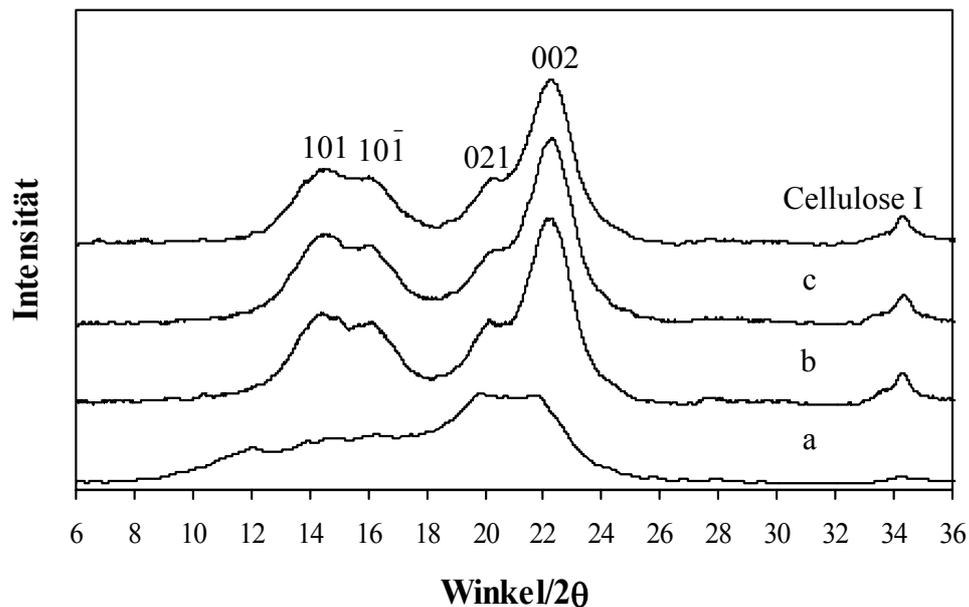


Abb. 7.5: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose I (DP=756), sowie Cellulose regeneriert aus a) $\text{LiCl}+2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiCl}+3\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{LiCl}+5\text{H}_2\text{O}$

Aus den Diffraktogrammen wird ersichtlich, dass regenerierte Cellulosen aus $\text{LiCl}+3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl}+5\text{H}_2\text{O}$ in der Modifikation I vorliegen. Dagegen wird Cellulose, welche in $\text{LiCl}+2\text{H}_2\text{O}$ stark aufgequillt (unendliche Quellung, Kap.5.2.3) ist, weitgehend zu Cellulose II umgewandelt.

-Regenerierte Cellulose aus lösenden Salzhydratschnmelzen

Cellulosen, die in den Salzschnmelzen gelöst wurden, zeigen nach dem Regenerieren alle die Reflexe für Cellulose II. Starke Unterschiede sind jedoch in der Intensität sowie der Halbwertsbreite der Reflexe feststellbar. Cellulosen, welche aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ regeneriert wurden, sind durch hohe amorphe Anteile gekennzeichnet. Hingegen sind Cellulosen aus Thiocyanatschnmelzen als kristallin einzuordnen. In Abb. 7.6 sind die Diffraktogramme dieser Cellulosen zusammengestellt.

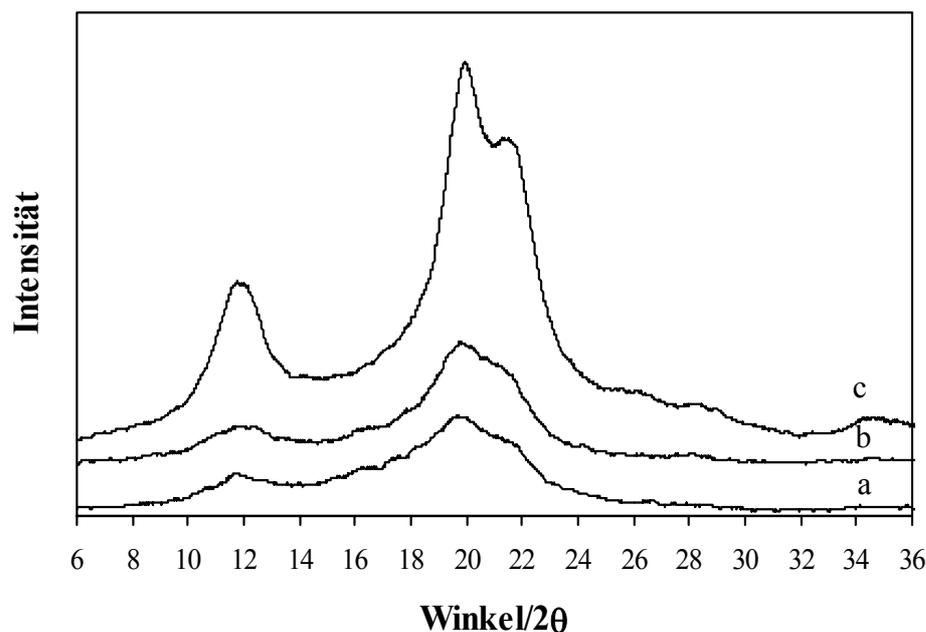


Abb. 7.6: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose regeneriert aus a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Durch eine Entflechtung der überlagerten Peaks (Leipner, 2001) und unter Verwendung der Scherrer-Gleichung (Scherrer, 1928) wurden die mittleren Kristallitgrößen D bestimmt. Die Werte sind in Tab. 7.2 zusammengestellt.

Tab. 7.2: Mittlere Kristallitgrößen für regenerierte Cellulose II

Cellulose regeneriert aus:	D/nm		
	101	$10\bar{1}$	002
$\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.4	6.8	9.4
$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	4.4	5.7	6.6
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.3	5.1	6.2

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnelzen

Die kleinsten mittleren Kristallite sind bei den ungeordneten Cellulosen festzustellen, die Cellulose aus der Thiocyanatschnelze hingegen enthält größere Kristallite.

Die Art der zum Lösen verwendeten Schnelze bestimmt damit die Kristallitgröße sowie den Ordnungsgrad der regenerierten Cellulose II.

Untersuchungen zur Veränderung der Modifikation sowie der Kristallitgröße nach Quellung und Auflösung von Bakteriencellulose wurden ebenfalls mittels Röntgenbeugung durchgeführt. Dabei wird ersichtlich, dass sowohl stark gequollene als auch gelöste Bakteriencellulose sich in die Form Cellulose II umwandelt (Kempe, 2001). Die Umwandlung von Bakteriencellulose in $ZnCl_2+4H_2O$ ist mit einer starken Verkleinerung der mittleren Kristallitgröße verbunden (Tab.7.3). Dabei werden die Kristallitgrößen für die Bereiche für 101 und $10\bar{1}$ starker verringert als für 002.

Tab. 7.3: Mittlere Kristallitgrößen für regenerierte Bakteriencellulose a) aktiviert in 5% NaOH, 9,5 h in $ZnCl_2+4H_2O$ bei 65 °C gelöst b) in $ZnCl_2+4H_2O$ bei 65 °C 13 h gequollen

Cellulose	D/nm		
	101	$10\bar{1}$	002
Bakteriencellulose - Ausgangsmaterial	11,4	16,7	12,9
a) gelöst und regeneriert aus $ZnCl_2+4H_2O$	3,8	5,2	9,0
b) gequollen und regeneriert aus $ZnCl_2+4H_2O$	4,8	5,0	9,8

7.1.4. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen an regenerierter Cellulose

Die Charakterisierung von regenerierter Cellulose mit NMR liefert Aussagen zur vorliegenden Modifikation sowie zum Ordnungsgrad. Die Zuordnung der chemischen Verschiebung zu den einzelnen Kohlenstoffatomen der Cellulose ist in der Literatur beschrieben (Kunze und Fink 1999).

Danach können Aussagen zum Ordnungsgrad durch den Vergleich der Intensitäten der Signale von C-4 und C-6 gemacht werden, die jeweils durch breite und schmale Linien gekennzeichnet sind. So werden für das Atom C-4 der Cellulose bei 84 ppm die amorphen

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Anteile (Ia) und bei 88 ppm die kristallinen Anteile (Ic) im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum dargestellt. Aus dem Verhältnis beider Linien kann man den Ordnungsgrad von Cellulose nach

$$x = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad (7.1)$$

bestimmen.

Die Zuordnung der NMR-Spektren für regenerierte Cellulose zeigt die Umwandlung in Cellulose II an, Unterschiede werden im Ordnungsgrad der in unterschiedlichen Schmelzen gelösten Cellulose sichtbar. Dabei ist neben der Linienbreite vor allem die Intensität des Signals für C-4 verschieden (Abb. 7.7)

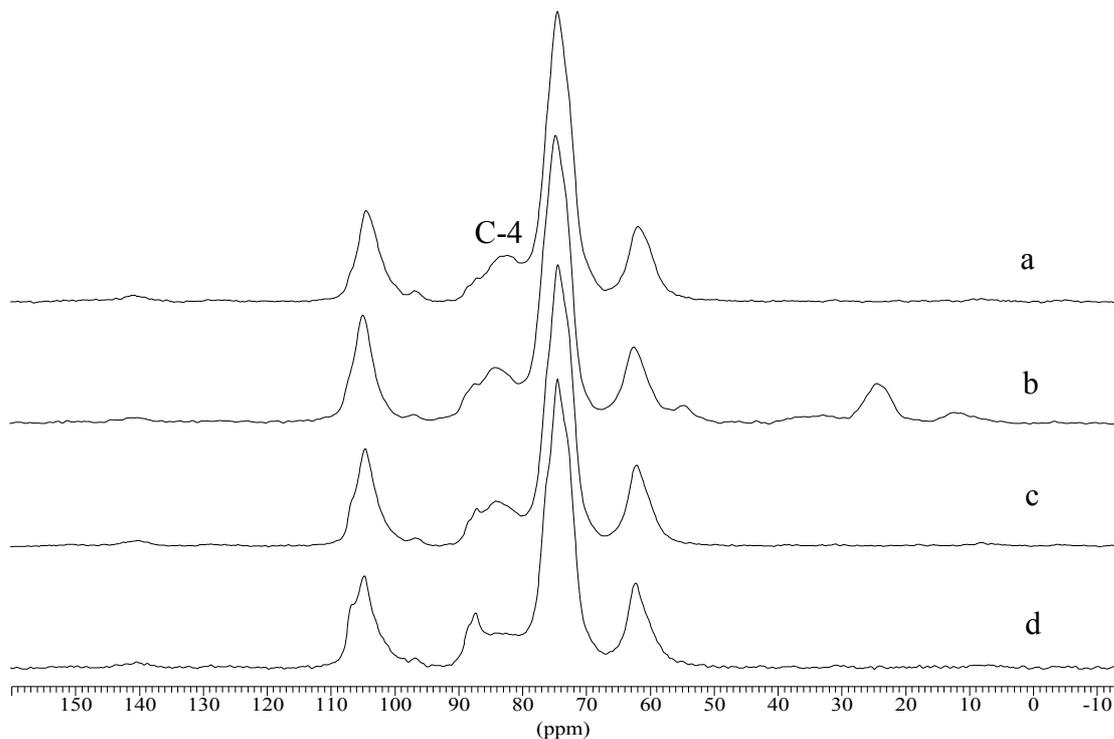


Abb. 7.7: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von aus a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ regenerierten Cellulosen

Vergleicht man die Ordnungsgrade der Ausgangscellulose mit den regenerierten Materialien, so stellt man eine von der verwendeten Schmelze abhängige Verringerung des Ordnungsgrades fest (Tab. 7.4)

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Tab. 7.4: Ordnungsgrade von Cellulosen aus NMR-Messungen

Cellulose regeneriert aus:	Ordnungsgrad/ %
Ausgangscellulose, dissolving pulp	52
$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10
$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	38
$\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38

Die stärkste Abnahme der Kristallinität ist für Cellulosen, welche in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gelöst wurden, festzustellen. Die Probe mit nur 10 % Kristallinität ist als fast amorph zu bezeichnen.

Untersuchungen zur strukturellen Veränderung nach dem Lösen und Quellen in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wurden auch für hochkristalline Bakteriencellulose durchgeführt. Anhand der Änderung der chemischen Verschiebungen zeigt sich, dass sowohl das Lösen als auch die Quellung Bakteriencellulose (Cellulose I) in die Form Cellulose II umwandelt, was die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen bestätigt (Abb. 7.8).

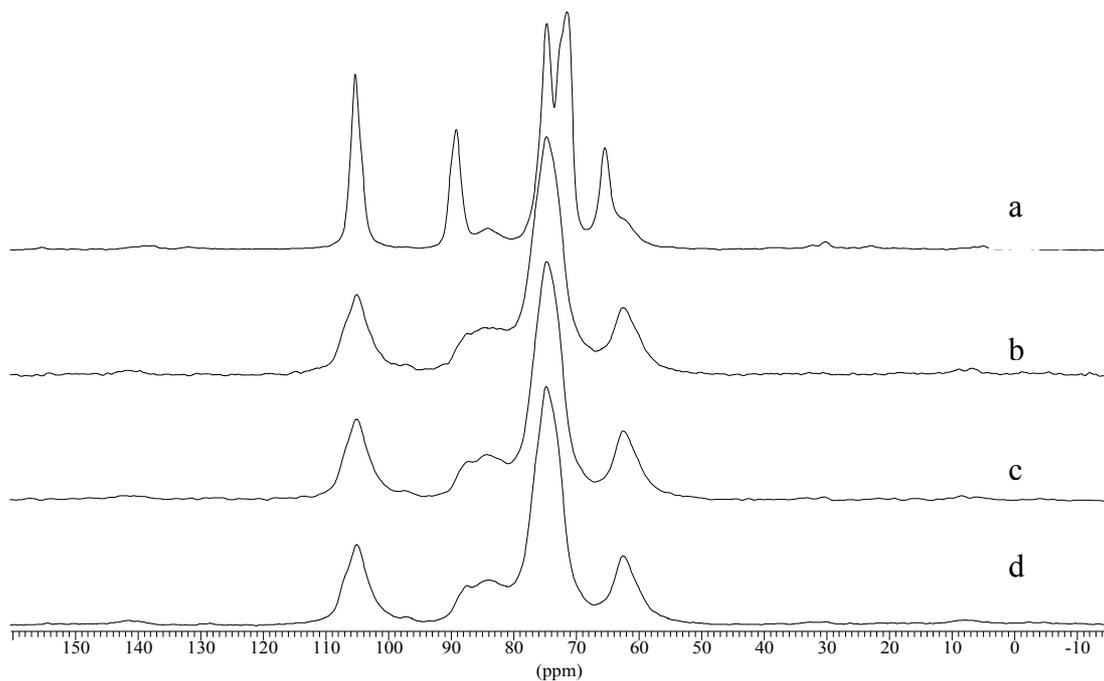


Abb.7.8: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von a) Bakteriencellulose (gefriergetrocknet) b) aktiviert in 5% NaOH, 9,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst c) in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C 13 h gequollen, d) aktiviert in 5% NaOH, 11,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst

Analog zur nativen Cellulose wird auch für Bakteriencellulose der Ordnungsgrad stark

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Tab. 7.5: Ordnungsgrade von Bakteriencellulosen aus NMR-Messungen

Bakteriencellulose /aktiviert in 5 % NaOH, gelöst in $ZnCl_2 + 4H_2O$	Ordnungsgrad/ %
Ausgangscellulose	72
aktiviert; gelöst 9,5 h bei 65 °C	29
gequollen 13 h bei 65 °C	28
aktiviert; gelöst 11,5 h bei 65 °C	25

verringert (Tab. 7.5). Durch die Verwendung der gleichen Schmelze als Löse- und Quellungsmittel sind jedoch die Differenzen im Ordnungsgrad der regenerierten Cellulose nicht so stark.

Die Salzschnmelze $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ist das einzige Lösemittel, welches hochkristalline Bakteriencellulose ohne Voraktivierung lösen kann. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Untersuchungen zeigen, dass der Ordnungsgrad für aus dieser Schmelze regenerierte Bakteriencellulose mit $x=26\%$ ebenfalls stark verringert ist.

Die Bildung von Cellulose II verläuft wie im Abschnitt 6.3.2. nachgewiesen, über einen amorphen Zwischenzustand. Das Entfernen des Salzes führt zur Regeneration und damit zur Bildung von Cellulose II. Wenn nur das Entfernen des Salzes die Bildung der Cellulose II aus amorpher Cellulose bestimmt, so sollte die Abkühlrate der Schmelze keinen Einfluss auf den Ordnungsgrad der regenerierten Cellulose II haben.

Untersuchungen zum Einfluss der Abkühlrate auf die regenerierten Cellulosen wurden in $LiSCN \cdot 2H_2O$, $LiCl + 2ZnCl_2 + 6H_2O$ und $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ durchgeführt (Peters, 2003). Dabei wurde zunächst die Cellulose in den oben aufgeführten Schmelzen gelöst und verschieden abgekühlt. Die Abkühlung der Schmelze erfolgte durch

- Eingießen in flüssigen Stickstoff,
- durch Eingießen der Schmelze in Wasser
- sowie durch Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur.

Die Messung und Auswertung der ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren zeigt, dass im Ordnungsgrad von Cellulose, die verschieden abgekühlt wurde, keine Unterschiede festzustellen sind.

7.2. Molmassenverteilungen regenerierter Cellulosen

Die Auflösung von Cellulose ist fast immer mit einer Verkürzung der mittleren Kettenlänge verbunden. Dabei kann in Standardlösemitteln (z.B. DMAc/LiCl) diese Änderung nur äußerst gering sein. Andererseits erfolgt die Auflösung von Cellulose in sehr aciden Medien nur durch eine Verkürzung der Kette (z.B. in Perchlorsäure). Aufgrund der sehr aciden Eigenschaften der verwendeten Salzschnmelzen liegt die Vermutung nahe, dass auch bei dieser Gruppe von Lösemitteln starke Veränderungen in der Kettenlänge auftreten. Die Änderung der Kettenlänge kann durch die Bestimmung des DP oder der Molmassenverteilung nachgewiesen werden. Die Untersuchungen zur Molmassenverteilung wurden nach einer von Fischer K. et al. (1994) beschriebenen Methode unter Verwendung der Size-Exclusion-Chromatographie (SEC) durchgeführt.

Zunächst wurde die Veränderung einer hochmolekularen Cellulose (dissolving pulp, Rosental $DP_n=1511$) nach dem Lösen in der Salzschnmelze untersucht (Fischer S. et al., 1999). Dabei zeigte sich, dass in den Lösemitteln $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ und $LiI \cdot 2H_2O$ eine Verringerung der Molmasse festzustellen ist (Abb. 7.9). Weiterhin wird ersichtlich, dass eine deutlich breitere

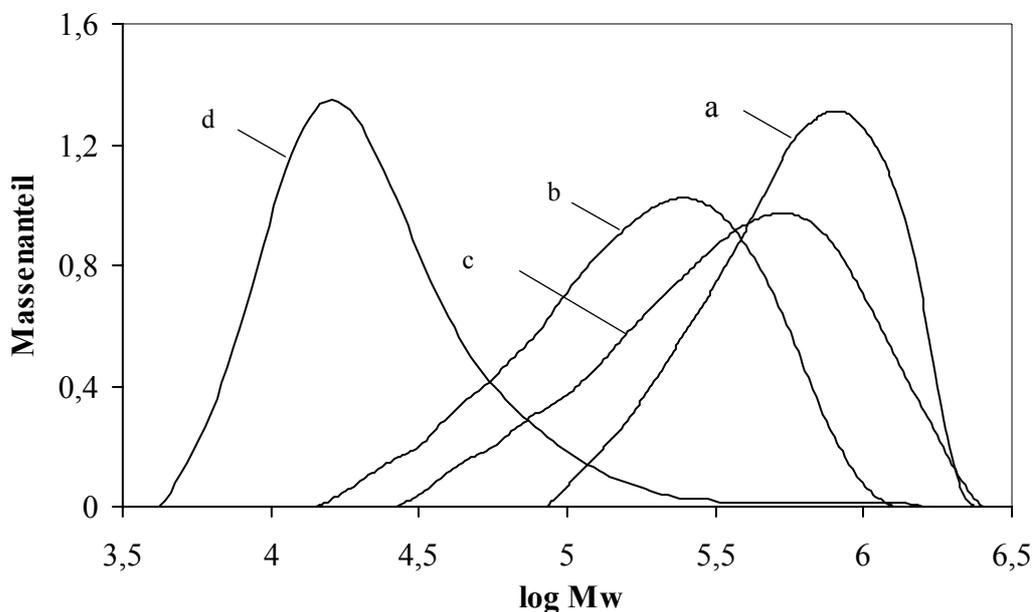


Abb. 7.9: Molmassenverteilungen von Cellulose a) Cellulose (166), gelöst und regeneriert aus b) $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ c) $LiI \cdot 2H_2O$ und d) $LiClO_4 \cdot 3H_2O / MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Verteilung der Molmassen von Cellulose nach dem Lösen in $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ resultiert (Tab. 7.6). Im Vergleich dazu ist in Abb. 7.8 die Molmassenverteilung einer Cellulose nach dem Lösen in $LiClO_4 \cdot 3H_2O / MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dargestellt. In dieser sehr aciden Schmelze ist ein

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

deutlich stärkerer Abbau festzustellen, es resultiert ebenfalls eine sehr breite Verteilung der Molmasse mit einem geringen DP_n .

Tab. 7.6: Werte der Molmassenverteilung für Cellulose (166), (M_w und M_n bestimmt als Cellulose-trinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)

Cellulose aus:	$M_w / g \cdot mol^{-1}$	$M_n / g \cdot mol^{-1}$	M_w / M_n	DP_n
Cellulose (166)	751400	448800	1,66	1516
$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	284000	174950	1,81	587
$LiI \cdot 2H_2O$	568300	314400	1,80	1055
$LiClO_4 \cdot 3H_2O / MgCl_2 \cdot 6H_2O$	35410	17190	2,04	57

Um den Einfluss der Ausgangsmolmasse der Cellulose auf das Verhalten in der Hydratschmelze zu untersuchen, wurde die Cellulose (dissolving pulp) durch Elektronenbestrahlung abgebaut (Fischer et al., 1987) und damit gleichzeitig aktiviert (Cellulose, e-beam). Weiterhin wurden die Lösezeiten der Cellulose in den Schmelzen auf zwei Stunden verringert (Leipner, 2001).

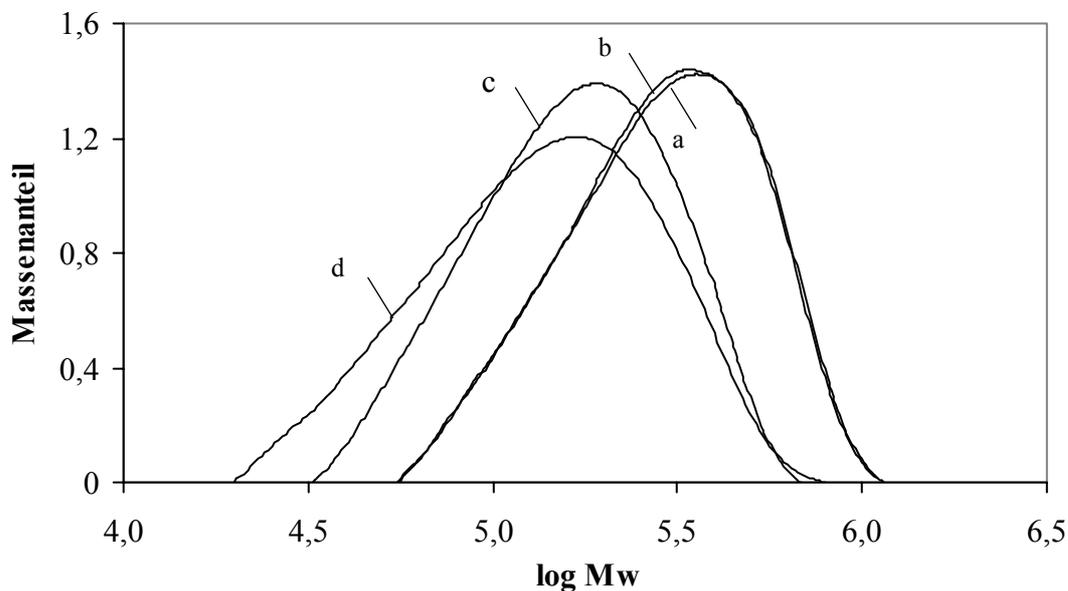


Abb. 7.10: Molmassenverteilungen von Cellulose a) Cellulose (e-beam), gelöst und regeneriert aus b) $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ c) $NaSCN/KSCN/LiSCN \cdot 2H_2O$ und d) $ZnCl_2 + 4H_2O$

Die aus $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ regenerierte Cellulose hat im Vergleich zur Ausgangscellulose eine nahezu unveränderte Molmasse, d.h. unter den gewählten Bedingungen (kurze Lösezeit, geringere Molmasse der Ausgangscellulose, sowie Aktivierung) findet in diesem Lösemittel fast kein Abbau statt. Eine geringe Verringerung der Molmasse kann man für Cellulose in den

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Thiocyanat- und Zinkchloridschnmelzen feststellen, der Abbau liegt im Bereich einer Vorreife von Cellulose bei Viskoseverfahren. Anhand des Verhältnisses M_w/M_n kann man eine schmalere Breite für die Molmassenverteilung nach dem Lösen für alle untersuchten Schnmelzen beobachten (Tab. 7.7).

Tab. 7.7: Werte der Molmassenverteilung für Cellulose (e-beam), (M_w und M_n bestimmt als Cellulose-trinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)

Cellulose aus:	$M_w / g \cdot mol^{-1}$	$M_n / g \cdot mol^{-1}$	M_w / M_n	DP_n
Cellulose (e-beam)	331150	197200	1,68	661
$LiClO_4 \cdot 3H_2O$	327700	210850	1,55	707
$ZnCl_2 + 4H_2O$	166250	106400	1,56	357
$NaSCN/KSCN/LiSCN \cdot 2H_2O$	189350	128700	1,47	431

Aus den Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass die untersuchten Salzschnmelzen keine Lösemittel für Cellulose sind, welche nur auf Grund der Verkürzung der Kette lösewirksam sind. Die Veränderung der Molmasse hängt dabei, wie in allen anderen Lösemitteln für Cellulose auch, von den gewählten Reaktionsbedingungen und der Voraktivierung ab.

Bakteriencellulose ist ein derzeit intensiv untersuchtes Biopolymer, dabei stehen u.a. Fragen der Struktur und Orientierung aber auch applikative Untersuchungen im Mittelpunkt des Interesses. Durch die hohe Kristallinität sowie Molmasse sind nur wenig Lösemittel in der Lage, Bakteriencellulose ohne Derivatisierung zu lösen.

Im Rahmen der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Salzschnmelzen in der Lage sind, Bakteriencellulose unter bestimmten Bedingungen aufzulösen (Kap. 5.2.). Interessant war nun, die Veränderung der Molmassenverteilung nach dem Lösen in Salzschnmelzen zu betrachten. In der Literatur sind bisher nur Angaben zum Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) der Bakteriencellulose bekannt, jedoch liegen keine Daten zur Molmassenverteilung vor.

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

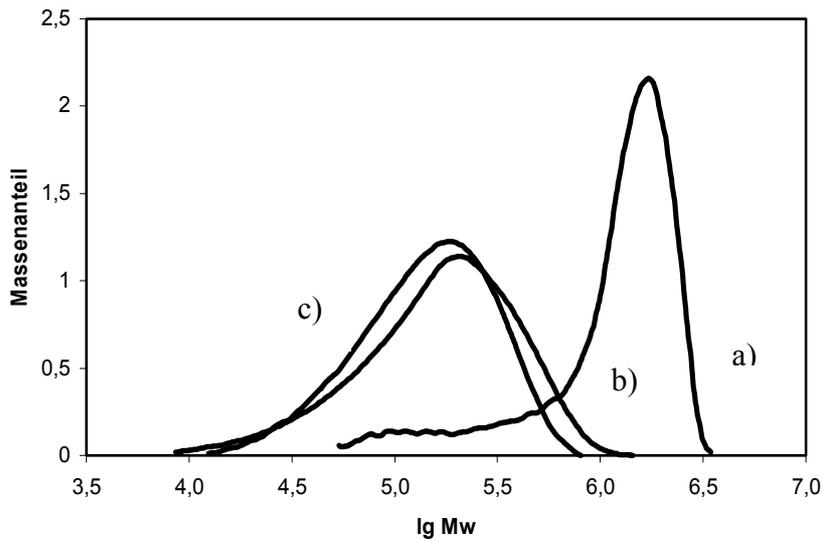


Abb. 7.11: Molmassenverteilungen von a) Bakteriencellulose; nach Aktivierung in NaOH
b) 9,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65°C und c) 11,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65°C gelöst

Zunächst wurde die Molmassenverteilung nach einer Nitrierung und Umwandlung zum Cellulosetrinitrat untersucht (Fischer K. et al. 1994). Die Messungen ergeben die erwartete hohe Molmasse, die einem DP_n von 34026 für die untersuchte Bakteriencellulose (Probenmaterial von Prof. Schmauder, Bad Langensalza) entspricht. Dabei ist die Bakteriencellulose durch einen hochmolekularen Anteil mit einer schmalen Verteilung sowie einem breit verteilten niedermolekularen Anteil gekennzeichnet (Abb. 7.11), was einer bimodalen Verteilung entspricht. Wiederholungsmessungen sowie die Analyse mit verschiedenen Detektoren belegen, dass es sich hierbei um keinen Messeffekt handelt.

Das Lösen in der Hydratschmelze $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ führt zu einer starken Abnahme der Molmasse, die Werte liegen dann im Bereich der in den Salzschnmelzen gelösten und regenerierten dissolving pulp. Es kann festgestellt werden, dass keine bimodale Verteilung nach dem Lösen in der Schmelze vorliegt.

Tab. 7.8: Werte der Molmassenverteilung für Bakteriencellulose, (M_w und M_n bestimmt als Cellulosetrinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)

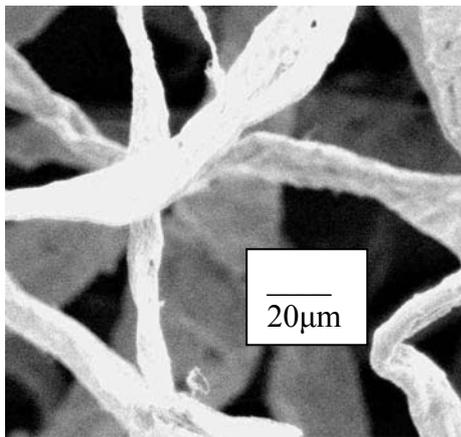
Bakteriencellulose aus:	$M_w / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_w / M_n	DP_n
Bakteriencellulose	1515000	1014000	1,49	34026
$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (9,5 h, 65°C)	230800	141100	1,63	473
$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (11,5 h, 65°C)	191500	128900	1,48	432

7.3. Morphologische Veränderungen von Cellulose

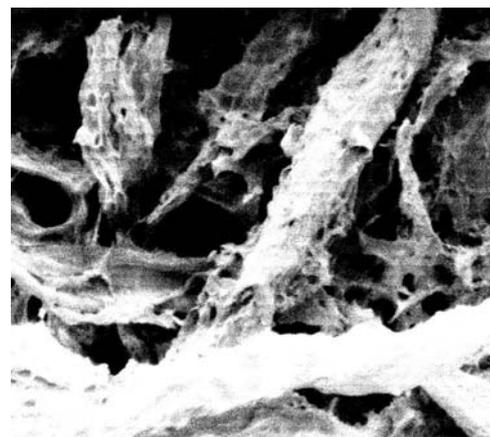
7.3.1. Untersuchungen an Cellulose mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die regenerierten Cellulosen zeigen charakteristische Veränderungen der morphologischen Struktur nach dem Lösen und Regenerieren in verschiedenen Salzhydratschnmelzen. Die Messungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt, wobei die Faserstruktur untersucht werden sollte. Zur Vergleichbarkeit wurden alle Cellulosen in den Schnmelzen zunächst gelöst. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Cellulosen nach dem Waschen gefriergetrocknet.

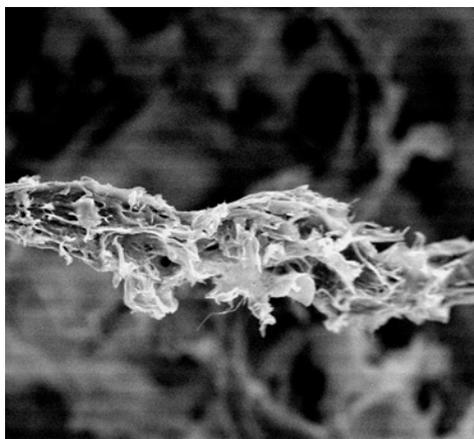
Im Ausgangsmaterial für die Löseversuche sind die typischen Cellulosefaserstrukturen erkennbar (Abb. 7.12 a). Das Lösen in den entsprechenden Salzchnmelzen führt zur teilweisen bzw. vollständigen Auflösung der Fasermorphologie (Abb. 7.12 b-d).



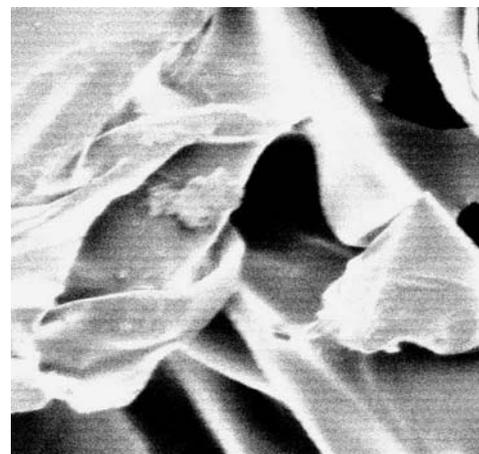
a)



b)



c)



d)

Abb. 7.12: REM-Aufnahmen a) Cellulose (e-beam), gelöst in b) NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O; c) LiClO₄·3H₂O/ MgCl₂·6H₂O, d) LiClO₄·3H₂O

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Regenerate aus Thiocyanatschnmelzen (Abb. 7.12b) zeigen im REM-Bild noch eine faserförmige Struktur, jedoch ist die Faser stark aufgeweitet sowie ausgefrant.

Eine noch stärkere Aufweitung der Faserstruktur ist in Schnmelzgemischen von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ festzustellen (Abb. 7.12 c), die Faserstruktur ist nur noch andeutungsweise zu erkennen. Für Cellulosen, welche aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regeneriert wurden, ist keine Faserstruktur mehr zu erkennen. Die Cellulose hat sich in einer schichtartigen Struktur zusammengelagert (Abb. 7.12 d).

Die Strukturierung von Cellulose in den Schnmelzen sollte durch zwei Faktoren bestimmt sein. Einmal führt natürlich die unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Salzschnmelzen und Cellulose zu einer unterschiedlich starken Aufweitung der Struktur, die dann beim Entfernen des Salzes u.a. die Morphologie der Cellulose bestimmt. Stärkeren Einfluss sollte jedoch die Kristallisation der Salzhydratschnmelze haben, da das Salz selbst bei der Kristallisation eine Morphologie ausbildet, die dann die Struktur der regenerierten Cellulose dirigiert.

Beim Abkühlen der Salzschnmelzen sind drei verschiedene Formen des Erstarrens zu unterscheiden.

Einmal kommt es zur Kristallisation der Hydratschnmelze in Form eines festen Hydrates ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaSCN/KSCN/ LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In diesen Schnmelzen ist beim Erstarren neben der Kristallisation des Salzes die Regeneration von Cellulose zu beobachten.

Eine andere Gruppe von Schnmelzen erstarrt zu einem glasigen Festkörper. Hierzu zählen die Schnmelzen $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Weiterhin existieren Schnmelzen, welche bei Abkühlung auf Raumtemperatur nicht erstarren, dazu zählen $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$. In den letzten beiden Gruppen von Schnmelzen ist beim Abkühlen auf Raumtemperatur keine Regeneration von Cellulose zu beobachten, diese erfolgt erst beim Entfernen des Salzes im Waschprozess.

Für Schnmelzen, aus denen sich Cellulose beim Abkühlen nicht regeneriert, sollte die Art des Abkühlverfahrens keinen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie der regenerierten Cellulose haben. Untersuchungen zum Einfluss der Art der Abkühlung auf die Morphologie der daraus regenerierten Cellulose wurden für die Schnmelzen $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Celluloselösungen in den entsprechenden Schnmelzen wurden

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

einmal durch Erstarren der Schmelze (Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendes Auswaschen des Salzes) sowie durch Eingießen der Schmelze in Wasser regeneriert.

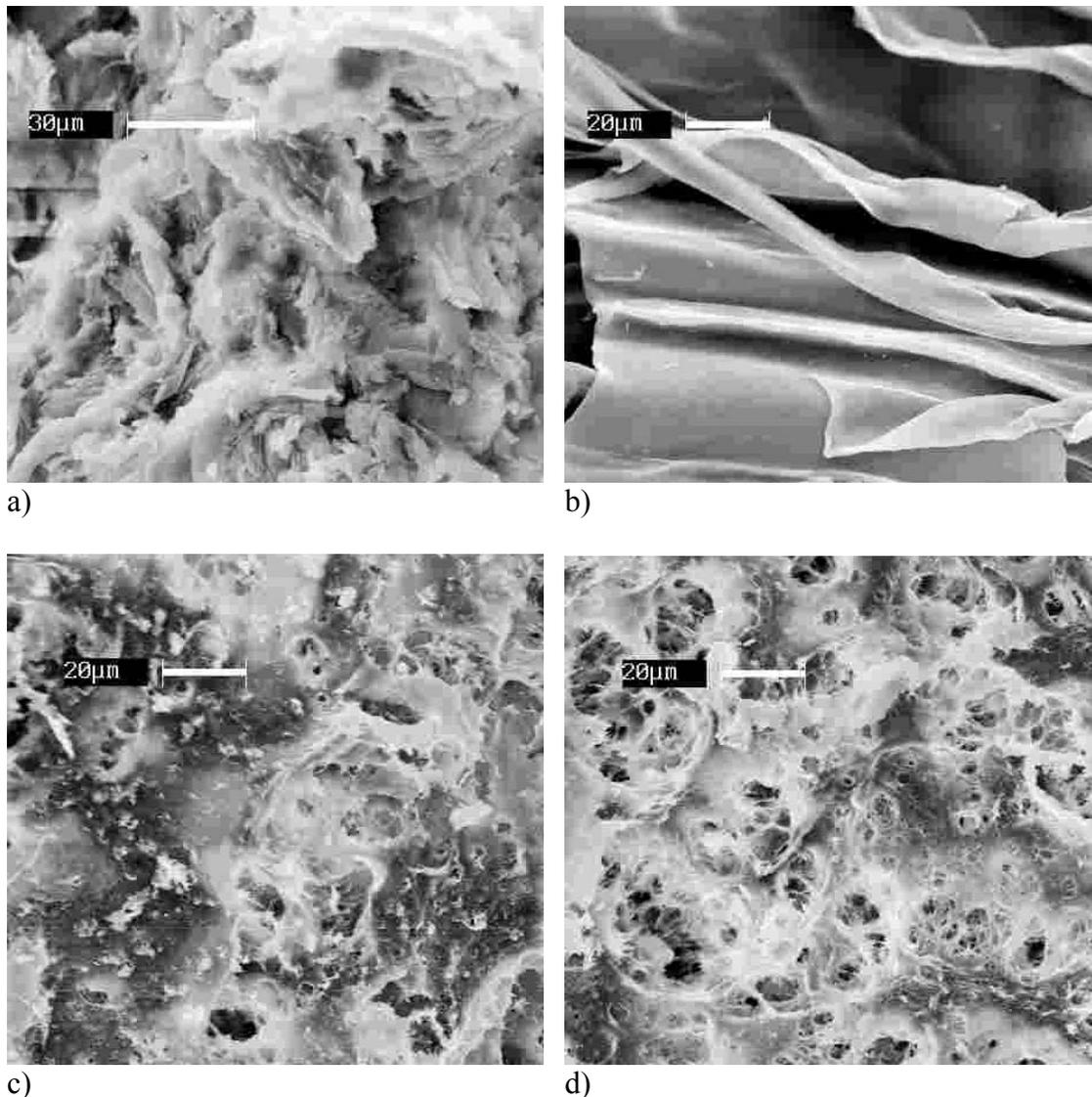


Abb. 7.13: REM- Aufnahmen von Cellulose a) regeneriert aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Eingießen in Wasser b) durch Erstarren; c) Cellulose regeneriert aus $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ durch Eingießen in Wasser d) durch Erstarren

Die Morphologie für Cellulose aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welche auf verschiedenen Wegen abgekühlt wurde, unterscheidet sich deutlich (Abb. 7.13 a und b).

Regenerierte Cellulose, die auf unterschiedliche Weise in der Schmelze $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ abgekühlt wurde, hat eine nahezu identische Morphologie (Abb. 7.13 c und d).

Bakteriencellulose zeigt im REM-Bild keine typische Fasermorphologie der nativen Cellulose, es jedoch sind fibrillare Strukturen erkennbar (Abb. 7.14 a) Das Lösen sowie

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

Regenerieren aus $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ führt zu keiner charakteristischen morphologischen Veränderung der Bakteriencellulose (Abb. 7.14 b). Offenbar kann hier das Lösemittel die fibrillaren Strukturen bedingt durch den hohen Ordnungsgrad nur sehr gering separieren.

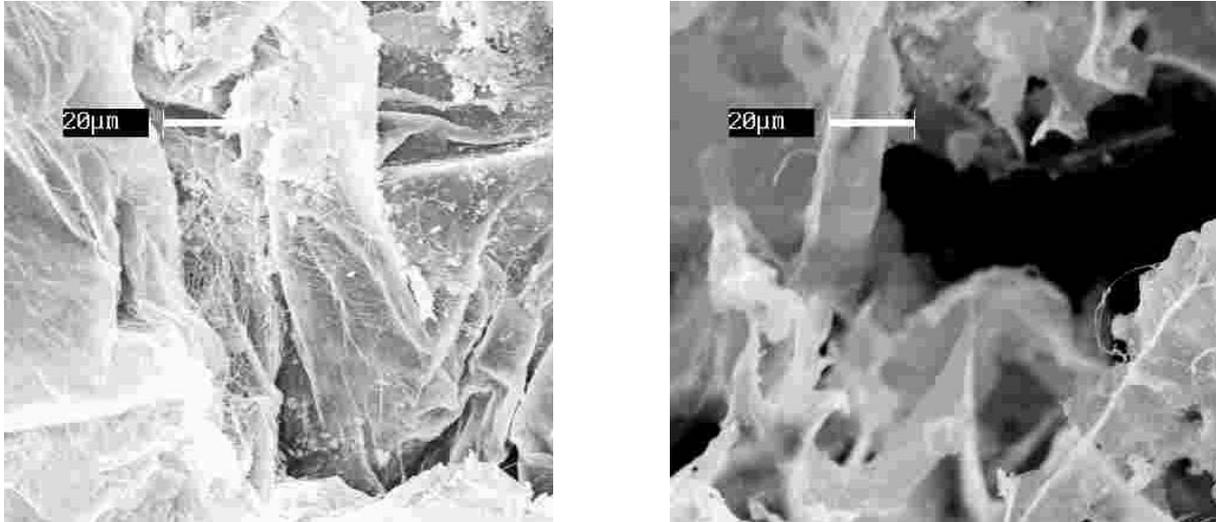


Abb.7.14: REM- Aufnahmen von a) Bakteriencellulose und b) regeneriert aus $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

7.3.2. Untersuchungen an Cellulose mittels Atomkraftmikroskopie

Die rasante Entwicklung des Einsatzes der Atomkraftmikroskopie (AFM) führte auch zur Untersuchung der Cellulosestruktur. Grundlegende Arbeiten zur Aufklärung der Cellulosestruktur wurden unter Verwendung der AFM in der Gruppe von A. A. Baker (Bristol, Großbritannien) durchgeführt. Die Untersuchungen an einkristalliner Cellulose führten bis zur atomaren Auflösung, es konnten die beiden Formen I_α (triklin) und I_β (monoklin) anhand der AFM Bilder unterschieden werden (Baker et al., 1997, 1998, 2000).

Die mit AFM durchgeführten Untersuchungen sollten vor allem Einblick in die fibrillare Struktur der nativen und regenerierten Cellulose erbringen. Die Messungen wurden in Corvallis (Oregon, USA) an einem Gerät NanoScope III (Digital Instruments) nach Einbettung der Cellulose in einer Polymerschmelze durchgeführt.

7. Die Strukturänderung von Cellulose in Salzschnmelzen

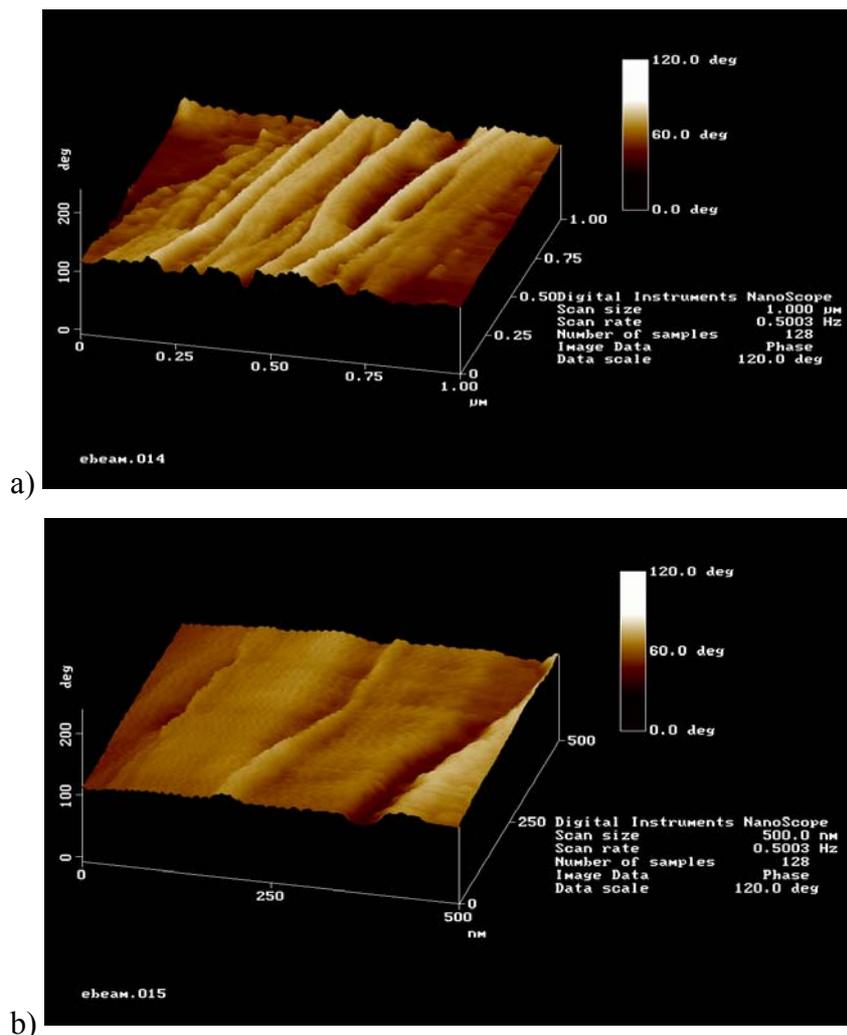


Abb. 7.15: AFM Bilder von Cellulose (e-beam), mit verschiedener Vergrößerung

In Abb. 7.14 sind die AFM Aufnahmen der Ausgangscellulose dargestellt. Die Bilder zeigen die typische Fibrillenstruktur der Cellulose. Das Vermessen der Fibrillendurchmesser ergibt, dass die Fibrillen zwischen 100- 160 nm im Durchmesser betragen. Es handelt sich bei diesen Fibrillen um die Makrofibrillen der Cellulose, die im Durchmesser kleineren Elementarfibrillen sind nicht erkennbar. Weiterhin sind deutlich die Räume zwischen den Fibrillen zu sehen. Innerhalb einer Fibrille sind deutlich Strukturierungen zu erkennen. Hierbei kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Ursache Rauschen bei der Messung oder strukturelle Aspekte sind.

Das Lösen in Salzschnmelzen führt zur morphologischen Veränderung der Cellulose. Mit AFM wurden regenerierte Cellulosen untersucht und die Fibrillenstruktur dargestellt (Abb. 7.16).

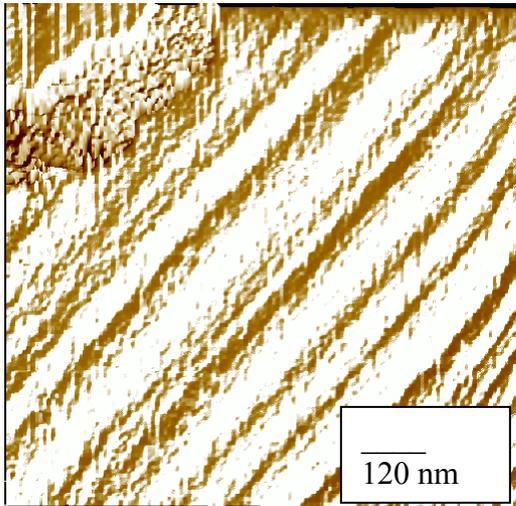


Abb. 7.16: AFM Bilder von aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regenerierter Cellulose

Cellulose, welche aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regeneriert wurde, zeigt deutlich die fibrillare Struktur im AFM Bild (Abb. 7.16). Der Durchmesser der Fibrillen beträgt zwischen 80 und 160 nm. Damit liegt die Fibrillengröße in vergleichbaren Größenordnungen wie in der Ausgangscellulose. Analoge Untersuchungen wurden für die Cellulose aus Thiocyanat- und Zinkchloridschnmelzen durchgeführt. Die Größenordnung der Fibrillen in der regenerierten Cellulose ist mit der der Ausgangscellulose vergleichbar.

Die Größe der Fibrillen bleibt, wenn Cellulose in Salzschnmelzen gelöst wird, erhalten. Die Anordnung der Fibrillen erfolgt jedoch nicht immer unter Bildung der Faserstruktur, sondern auch unter Ausbildung anderer Morphologien.

Der Erhalt der Fibrillengröße stimmt mit den Messungen zum Lösungszustand in den Hydratschnmelzen überein (Kap.6.1.). Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Lösungen Aggregate von Cellulosepartikeln in Bereich von ca. 200 nm enthalten.

7.4 Literatur

- Atalla, R. H., (1976) *App. Polym. Symp.*, 28, 659-669.
- Atalla, R. H., (1983) *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 37, 295-301.
- Atalla, R. H., Ranua, J., Malcolm, E. W., (1984) *Tappi J.*, 67, 96
- Baker, A.A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J., (1997) *J. Structural Biology*, 119, 129
- Baker, A.A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J., (1998) *Applied Physics A*, 66, 559
- Baker, A.A., Helbert, W., Sugiyama, J., Miles, M.J., (2000) *Biophysical J.* 79, 1139
- Barker, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Wiffen, D. H., (1954) *J. Chem. Soc.*, 171.
- Blackwell, J., Vasko, P. D., Koenig, J. L., (1970) *J. Appl. Phys.*, 41, 4375
- Fischer, K., Schmidt, I., Hintze, H., (1994) *Das Papier*, 48, 769
- Fischer, K., Goldberg, W., Schmidt, I., (1987) *Makromol. Chemie*, 12, 303
- Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., (1999) *Cellulose*, 6, 213
- Hattori, M., Shimaya, Y., Saito, M., (1998 b) *Polymer Journal*, 30, 43
- Kempe, K. (2001) *Studienarbeit*, TU Bergakademie Freiberg
- Kunze, J., Fink, H.-P., (1999), *Das Papier* 12, 753
- Leipner, H., (2001) *Dissertation A*, TU Bergakademie Freiberg
- Peters, J., (2003) *Dissertation A*, TU Bergakademie Freiberg, in Vorbereitung
- Schenzel, K., Fischer, S., (2001) *Cellulose*, 8, 49
- Scherrer, P., (1918) *Göttinger Nachrichten*, 2, 98
- Wiley, J. H., Atalla, R. H., (1987a) *ACS Symp. Ser.* 340, 151
- Wiley, J. H., Atalla, R. H., (1987b) *Carbohydr. Res.*, 160, 113

8. Salzhidratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Das Auffinden neuer Reaktionsmedien in der Cellulosechemie ist ein wichtiger Punkt der Weiter- und Neuentwicklung cellulosischer Produkte. Basierend auf den in Kapiteln 5.-7. dargelegten Grundlagen soll im Folgenden anhand eigener experimenteller Ergebnisse gezeigt werden, dass Salzhidratschmelzen auch zur chemischen Veränderung von Cellulose eingesetzt werden können.

8.1. Derivatisierungen in Salzhidratschmelzen

8.1.1. Carboxymethylcellulose

Unter den Celluloseethern nimmt Carboxymethylcellulose (CMC) einen bedeutenden Platz ein. Wichtige Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Celluloseethern werden u.a. von Engelhardt und Pannek (1994) beschrieben.

Die klassische Herstellung der CMC erfolgt in heterogener Reaktion durch den Umsatz der Cellulose mit Chloressigsäure nach Deprotonierung und Aktivierung mit Natronlauge im Suspensionsmittel Alkohol nach dem Prinzip der Williamson'schen Ethersynthese (Gleichung 8.1).



Die dabei erhaltenen Derivate weisen einen Durchschnittsubstitutionsgrad (DS) zwischen 0,4 und 1,4 auf. Übersichten zur Herstellung von CMC auf dem konventionellen Weg sowie in anderen Lösemitteln sind u.a. bei Klemm et al. (1998) sowie bei Heinze (1998) zu finden.

Neben dem DS bestimmen aber auch der Syntheseweg sowie die Verteilung der eingeführten Gruppen die Eigenschaften der synthetisierten CMC (Heinze und Glasser, 1998).

Liebert und Heinze (1998) zeigen mit dem Konzept der induzierten Phasenseparation, wie in der Cellulosechemie Derivate mit gleichem DS, aber unterschiedlicher Verteilung der Substituenten entlang der Kette hergestellt werden können. Diese Produkte unterscheiden sich deutlich in ihren Eigenschaften zu konventionell hergestellten Derivaten.

Untersuchungen zur Herstellung von CMC in unkonventionellen Lösemitteln wurden von Heinze et al. (1999a) durchgeführt, wobei er zeigen konnte, dass die Herstellung von CMC im Lösemittel $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prinzipiell möglich ist.

8. Salzhidratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Carboxymethylierung von Cellulose werden drei Salzhidratschmelzen verglichen, die eine unterschiedlich starke Wechselwirkung mit Cellulose eingehen. Die Eigenschaften der in den verschiedenen Schmelzen hergestellten Produkte werden ebenfalls verglichen.

8.1.1.1. Carboxymethylierung von Cellulose in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Da die Hydratschmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu den am intensivsten untersuchten Systemen in der Gruppe der neuen Lösemittel für Cellulose zählt (u.a. Fischer et al. 1999, Röder 1998, Leipner et al. 2000) sowie orientierende Untersuchungen zur Carboxymethylierung von Heinze et al. (1999) bekannt waren, wurde in dieser Schmelze mit systematischen Untersuchungen begonnen.

Die Derivatisierung wurde nach dem Auflösen der Cellulose unter Verwendung von Natriummonochloracetat ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) und Natriumhydroxid (NaOH) bei 110-115 °C und einer Reaktionszeit von 4 Stunden durchgeführt (Fischer et al. 2002). Dabei wurden die molaren Verhältnisse von Cellulose (entsprechend Anhydroglucoseeinheit, AGE) zum eingesetzten Natriummonochloracetat ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) und Natriumhydroxid (NaOH) variiert, was im Folgenden als molares Verhältnis (MV) bezeichnet wird.

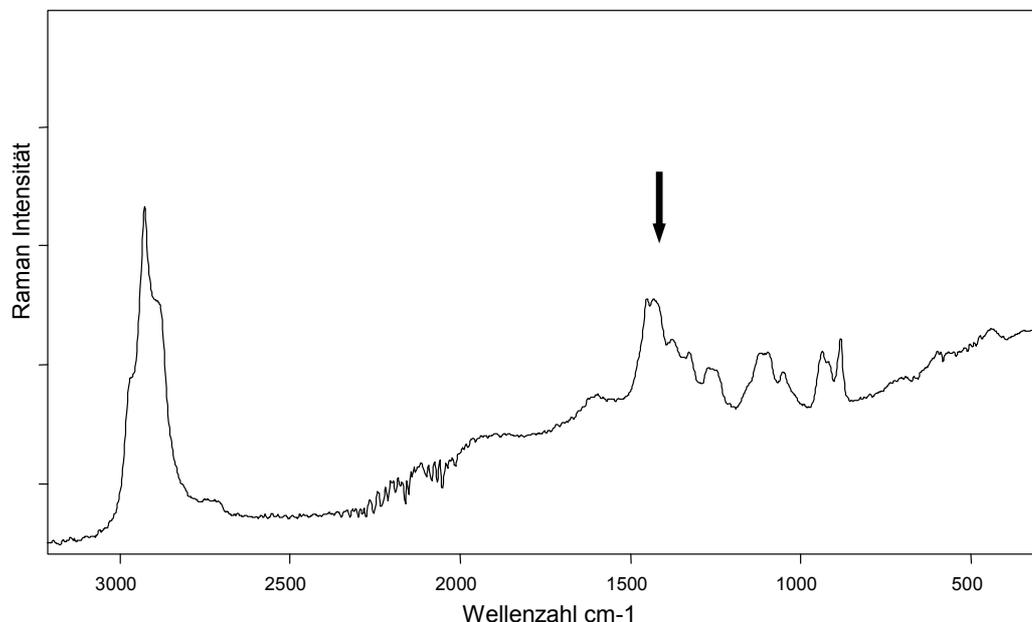


Abb. 8.1: FT- Ramanspektrum einer in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellten CMC

Die Analyse der gebildeten CMC erfolgte mittels FT-Ramanspektroskopie. In allen Fällen, wo eine Carboxymethylierung stattfand, kann man diese anhand der symmetrischen Valenz-

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

schwingung $\nu_s \text{COO}^-$ (1415 cm^{-1}) bestätigen. In Abb. 8.1 ist das Ramanspektrum einer CMC, welche in der Schmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurde, dargestellt.

Die Bestimmung des DS erfolgte unter Verwendung von HPLC nach Hydrolyse der CMC mit Perchlorsäure nach einem von Heinze und Pfeiffer (1999) beschriebenen Verfahren. Wie aus Tab. 8.1 ersichtlich ist, hängt der erreichte DS für die in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Proben vom Molverhältnis bei der Synthese ab. Mit steigender Menge an den Agenzien $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ und NaOH bei der Synthese steigt ebenfalls der DS.

Bemerkenswert jedoch ist, dass in einem Reaktionsschritt eine CMC mit einem DS von 1,96 hergestellt werden kann (Tab. 8.1, Probe 11/1). Dies war bisher nur möglich bei der Herstellung der CMC im Lösemittelsystem DMAc/LiCl oder bei der Carboxymylierung ausgehend von löslichen Cellulosederivaten nach dem Konzept der induzierten Phasenseparation (Heinze et al., 1994, Liebert und Heinze 1998).

Tab. 8.1: Substitutionsgrad (DS) sowie molare Verteilung der Substituenten von CMC synthetisiert in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1) Molares Verhältnis= AGE: $\text{ClCH}_2\text{COONa}$: NaOH 2) CMG= Carboxymethylglucose 3) 10 h Reaktionszeit

CMC Probe	Molares Verhältnis ¹⁾	DS _{HPLC}	Molare Anteile			
			Glucose	Mono-O-CMG ²⁾	Di-O-CMG	Tri-O-CMG
01	1:4:2	0.15	0.845	0.131	0.009	-
02	1:2:4	0.34	0.699	0.261	0.039	-
03	1:2:6	0.32	0.712	0.258	0.030	-
04	1:3:6	0.51	0.567	0.359	0.074	-
05	1:3:10	0.53	0.544	0.381	0.075	-
06	1:4:8	0.67	0.462	0.409	0.121	0.008
07	1:5:10	0.87	0.360	0.445	0.179	0.021
08	1:10:20	1.18	0.228	0.425	0.281	0.065
09	1:15:30	1.46	0.147	0.370	0.361	0.122
10	1:20:20	1.75	0.099	0.266	0.423	0.212
11/1	1:25:25	1.96	0.049	0.229	0.435	0.286
11/2 ³⁾	1:25:25	1.80	0.095	0.258	0.397	0.250
12/1	1:25:25	1.74	0.111	0.259	0.407	0.224
12/2	1:25:25	2.10	0.051	0.176	0.394	0.379

Eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der Carboxymylierung führte zu keiner weiteren Erhöhung des DS (Probe 11/2, 10 h).

Eine Vergrößerung des DS kann bei einer Reaktion in zwei Schritten erreicht werden (Probe 12). Für beide Schritte wurde das molare Verhältnis (AGE: $\text{ClCH}_2\text{COONa}$: NaOH) 1:25:25

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

gewählt. Im ersten Schritt erhält man einen DS von 1,74 (12/1), im zweiten Schritt erhöht sich der DS auf 2,10 (12/2).

Ein wichtiger Punkt bei der Charakterisierung ist die Verteilung der eingeführten Substituenten entlang der Cellulosekette. Um die statistische Verteilung zu kalkulieren kann man die Gleichung

$$C_i = \left(\frac{3}{k}\right) \left(\frac{DS}{3}\right)^k \left(1 - \frac{DS}{3}\right)^{3-k}, \quad (8.2)$$

verwenden. Dabei ist C_i der molare Anteil an Glucose bzw. mono-, di- oder tricarboxymethylierter Glucose, k die Zahl der funktionellen Gruppen in der Anhydroglucoseeinheit ($k=0, 1, 2, 3$) sowie DS der Durchschnittssubstitutionsgrad (Reuben und Conner 1983, Spurlin 1939)

Die Auswertung der HPLC-Messungen liefert neben dem DS die molaren Anteile an unsubstituierter sowie substituierter Glucose (Tab. 8.1). Diese Werte für die hydrolysierten CMC Proben aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sind in Abb. 8.2 im Vergleich zu den berechneten statistischen Kurven dargestellt.

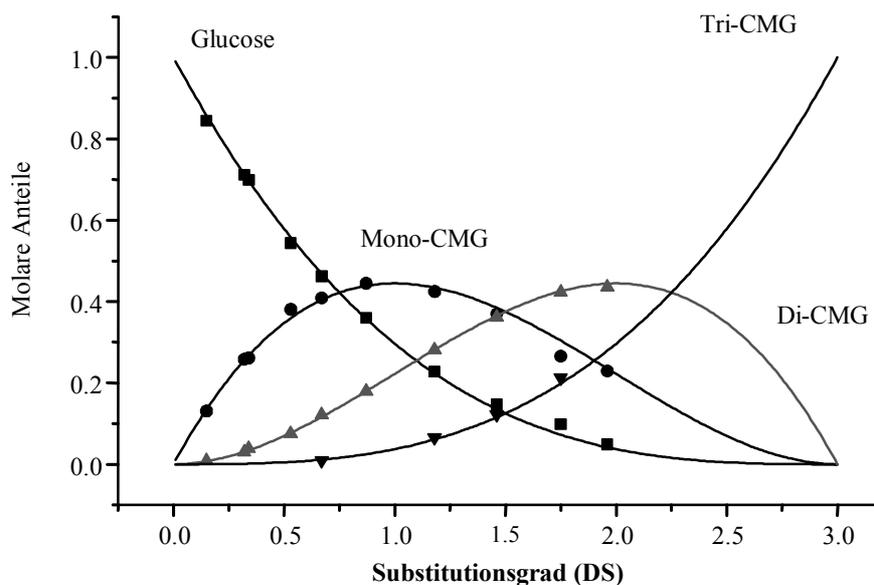


Abb. 8.2: Molare Anteile für die CMC Proben aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Funktion des Substitutionsgrades (DS) im Vergleich zu den statistisch berechneten Linien

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Es ist aus Abb.8.2 ersichtlich, dass alle in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Carboxymethylcellulosen eine statistische Verteilung der eingeführten Gruppen entlang der Kette haben.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem von Heinze (1998) beschriebenen Konzept der induzierten Phasenseparation, so kann man in der Hydratschmelze $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls hoch substituierte CMC durch die ausreichend hohe Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen der Cellulose synthetisieren. Die CMC enthält jedoch eine statistische Verteilung entlang der Kette.

Bei den Arbeiten von Heinze (1998) gelingt einerseits eine Aktivierung der Cellulose durch Zusatz von festem NaOH zum Lösemittelsystem DMAc/LiCl. Das führt zu einer verbesserten Zugänglichkeit der Cellulosehydroxylgruppen, wie im FT-IR Spektrum gezeigt wird. Gleichzeitig ermöglicht das feste NaOH eine Phasenseparation, was zu einem blockartigen Substitutionsmuster der CMC entlang der Kette führt.

Ausgewählte Proben wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach Hydrolyse in $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ zur Bestimmung der Substitutionsposition an den verschiedenen Hydroxylgruppen der Cellulose untersucht (Gronski et al. 1987, Baar et al. 1994). Die Ergebnisse sind in Tab. 8.2 zusammengestellt.

Tab. 8.2: Vergleich des DS ermittelt aus HPLC Messungen (DS_{HPLC}) und ^1H -NMR-Messungen (DS_{NMR}) sowie des Partiellen Substitutionsgrades (PDS)

CMC	DS_{HPLC}	DS_{NMR}	PDS an C-Atom		
			6	3	2
07	0.87	0.80	0.34	0.24	0.22
09	1.46	1.38	0.61	0.37	0.40
11/2	1.80	1.87	0.75	0.56	0.56
12/1	1.74	1.90	0.75	0.63	0.52
12/2	2.10	2.38	1.03	0.71	0.64

Der Vergleich des mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmten DS zeigt eine gute Übereinstimmung. Für alle Proben, welche in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellt wurden, ist eine

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Verteilung der Substitution an den Hydroxylgruppen $C-6 > C-2 \approx C-3$ festzustellen. Bei der Probe 12/2 (Tab. 8.2) ist eine vollständige Derivatisierung an der C-6 Position erfolgt.

Die Verteilung der Substituenten steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zum Zustand von Cellulose in Salzschnmelzen (Kap.6.2.3.). Hier konnte unter Anwendung der ^7Li - ^1H HOESY- Spektroskopie gezeigt werden, dass in lithiumhaltigen Schmelzen eine stärkere Wechselwirkung der Lithiumionen mit den Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 erfolgt, die primäre Hydroxylgruppe an C-6 weniger stark an das Kation koordiniert. Die Einführung der Carboxymethylgruppe erfolgt nun vorzugsweise an der C-6 Position, welche nicht so stark in die Wechselwirkung mit dem Kation eingebunden ist. Die stark in die Wechselwirkung eingebundenen C-2 und C-3 Positionen der Cellulose werden partiell geringer substituiert.

Damit bestätigt die partielle Verteilung der eingeführten Substituenten bei der Carboxymethylierung die aus den ^7Li - ^1H HOESY-Messungen herausgestellten Ergebnisse zum Zustand von Cellulose in lithiumhaltigen Hydratschmelzen.

Die Verteilung der funktionellen Gruppen nach der Carboxymethylierung auf konventionellem Weg sowie von homogen gelöster Cellulose in $\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2$ (Heinze et al., 1999a) ist mit $C-2 \geq C-6 > C-3$ verschieden zur Salzschnmelze. Analoge Verteilungen zu den CMC aus der Salzschnmelze erhält man bei Proben, welche nach dem Konzept der induzierten Phasenseparation hergestellt werden (Liebert und Heinze, 1998).

Tab. 8.3: Vergleich von Durchschnittssubstitutionsgrad (DS), Molmasse (M_w) und Durchschnittspolymerisationsgrad (DP_w) von CMC aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

CMC Probe	DS_{HPLC}	M_w	DP_w
08	1.18	$1.98 \cdot 10^5$	772
09	1.46	$2.59 \cdot 10^5$	928
10	1.75	$1.28 \cdot 10^5$	424
11	1.96	$2.46 \cdot 10^5$	771
12	1.40	$1.22 \cdot 10^5$	445

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Ausgewählte CMC Proben wurden hinsichtlich der Molmasse unter Verwendung der Size-Exclusion-Chromatographie untersucht, die Werte sind im Vergleich zum DS und den aus der Molmasse berechneten Durchschnittspolymerisationsgraden (DP_w) dargestellt (Tab. 8.3).

Der DP der Cellulose, welche für die Carboxymethylierung verwendet wurde, betrug 1255. Wie aus den ermittelten Werten ersichtlich wird, führt die Derivatisierung zu einer starken Verringerung des DP. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Veränderung des DP bei der Herstellung von CMC in anderen Lösemitteln (Saake et al., 2000).

8.1.1.2. Carboxymethylierung von Cellulose in LiCl-nH₂O

Die kommerzielle Herstellung von Carboxymethylcellulose erfolgt in alkoholischer Lösung an durch Natriumhydroxid (30 %) dargestellter Natroncellulose I. In der Hydratschmelze LiCl-nH₂O wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt eine verschieden starke Quellung erreicht.

Die Untersuchung der Carboxymethylierung in diesem System erfolgte in Abhängigkeit vom Wassergehalt sowie vom molaren Verhältnis der Agenzien (AGE:ClCH₂COONa:NaOH). Auch in dieser Hydratschmelze konnte CMC synthetisiert werden, wobei der erreichte DS sowohl vom Wassergehalt als auch vom molaren Verhältnis in der Schmelze bestimmt wurde (Tab. 8.4).

Tab. 8.4: Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) sowie molare Verteilung der Substituenten von CMC synthetisiert in LiCl-nH₂O

¹⁾ Molares Verhältnis= AGE:ClCH₂COONa:NaOH ²⁾ CMG= Carboxymethylglucose

Schmelze	CMC Probe	Molares Verhältnis ¹⁾	DS _{HPLC}	Molare Anteile			
				Glucose	Mono-O-CMG ²⁾	Di-O-CMG	Tri-O-CMG
LiCl•2H ₂ O	13	1:2:4	0.28	0.739	0.238	0.023	-
	14	1:5:10	0.53	0.549	0.370	0.081	-
	15	1:10:20	0.84	0.376	0.439	0.157	0.028
	16	1:25:25	1.03	0.310	0.407	0.226	0.057
LiCl•3H ₂ O	17	1:2:4	0.10	0.904	0.088	0.008	-
	18	1:3:10	0.29	0.738	0.236	0.026	-
	19	1:5:10	0.34	0.700	0.260	0.040	-
	20	1:25:25	0.73	0.501	0.313	0.143	0.043
LiCl•5H ₂ O	21	1:2:4	0.06	0.938	0.062	-	-
	22	1:5:10	0.18	0.841	0.138	0.021	-
	23	1:25:25	0.67	0.543	0.281	0.136	0.040

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Bei vergleichbaren molaren Verhältnissen der Agenzien steigt der erreichte DS der CMC mit sinkendem Wassergehalt in der Schmelze (Probe 23, 20, 16; Tab. 8.4). Dieses Ergebnis unterstützt die Aussage, dass mit sinkendem Wassergehalt im System $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ die Wechselwirkung zwischen der Hydratschmelze und Cellulose steigt, womit gleichzeitig die Zugänglichkeit und damit die Aufspaltung der Wasserbrücken zunehmen. Eine verbesserte Möglichkeit zur Substitution an den Hydroxylgruppen ist damit gegeben.

Weiterhin kann man feststellen, dass eine Erhöhung des Anteils an $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ und NaOH , wie auch bei der Schmelze $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zu einer Erhöhung des DS führt.

Die Auswertung der Verteilung der molaren Anteile an substituierter Glucose (Tab. 8.4) nach Gl. 8.2 ergibt, dass die in $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Carboxymethylcellulosen ebenfalls eine statistische Verteilung der eingeführten Gruppen entlang der Kette haben.

Für ausgewählte Proben wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach Hydrolyse in $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$ der DS sowie die Substitutionspositionen bestimmt (Tab. 8.5).

Tab. 8.5: Vergleich des DS ermittelt aus HPLC Messungen (DS_{HPLC}) und ^1H -NMR-Messungen (DS_{NMR}) sowie des Partiellen Substitutionsgrades (PDS)

CMC	DS_{HPLC}	DS_{NMR}	PDS an C-Atom		
			6	3	2
Probe					
13	0.28	0.26	0,132	0.091	0.042
14	0.53	0.50	0.245	0.133	0.125
16	1,03	0.97	0.431	0.269	0.271
19	0.34	0.32	0.127	0.090	0.102
20	0.73	0.67	0.336	0.150	0.180

Die bestimmten Werte für den DS aus HPLC- und NMR-Messungen stimmen gut überein. Die bevorzugten Substitutionspositionen sind für CMC aus dem System $\text{LiCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls die Hydroxylgruppen an $\text{C-6} > \text{C-2} \approx \text{C-3}$. Das überrascht zunächst, da die Cellulose in diesem System nicht gelöst, sondern nur in Abhängigkeit vom Wassergehalt stark gequollen ist. Das heißt, es handelt sich nicht um die Synthese in einem homogenen System.

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Aus den Untersuchungen zum Quellen in LiCl-H₂O ist jedoch auch bekannt, dass bei den Zusammensetzungen LiCl+2H₂O und LiCl+3H₂O eine schrittweise Umwandlung in Cellulose II stattfindet (Kap.5.2.3.) Weiterhin findet eine bevorzugte Wechselwirkung des Lithiumions mit den Positionen C-2 und C-3 statt (Kap.6.2.3.). Dies erklärt, dass trotz der Carboxymethylierung unter heterogenen Verhältnissen eine Substitution an der Cellulose erfolgt, wie sie sonst nur für homogen gelöste Cellulose bekannt ist.

Für Schmelzsysteme, in denen nur eine Verteilung von Cellulose vorliegt (z.B. NaCH₃COO·3H₂O), werden selbst bei sehr hohem Überschuss an den Agenzien ClCH₂COONa und NaOH zur eingesetzten Cellulose nur äußerst geringe Werte für DS erreicht (Abb. 8.3).

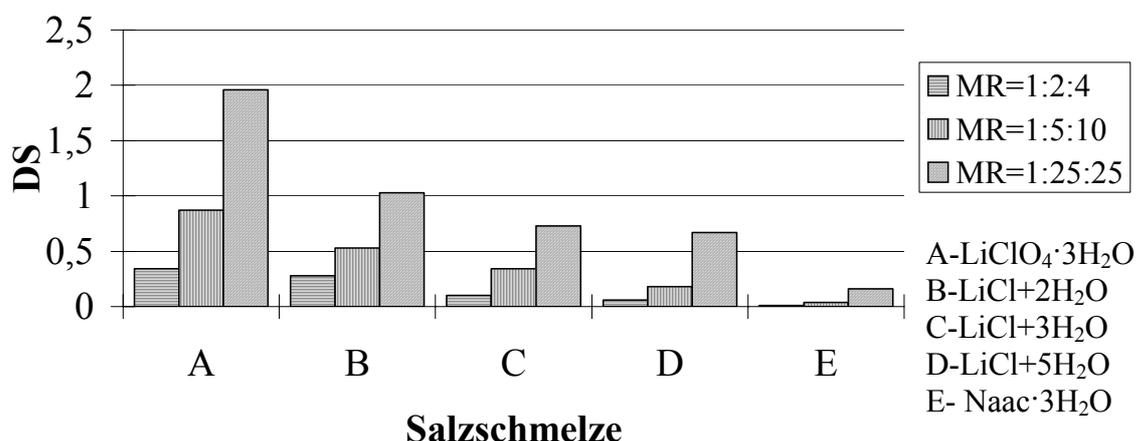


Abb. 8.3: Vergleich der Werte für den DS bei der Carboxymethylierung in Abhängigkeit von der Schmelze und dem molaren Verhältnis MR (AGU:ClCH₂COONa:NaOH)

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die untersuchten Salzhydratschmelzen hocheffiziente Medien zu Veretherung von Cellulose darstellen. Bei der Carboxymethylierung werden hohe Werte für den DS in Einstufenreaktionen erreicht. Dabei werden unter vergleichbaren Bedingungen die höchsten Werte für den DS in der lösenden Schmelze erhalten, in der quellenden Schmelze erreicht man geringere Werte (Abb. 8.3). Die Verteilung der Substituenten am Anhydroglucosering ist dabei unter homogenen und heterogenen Bedingungen gleich. Ebenfalls wird in allen Schmelzen eine statistische Verteilung der eingeführten Gruppen entlang der Kette erreicht.

8.1.2. Celluloseacetat

Unter den Celluloseestern stellt Celluloseacetat die wichtigste Verbindung dar. Die Filmbildungseigenschaften von Cellulosetriacetat sind seit langem bekannt. Sie führen zu entsprechenden Anwendungen, wie dem Einsatz als Filmunterlage, als technische Folien oder als Spezialfolien. Weitere spezielle Anwendungen basieren auf Cellulosetriacetat, welches u. a. in Membranform zur Dialyse bzw. Isomerentrennung eingesetzt wird (Noether, 1994).

Die Darstellung von Celluloseacetat ist auf verschiedenen Wegen möglich, wobei heute nach wie vor die Faseracylierung und die Lösungsacylierung angewendet werden. Beide Verfahren führen zu einem Celluloseacetat mit einem $DS \approx 3$ (Klemm et al., 1998, S. 168). Zur Herstellung eines 2,5 Acetates, welches acetonlöslich ist, muss das Triacetat partiell wieder deacyliert werden.

Bei allen beschriebenen Verfahren besteht ein Zusammenhang zwischen dem Darstellungsweg des Acetats und den erhaltenen Eigenschaften des Produkts. So führt z.B. die Acylierung von Cellulose mit Acetanhydrid in der Gasphase zu zwei polymorphen Formen von Cellulosetriacetat. Unterhalb einer Reaktionstemperatur von 80°C bildet sich die Form Cellulosetriacetat I, oberhalb Cellulosetriacetat II. Die Kenntnis der exakten supramolekularen Struktur des Cellulosetriacetat und daraus hergestellter Produkte ist für eine Applikation von Bedeutung.

Die Struktur des Cellulosetriacetat und die Umwandlung der einzelnen polymorphen Formen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die Kristallstrukturen (Stipanovic und Sarko 1978) und die Beziehungen zwischen der Cellulosestruktur (I oder II) und dem Cellulosetriacetat (I oder II) sind beschrieben (Roche et al. 1978, Sprague et al., 1958)

Neben den klassischen Wegen wird zunehmend nach unkonventionellen Methoden gesucht, Celluloseester herzustellen. Heinze und Liebert (2001) geben über die Synthesewege einen Überblick. Sie unterscheiden dabei

- homogene Veresterung,
- neue Methoden der heterogenen Veresterung sowie
- regioselektive Veresterung.

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Die homogene Veresterung kann dabei in derivatisierenden und nichtderivatisierenden Lösemitteln für Cellulose erfolgen sowie unter Verwendung organisch löslicher Derivate der Cellulose. Anorganische Salzschnmelzen, welche zu den nichtderivatisierenden Lösemitteln für Cellulose zählen (Kap.6.), wurden bisher nicht als homogene Medien zur Acylierung von Cellulose untersucht.

Synthese der Celluloseacetate in der Salzhydratschmelze

Im Rahmen dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Acylierung von Cellulose in den Schmelzen

- $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bei 110°C)

- und NaSCN/KSCN (26,3-73,7 Mol-%) + 10 Ma-% $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 130°C)

unter Verwendung der Acylierungsmittel Essigsäureanhydrid, Chloressigsäurevinylester, Ethylenglycoldiacetat und Laurinsäurevinylester durchgeführt worden.

Nach dem Lösen der Cellulose in den Schmelzen ist sie mit dem Acylierungsmittel (50-100 facher Überschuss) bis zu 10 Stunden zur Reaktion gebracht worden (Kap.10.). Der Nachweis der Celluloseacetatbildung erfolgte anhand des IR-Spektrums.

Tab. 8.6: Werte für Celluloseacetate, hergestellt in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Essigsäureanhydrid bei 130°C

1) Molares Verhältnis - AGE: Essigsäureanhydrid

Probe Nr.	Molares Verhältnis ¹⁾	Zeit/ Stunden	DS _{NMR} Gesamt	PDS an C-Atom	
				6	2,3
AC 10	1:100	3	2,41	0,91	1,57
AC 11	1:100	1	1,98	0,86	1,12
AC 14	1:100	0,5	1,23	0,39	0,85
AC 15	1:75	0,5	1,02	0,51	0,50
AC 19	1:50	0,25	1,09	0,42	0,67
AC 32	1:100	2	1,90	-	-
AC 34	1:80	1	1,40	-	-
AC 36	1:60	3	1,20	-	-
AC37	1:60	2	1,20	-	-
AC38	1:60	1	0,9	-	-
AC39	1:60	0,25	0,8	-	-

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Bei den Acetylierungsversuchen konnten erstmals Celluloseacetate in der anorganischen Salzschnmelze $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung von Essigsäureanhydrid synthetisiert werden. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 8.6 zusammengestellt.

Die Bestimmung des DS erfolgte nach der Umsetzung der freien Hydroxylgruppen mit Propionsäure aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum nach einer von Heinze et al. (2000) beschriebenen Methode. Der erreichte DS im Celluloseacetat hängt vom Überschuss an Essigsäureanhydrid sowie der Reaktionszeit ab. Bei sehr hohem Überschuss wird in vergleichsweise kurzen Reaktionszeiten (3h) ein DS von 2,4 erreicht. Bei der Verringerung der Zeit auf 0,5 h wird noch ein DS von 1,23 erhalten. Auch bei den Celluloseacetaten erfolgt die Bevorzugung der Substitution am Kohlenstoffatom C-6.

Charakterisierung der Celluloseacetate

Die Untersuchung der Eigenschaften der festen Celluloseacetate ergab, dass es sich um Acetate mit geringen kristallinen Anteilen handelt. In Abb. 8.4 ist ein typisches Röntgendiffraktogramm von Celluloseacetat aus der Salzhydratschmelze dargestellt.

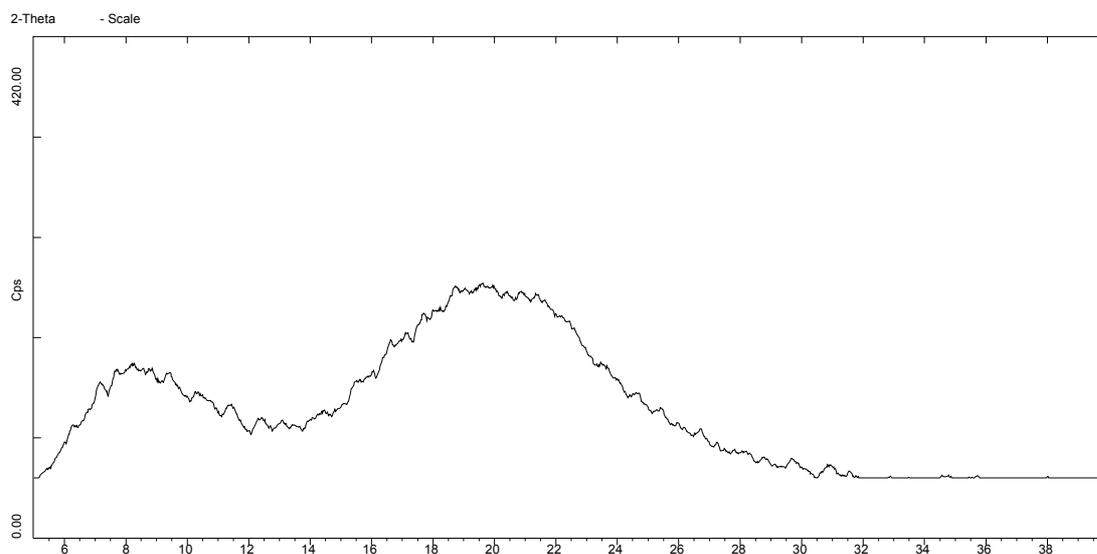


Abb. 8.4: Röntgendiffraktogramm von in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestelltem Celluloseacetat

Die breiten Reflexe sprechen für eine stark ungeordnete Struktur des Celluloseacetats. Eine Zuordnung zu einer der Formen Celluloseacetat I oder II ist nicht möglich. Als Ursache für die amorphe Struktur wird die Salzschnmelze angesehen, welche beim Kristallisieren die Anordnung des Celluloseacetats in der Elementarzelle offenbar verhindert. Nach dem Entfernen des Salzes kann das Celluloseacetat nicht mehr kristallisieren.

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Amorphe Produkte zeichnen sich im Allgemeinen durch eine höhere Reaktivität für fest-fest Reaktionen aus, was z.B. ein leichteres Einbringen eines weiteren Polymers ermöglichen sollte. Auf der anderen Seite sind bei solchen amorphen Festkörpern meistens geringere thermische Beständigkeiten sowie niedrige Schmelzpunkte festzustellen.

Messungen zur thermischen Beständigkeit von amorphen Celluloseacetaten bestätigen diese Aussage. Vergleicht man die thermischen Zersetzungskurven von kommerziellen Cellulosetriacetaten (Fluka, DS=2,9 und DS=2,5) mit Acetaten aus der Salzschnmelze, so kann man eine geringere thermische Beständigkeit der amorphen Produkte feststellen (Abb. 8.5).

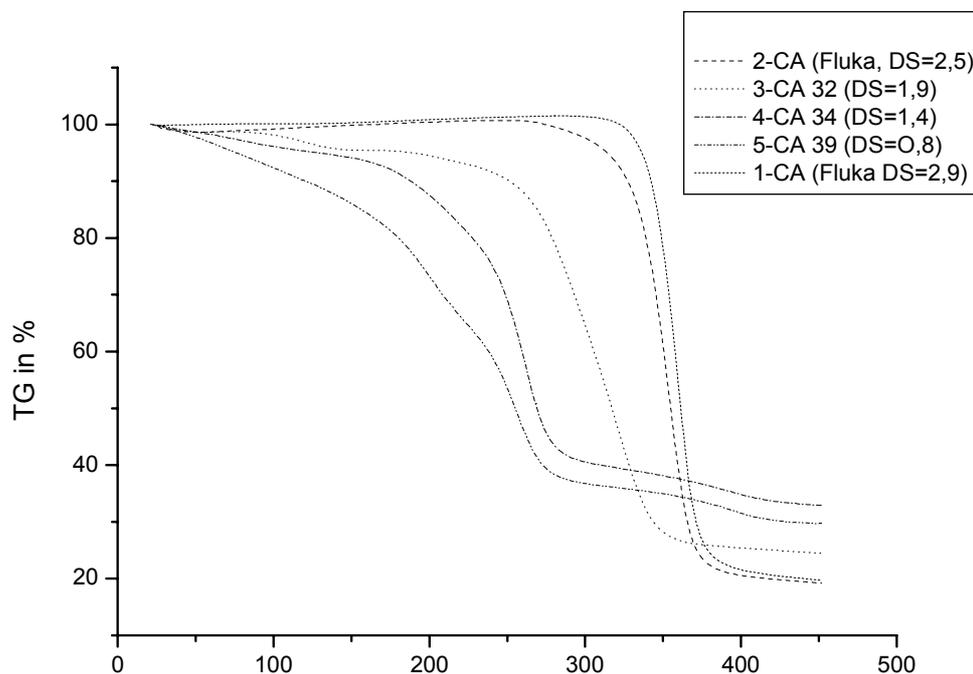


Abb. 8.5: Thermische Analyse (DTA/TG) von in NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O hergestellten Celluloseacetaten (Heizrate: 10 K/min unter Argon)

Wie aus Abb.8.5 ersichtlich ist, beginnt der Masseverlust bei den amorphen Acetaten eher und verläuft steiler als bei den kristallinen und kommerziellen Produkten.

Der Schmelzpunkt ist bei den amorphen Acetaten bei 250 °C, bei dem kristallinen Produkt im Bereich von 295-350 °C.

Die in der Salzschnmelze NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O hergestellten Acetate wurden mittels ¹³C-CP/MAS-NMR Messungen untersucht (Abb. 8.6). Die Bildung von Celluloseacetat kann anhand der NMR Untersuchungen bestätigt werden. Dabei zeigt der Vergleich mit Literaturdaten (VanderHart et al. 1996) das Vorliegen von Celluloseacetat mit einer geringen

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

kristallinen Ordnung. Diese Aussagen stützen die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen, eine Zuordnung zu einer polymorphen Form ist aber aufgrund des amorphen Zustandes nicht möglich.

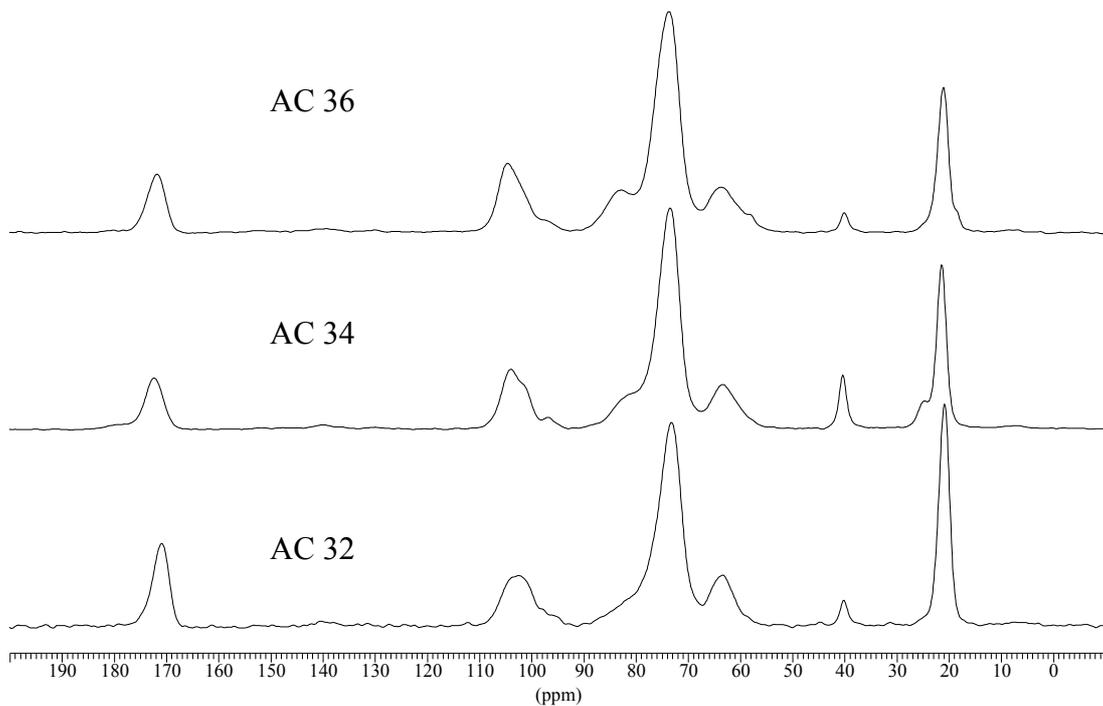


Abb. 8.6: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren von in $\text{NaSCN}/\text{KSCN}/\text{LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Celluloseacetaten

Die Versuche zur Herstellung von Celluloseacetaten in der Schmelze $\text{LiClO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ führten nicht zum Erfolg. Als Ursache wird der Anteil von Wasser in der Schmelze angesehen, der zur Hydrolyse des Essigsäureanhydrids führt. Weiterhin muss in diesen sehr aciden Schmelzen die Konkurrenzreaktion der partiellen Deacetylierung (8.2.2.) in Betracht gezogen werden. Bei den Acylierungsmitteln Chloressigsäurevinylester, Ethylenglycoldiacetat und Laurinsäurevinylester ist möglicherweise die Reaktionszeit von 10 Stunden nicht ausreichend gewesen.

8.2. Spaltungsreaktionen in Salzhidratschmelzen

Die Spaltung der glukosidischen Bindung zur Verkürzung der Kettenlänge kann aufgrund des aciden Charakters in Salzhidratschmelzen durchgeführt werden. Für solche Abbaureaktionen von nativer Cellulose eignen sich Schmelzmischungen mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als Bestandteil (Leipner, 2001).

Ferner kann man Salzhidratschmelzen auch nutzen, um an Cellulose gebundene funktionelle Gruppen oder Schutzgruppen abzuspalten.

8.2.1. Detritylierung von Triphenylmethylcellulose

Die Triphenylmethylgruppe ist eine oft benutzte Schutzgruppe, um die primäre Hydroxylgruppe an Cellulose zu schützen, um dann selektiv die C-2 und C-3 Positionen zu derivatisieren (Green 1963, Yalpani 1985). Auf diesem Wege sind zahlreiche Cellulose-derivate zugänglich, z.B. erfolgte die Synthese der 2,3-Di-O-Carboxymethylcellulose unter Verwendung dieser Schutzgruppe (Heinze et al., 1999b). In allen Fällen besteht nach der Reaktion die Notwendigkeit, die Schutzgruppe abzuspalten. Dafür sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, als effektiv wird die Abspaltung der Tritylgruppe unter Verwendung von in Tetrahydrofuran gelöstem Chlorwasserstoff bei ca. 16 Stunden Reaktionszeit angesehen (Heinze et al. 1994, Iwata et al. 1992, Hagiwara et al. 1981, Kondo und Gray 1991).

Während der Untersuchungen zur Löslichkeit von Cellulosederivaten in Salzschnmelzen (Leipner, 2001) wurde bei Triphenylmethylcellulose (Tritylcellulose) eine Gelbfärbung nach

Tab. 8.7: Bedingungen für die Detritylierung in Salzhidratschmelzen

Tritylcellulose DS	Schmelze	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)
0.65	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	5
0.65	$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	65	3
0.80	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	110	5
0.80	$\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	65	3

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

den Löseversuchen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ beobachtet, was die gezielte Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Tritylcellulose in anorganischen Salzschnmelzen initiierte (Fischer et al., 2001). Die systematische Untersuchung in den Schmelzsystemen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ zeigte, dass innerhalb von 3-5 Stunden eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppe an der Cellulose erreicht werden kann (Tab. 8.7).

Die Reaktion wird nicht durch den DS der Tritylcellulose beeinflusst. Der Nachweis für die Vollständigkeit der Abspaltung erfolgte unter Verwendung der IR- Spektroskopie. Nach der Detritylierung waren die typischen Schwingungen für die Aromaten (*) im Spektrum nicht mehr nachweisbar (Abb. 8.7).

Weiterhin konnte der Nachweis der vollständiger Detritylierung mittels ^{13}C -CP/MAS-NMR- Spektroskopie geführt werden (Fischer et al., 2001). Die Auswertung dieser Messungen ergab, dass sich bei der Reaktion die Form Cellulose II gebildet hat. Das bedeutet, dass im

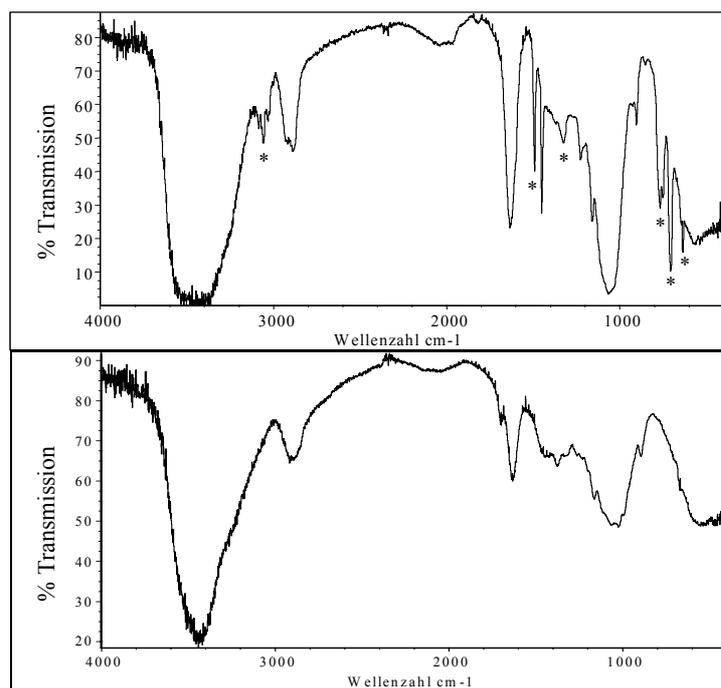


Abb. 8.7: FT-IR Spektren von Tritylcellulose (oben) und des detritylierten Polymers (unten)

ersten Schritt der Reaktion die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt und sich sofort die gebildete Cellulose in der Schmelze löst.

Daraus kann man ein Reaktionsschema für den Ablauf der Detritylierung formulieren (Abb. 8.8).

8. Salzhyratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

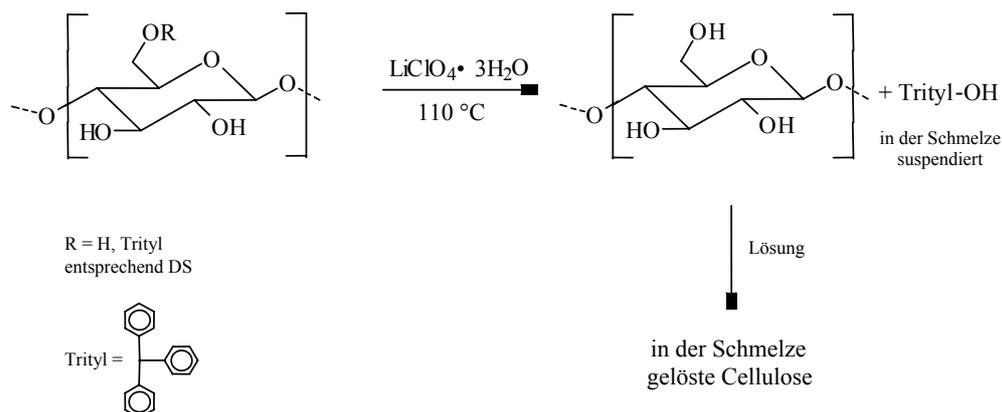


Abb. 8.8: Reaktionsschema für die Detritylierung

Mit den Salzhyratschmelzen steht damit ein neues und sehr effektives Medium zur Durchführung dieser Reaktion zur Verfügung.

8.2.2. Deacylierung von Celluloseacetat

Wie bereits dargelegt, wird die technische Acylierung bis zur Bildung von Cellulosetriacetat durchgeführt. Um ein acetonlösliches Acetat mit DS 2,5 zu erhalten, muss das Triacetat unter Zusatz von Schwefelsäure wieder deacetyliert werden. Interessant ist dabei, geeignete Medien zur regioselektiven Abspaltung zu finden. Eine Übersicht dazu ist bei Heinze und Liebert zu finden (2001).

Untersuchungen zur Deacylierung wurden in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65°C mit Cellulosetriacetat durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abb. 8.9 zusammengestellt.

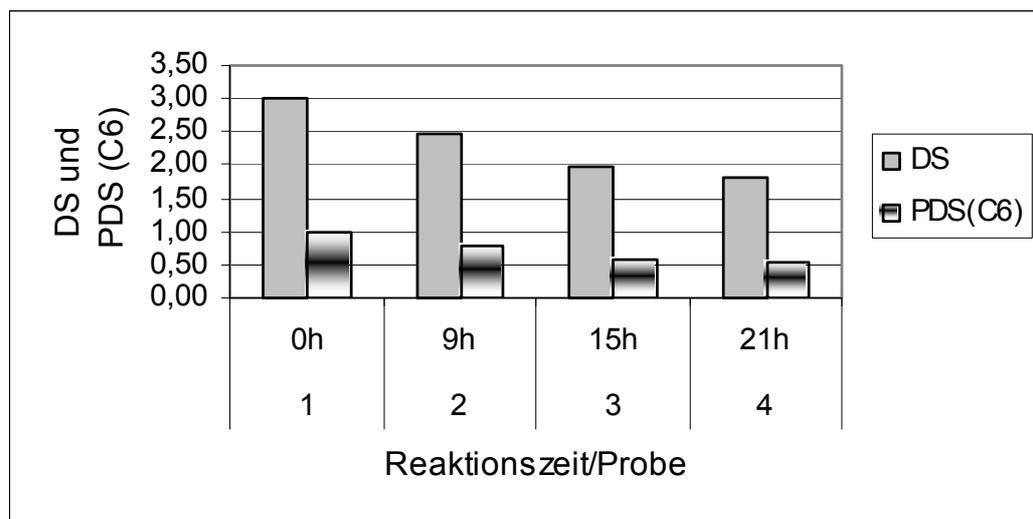


Abb. 8.9: Deacylierung von Cellulosetriacetat in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65°C als Funktion von DS (Durchschnittssubstitutionsgrad) und PDS (Partieller Substitutionsgrad an C-6)

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Die Schmelze $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ ist zur Durchführung von Deacylierungsreaktionen geeignet. Eine partielle Reaktion z.B. an C-6 konnte jedoch nicht festgestellt werden, die Abspaltung läuft an allen Positionen gleich ab.

Die Spaltungsreaktionen nutzen die hohe Acidität der Schmelzen. Aus den Schmelzen werden Produkte mit im Vergleich zu konventionellen Lösesystemen großen Oberflächen regeneriert, was günstig für eine weitere Verarbeitung ist.

8.3. Die Synthese von Cellulose-Polyacrylnitril-Blends

Die Darstellung von cellulosehaltigen Polymermischungen ist ein intensives Forschungsgebiet, da zum einen Cellulose in ausreichendem Maß verfügbar ist, zum anderen durch das Zumischen eines Zweitpolymers die Eigenschaften stark verändert werden können. Eine Übersicht zu cellulosehaltigen Polymermischungen ist bei Morgenstern (1999) zu finden. Mischungen von Cellulose mit Polyacrylnitril (PAN) spielen eine wichtige Rolle. Voraussetzung für die Herstellung ist immer, ein gemeinsames Lösemittel für beide Polymere verfügbar zu haben. So sind Cellulose-PAN-Blends u.a. in den Lösemittelsystemen DMAc/LiCl (Nishio et al. 1987), DMF/ NO_2 (Jolan und Prudhomme 1978) und DMSO/HCOH (Seymour et al. 1982) hergestellt worden.

Mit den beschriebenen Untersuchungen zur Löslichkeit von Cellulose in anorganischen Salzschnmelzen sowie der Arbeit von Hettrich et al. (2000) zur Löslichkeit von PAN in Salzschnmelzen, sind die Voraussetzungen für neue Medien zur Herstellung von Polymermischungen zwischen Cellulose und PAN gegeben.

Tab. 8.8: Thermische Eigenschaften von Polymerblends Cellulose-PAN aus Schmelze $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Probe	Cellulose/PAN Ma-%	Glastemperatur / C°
B0	100/0	
R1-B1	88/12	135
R4-B2	73/27	111
R2-B3	60/40	110
R3-B4	29/71	98
B5	0/100	94

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Die Blends wurden in der Schmelze NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O dargestellt. Nach dem Lösen der Polymere wurde die Mischung schnell bis zum Erstarren des Salzes abgekühlt. Das Salz wurde durch Waschen entfernt (Kap.10). Vier verschiedene Polymermischungen wurden präpariert und im Vergleich zu den reinen Polymeren untersucht.

Zunächst wurden die thermischen Eigenschaften der Blends untersucht. Zur Messung der Glasübergangstemperaturen (T_g) ist die temperatur-modulierte DSC (TMDSC) verwendet worden. Bei der Messung erfolgt eine Trennung des Wärmeflusses in einen reversiblen und nichtreversiblen Anteil, was durch schnelle Heiz- und Kühlzyklen erreicht wird (Schick, 2002). So kann die in der C_p -Funktion dargestellte Glasumwandlung gut von anderen Effekten getrennt werden. Ein Beispiel für die TMDSC Messung eines Blends Cellulose-PAN aus der Thiocynatschmelze ist in Abb. 8.10 dargestellt.

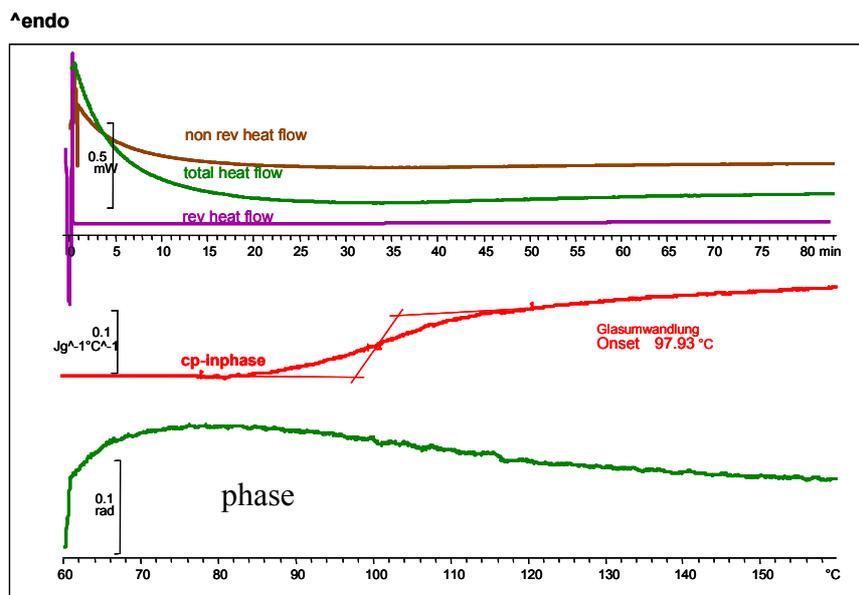


Abb. 8.10: TMDSC-Messung der Probe B4 (Heizrate: 1,2 K/min, Stickstoff)

Im oberen Teil der Abb. 8.10 sind der Gesamtwärmefluss sowie die kinetischen (nicht-reversiblen) und die thermodynamischen Anteile (reversibel) als Funktion der Zeit dargestellt. Die Auftragung gegen die Temperatur (Abb. 8.10 unten) liefert den Gesamtwärmefluss (Phase), im reversiblen Anteil (cp-inphase) ist sehr gut der Glaspunkt zu ermitteln.

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

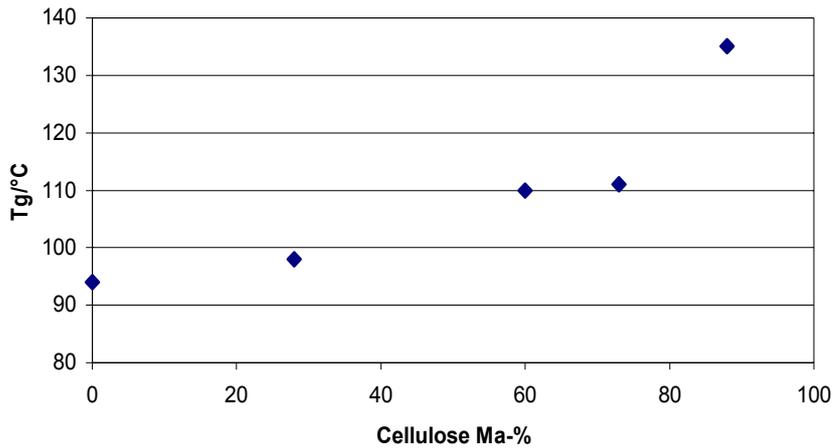


Abb. 8.11: Glasübergangstemperaturen (T_g) über der Zusammensetzung von Cellulose-PAN-Blends

Vergleicht man den Gang der Glastemperaturen über dem Anteil an Cellulose in der Mischung (Abb. 8.11), so stellt man bis 73 Ma-% Cellulose einen leichten Anstieg der Glastemperaturen fest, ein steileres Ansteigen der Kurve erfolgt, wenn noch mehr Cellulose im Blend vorhanden ist. Der Änderung der Glastemperaturen ist zu entnehmen, dass eine Wechselwirkung zwischen den Polymeren bis hin zur molekularen Ebene stattfindet.

Diesen Trend für die Glastemperaturen finden auch Nishio et al. (1987) bei dilatometrischen Messungen. Sie erklären, dass erst ab 50 Ma-% eine stärkere Mischbarkeit auf molekularer Ebene stattfindet, woran vor allem die amorphen Bereiche von Cellulose beteiligt sind.

Um weitere Hinweise über die Blendstruktur zu erhalten, wurden FT-Ramanmessungen an den Polymerblends durchgeführt (Abb. 8.12). Eine erste Analyse der Spektren zeigt, dass Cellulose und PAN nebeneinander vorliegen, zusätzliche Banden treten nicht auf. Normiert man die Bande für die CN-Gruppe auf die gleiche Intensität, so stellt man bei steigender PAN Konzentration eine Bandenverbreiterung sowie eine Verschiebung um 2-3 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen fest.

Morgenstern et al. (1990) nutzen zur Diskussion der Wechselwirkungen im Blend Cellulose-PAN das Intensitätsverhältnis zwischen ν (CN) bei 2244 cm^{-1} und δ (CH_2) bei 1455 cm^{-1} des PAN, wobei sie davon ausgingen, dass die δ (CH_2) von der Wechselwirkung zwischen den Polymeren nicht beeinflusst wird und quasi als innerer Standard fungiert. Sie fanden, dass die Intensität der Nitrilschwingung ab einem Gehalt von 25 Ma-% an Cellulose im Polymerblend deutlich abnahm, was sie durch die Wechselwirkung zwischen dem PAN und Cellulose erklärten.

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

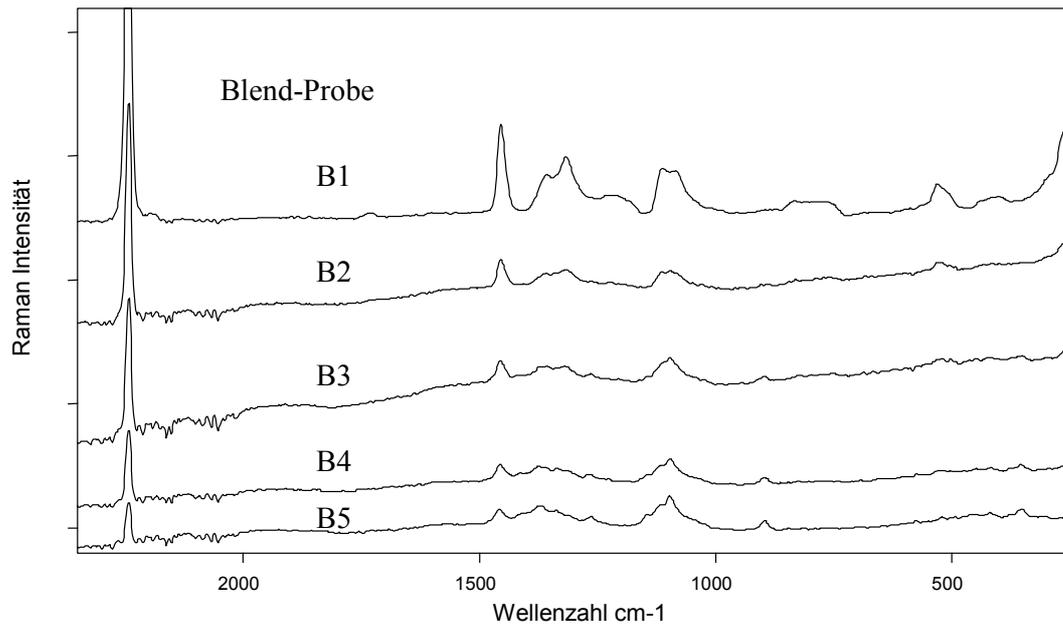


Abb. 8.12: FT-Ramanspektren der Cellulose-PAN-Blends

Unter Verwendung der FT-Ramanspektren erfolgte ebenfalls die Analyse δ (CH₂) bei 1455 cm⁻¹ und ν (CN) bei 2244 cm⁻¹ Schwingungen in den Blends im Vergleich zum reinen PAN. In Abb. 8.13 sind die Intensitätsverhältnisse δ (CH₂) zu ν (CN) gegen die Zusammensetzung aufgetragen.

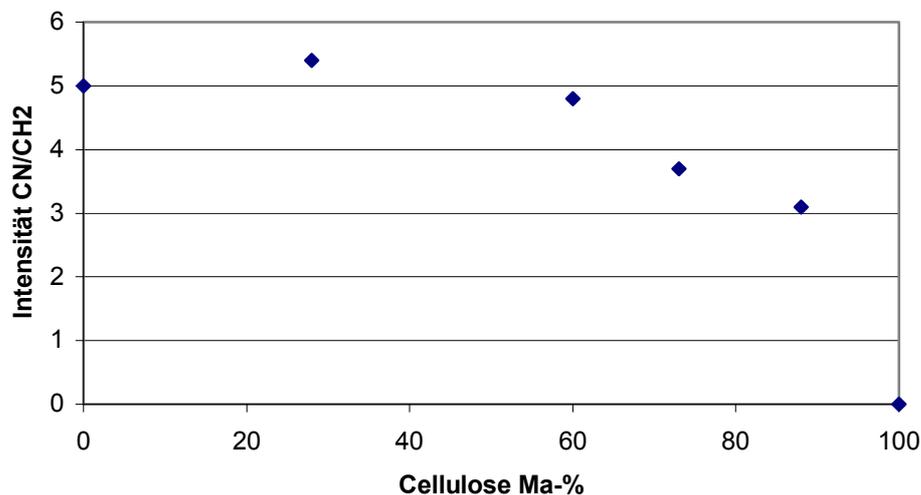
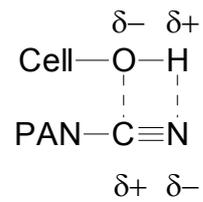


Abb. 8.13: Intensitätsverhältniss ν (CN) zu δ (CH₂) im FT-Ramanspektrum über der Zusammensetzung von Cellulose-PAN-Blends

Das Abfallen der Intensität der Nitrilbande weist auf Wechselwirkungen zwischen dem PAN und der Cellulose hin, sie können in der Form

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose



vorliegen.

Von allen hergestellten Blends wurden REM-Untersuchungen zur Morphologie durchgeführt. Die Strukturierung der Blends ändert sich mit dem Anteil an Cellulose im Blend. Es gibt aus den REM-Untersuchungen keinen Hinweis auf eine Phasenseparation. Die cellulosereichen

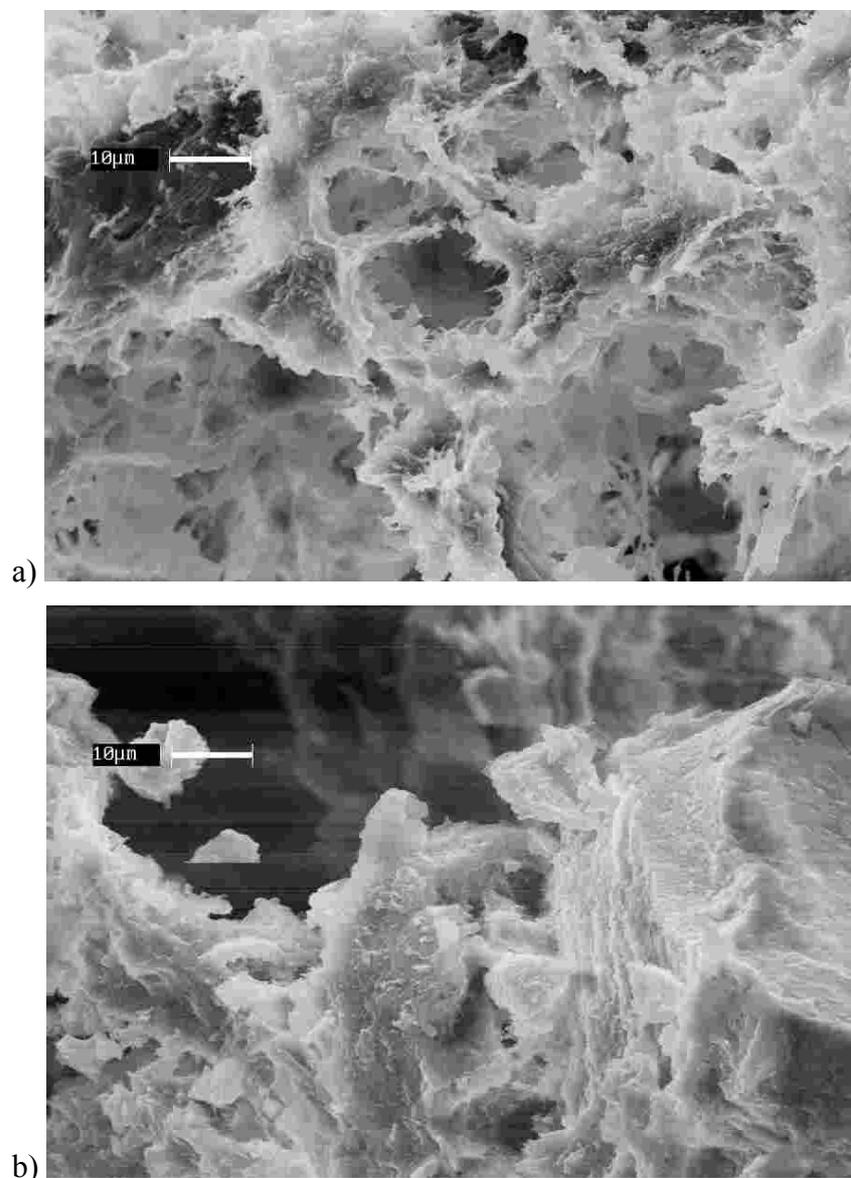


Abb. 8.14: REM-Aufnahmen der Blends Cellulose-PAN; a Probe B1, b Probe B4

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

Blends (Abb. 8.14a, Probe B1) sind in der Struktur durch mehr Löcher und große Poren gekennzeichnet, die PAN-reichen Blends sind kompakter aufgebaut (Abb. 8.14b, Probe B4). Vergleicht man die Morphologie des cellulosereichen Blends (88 Ma-% Cellulose) mit der von reiner Cellulose aus der Thiocyanatschmelze (Abb. 7.11), so sieht man, dass die Faserstruktur der Cellulose II im Blend nicht mehr vorhanden ist, was ebenfalls für eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Polymerkomponenten spricht.

Die Synthese von Polymerblends zwischen Cellulose und PAN ist in der Salzschnmelze NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O möglich. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass Wechselwirkungen bis zur molekularen Ebene vorliegen. Es werden Polymerblends erhalten, die keine ideale Mischungen darstellen, aber die ähnliche Eigenschaften haben, wie solche aus dem Lösemittel DMAc/ LiCl. Das erklärt sich u.a. damit, dass in beiden Lösemitteln keine thermodynamischen Lösungen der Cellulose erhalten werden.

8.4. Literatur

- Baar, A., Kulicke, W.M., Szablikowski, K., Kiesewetter, R., (1994) *Macromol. Chem. Phys.*, 195, 1483
Engelhardt, J., Pannek, J.B., (1994) *Das Papier*, 12, 774
Fischer, S., Voigt, W., Fischer, K., (1999) *Cellulose* 6, 213
Fischer, S., Leipner, H., Liebert, T., Heinze, T., (2001) *Polymer Bulletin* 45, 517
Fischer, S., Thümmel, K., Pfeiffer, K., Liebert, T., Heinze, T., (2002) *Cellulose* 9, 293
Green, J.W., (1963) In: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler RL, Green JW, BeMiller JN, Wolfram ML (ed). Academic Press, New York, S. 327
Gronski, W., Hellmann, G., (1987) *Das Papier* 41, 668
Hagiwara, I., Shiraishi, N., Yokota, T., Norimoto, M., Hayashi, Y., (1981) *J. Wood Chem. Technol.* 1, 93
Heinze T., Röttig, K., Nehls, I., (1994) *Macromol. Rapid Commun.* 15: 311;
Heinze, T., Glasser, W.G., (1998) *ASC Symposium Series*, 688, 2
Heinze, T., (1998), *Habilitationsschrift*, FSU Jena
Heinze, T., Liebert, T., (2001) *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1689
Heinze T., Liebert, T., Klüfers, P., Meister, F., (1999a) *Cellulose*, 6, 153
Heinze U, Heinze, Th., Klemm, D., (1999b) *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 896
Heinze, T., Pfeiffer, K., (1999) *Angew. Makromol. Chem.*, 266, 37
Heinze, T., Erler, U., Nehls, I. Klemm, D., (1994) *Angew. Makromol. Chem.*, 215, 93
Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Henning Kull, A., Klohr, E.A., Koch, W., (2000) *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 627
Hettrich, K., Fischer, S., Brendler, E., Voigt, W., (2000) *J. Appl. Polymer Sci.*, 77, 2113
Iwata, T., Azuma J-I., Okamura, K., Muramoto, M., Chun, B., (1992) *Carbohydr. Res.* 222, 277
Jolan, A.H., Pudhomme, R.E., (1978) *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2522

8. Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose

- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., (1998) in „Comprehensive Cellulose Chemistry“, Wiley-VCH Weinheim 1998, Vol.2
- Kondo, T., Gray, D.G., (1991) Carbohydr. Res., 220,173
- Leipner, H., (2001) Dissertation A, TU Bergakademie Freiberg
- Leipner, H, Fischer, S., Brendler, E., Voigt, W., (2000) Macromol. Chem. Phys., 201, 2041
- Liebert, T., Heinze, T. (1998) ACS Symposium Series, 688, 61-72.
- Morgenstern, B., (1999) Habilitationsschrift, TU Dresden
- Morgenstern B., Keck, M., Berger, W., (1990) Acta Polymerica, 41, 86
- Nishio, Y, Roy, S.K., Manley, J.S.St., (1987) Polymer, 28, 1385
- Noether, H.D., (1994) in „Cellulosics Polymers, Blends and Composites“, Ed. by R.D.Gilbert, Hanser Publisher, Kapitel 12
- Reuben, J., Conner, H.T., (1983) Carbohydr. Res., 115, 1
- Roche, E., Chanzy, H., Boudeulle, M., Marchessault, R. H., Sundararajan, P., (1978) Macromolecules, 11, 86
- Röder, T., (1998) Dissertation A TU Dresden
- Schick, C. (2002) in „Temperatur-modulierte DSC-Anwendungen in der Grundlagenforschung“, ECOMED Verlag,
- Saake, B., Horner, S., Kruse, Th., Puls, J., Liebert, T., Heinze, T., (2000) Macromol. Chem. Phys., 201, 1996
- Seymour, R.B., Johnson, E.L., Stahl, G.A., (1982) in „Macromolecular solutions“ Pergamon Press, New York, S. 90-100
- Sprague, B. S., Riley, J. L., Noether, H. D., (1958) Text. Res. J., 28, 275
- Spurlin., H., (1939) J. Am. Chem. Soc. 61, 2222.
- Stipanovic, A. J.; Sarko, A., (1978) Polymer, 19, 3
- VanderHart, D.L., Hyatt, J.A., Atalla, R.H., Tirumalai, V.C., (1996) Macromolecules, 29, 730
- Yalpani, M., (1985) Tetrahedron, 41, 2957

9. Zusammenfassung

Cellulose ist ein Biopolymer, was in ausreichendem Maß zur Verfügung steht. Das Polymer wird zur Herstellung rein cellulosischer Produkte sowie von Materialien in modifizierter Form wie Faserstoffen, Folien oder Membranen verwendet. Zunehmend werden molekulare Cellulosestrukturen zur Fixierung von Wirkstoffen oder zur Erzeugung von „self assembling structures“ getestet und verwendet. In nahezu allen Fällen des Celluloseeinsatzes ist eine Lösung von Cellulose notwendig.

Einige Salzhidratschmelzen sind als Lösemittel für Cellulose bekannt, es existiert jedoch keine Einordnung dieser Lösemittel in klassische Lösekonzepte für Cellulose und auch keine befriedigende Erklärung für die Lösefähigkeit der einzelnen Systeme. Dabei ist zunächst die Kenntnis der Eigenschaften von Salzhidratschmelzen, wie z.B. Struktur und Schmelzverhalten wichtig, um die Reaktion von Cellulose in diesen Systemen zu verstehen.

Auf der anderen Seite sind der an sich einfache Prozess der Auflösung von Cellulose, die Wahl eines geeigneten Lösemittels sowie die Wechselwirkungen zwischen einem Lösungsmittel und der komplexen Cellulosestruktur bis heute nicht vollständig verstanden und beschrieben worden.

In dieser Arbeit wird unter Verwendung des Biopolymers Cellulose die Verbindung zwischen anorganischer und makromolekularer Chemie mit dem Ziel gesucht, anorganische Salzhidratschmelzen als Reaktionsmedium für Cellulose zu verstehen und zu etablieren, sowie einen allgemeinen Beitrag zum Verständnis des Löse- und Reaktionsverhaltens für dieses Polymer zu erbringen. Ferner war es von Interesse, exemplarisch, unter Verwendung von Cellulose zu zeigen, dass Salzhidratschmelzen effektive Medien für chemische Reaktionen darstellen.

Im Rahmen der Untersuchungen konnten zunächst Salzhidratre bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit auf Cellulose klassifiziert werden. Dabei kann die Reaktion zwischen Cellulose und der Salzhidratschmelze zu einer

- Verteilung,
- Zersetzung,
- Quellung
- oder zur Lösung

des Polymers führen. Unter einer Vielzahl von neuen Quellungs- und Lösemitteln, welche als Resultat der Untersuchungen vorliegen und die zur Verfügung stehenden Systeme erheblich

erweitern, sind die kongruent schmelzenden Salzhydrate $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hervorzuheben. Diese Systeme sind in der Lage, Cellulose ohne Aktivierung faserfrei innerhalb kurzer Zeit zu lösen. Für die hochmolekulare, sowie kristalline Bakteriencellulose, für die nur ganz wenige Lösemittel zu Verfügung stehen, ist $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ein exzellentes Lösesystem. Dabei entsprechen Perchlorate nicht den allgemeinen Vorstellungen zur Lösefähigkeit von Salz-Wasser-Systemen für Cellulose, da vor allem Salze mit kleinen harten Kationen und polarisierbaren Anionen als Lösemittel für Cellulose geeignet schienen. Mit der systematischen Suche nach Faktoren, welche die Lösefähigkeit von Salzhydratschmelzen bestimmen, konnte eine Erklärung für diesen Widerspruch gefunden werden.

Zunächst sind strukturelle Aspekte der Salzhydratschmelzen wichtig, um ihr Reaktionsverhalten mit Cellulose zu klären. Aus Vergleichen der Kristallstrukturen der Festkörper wurde der Analogieschluss auf die spezifische Koordination in der Schmelze gezogen. Dabei sind die Schmelzen, wo das Anion nicht am Kation koordiniert und eine von Wasser weitgehend ungesättigte Koordinationssphäre vorliegt, eher in der Lage Cellulose zu quellen oder zu lösen.

Der Wasseranteil in der Schmelze ist eng mit dem strukturellen Zustand in den Hydraten verbunden. Ein geringerer Anteil von Wasser unterstützt die Löse- und Quellfähigkeit der Schmelze an Cellulose, da eine weniger gesättigte Koordinationssphäre am Kation vorliegt. Gleichzeitig bestimmt der Wasseranteil die Acidität der Schmelze. Mit den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Hydratschmelzen, welche zu den aciden Celluloselösemitteln zählen, möglichst hohe Aciditätswerte zur Auflösung von Cellulose besitzen sollten.

Die Beschreibung des Zustandes von Cellulose in Salzhydratschmelzen ist von essentieller Bedeutung, um das Lösemittel Salzhydratschmelze in gängige Konzepte für Celluloselösemittel einzuordnen sowie die Strukturwandlung zu verstehen.

Erstmals wurde der Lösungszustand eines Polymers in einer Salzhydratschmelze mit Hilfe der Lichtstreuung untersucht. Cellulose ist in den Schmelzen $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in aggregierter Form gelöst. Die Form der Cellulosepartikel in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besteht aus einem kompakten Kern mit noch vorhandenen Wasserstoffbrücken sowie verzweigten Armen, welche Celluloseketten darstellen, zwischen denen keine Wechselwirkungen mehr existieren. Die Lösungsstrukturen von Cellulose in dem aciden $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und dem basischen $\text{NMMNO} \cdot \text{MH}$ sind vergleichbar.

9. Zusammenfassung

Unter Verwendung der ^{13}C -NMR Spektroskopie konnte der chemische Zustand von Cellulose in Salzhydratschmelzen näher beschrieben werden. Im gelösten Zustand liegt keine partielle Substitution an den Hydroxylgruppen vor, die Hydratschmelzen können in die Gruppe der nichtderivatisierenden Lösemittel für Cellulose eingeordnet werden.

Unter Anwendung der ^7Li -NMR-Spektroskopie konnten für lithiumhaltige Hydratschmelzen Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen dem Lithiumion der Schmelze und der Cellulose im gelösten Zustand gefunden werden.

Die ^7Li - ^1H HOESY NMR Spektroskopie erbrachte den Beweis für eine direkte Wechselwirkung zwischen Cellulose und den Lithiumkationen, wobei die Hydroxylgruppen an C-2 und C-3 bevorzugt am Kation koordinieren, die an C-6 gebundene Hydroxylgruppe ist nicht in die Wechselwirkung einbezogen. Diese Wechselwirkung entspricht damit der für metallhaltige Komplexbildner vorgeschlagenen Lösungsstruktur. Mit Hilfe dieser Technik konnte erstmals ein direkter Beweis für die Wechselwirkung von bevorzugten Positionen der Cellulose mit metallhaltigen Lösemitteln erbracht werden. Die spektroskopische Methode ist damit Grundlage zur Beschreibung weiterer lithiumhaltiger Celluloselösemittel.

Die FT-Ramanspektroskopie stellt eine effektive Methode zur Charakterisierung von Cellulose dar. Die Anwendung dieser Methode liefert Informationen zur Umwandlung von Cellulose I in II sowie zur Struktur von Cellulose im Salzhydrat. Im gelösten Zustand befindet sich Cellulose in den Hydratschmelzen in einem amorphen Zustand, wobei die Wasserstoffbrücken aufgespalten sind. Es gibt keine Hinweise, dass sich intermediär stabile Additionsverbindungen zwischen den Salzhydraten und Cellulose bilden. Die aus den Ramanuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse konnten mit ^{13}C -CP/MAS-NMR Messungen bestätigt werden.

Aus dem amorphen Zustand im Salzhydrat erfolgt die Regeneration von Cellulose II durch Entfernen des Salzes. Die regenerierte Cellulose zeigt charakteristische strukturelle Veränderungen in Abhängigkeit vom verwendeten Salzhydrat. In Folge des Lösevorgangs kann eine Verringerung der Molmasse festgestellt werden, welche zum einen durch die Hydratschmelze bestimmt wird, zum anderen durch die Lösezeit, die Temperatur sowie die Molmasse der eingesetzten Cellulose. Aus Perchloratschmelzen werden Cellulosen mit niedrigem Ordnungsgrad regeneriert. Cellulose aus Thiocyanatschmelzen sowie aus chloridischen Hydratschmelzen weisen deutlich höhere Ordnungsgrade auf.

9. Zusammenfassung

Die Morphologie von regenerierter Cellulose, welche durch die Anordnung der Cellulosefibrillen bestimmt ist, kann unter Verwendung verschiedener Salzhydrate sowie in Abhängigkeit des verwendeten Abkühlregimes in weiten Grenzen eingestellt werden. Neben schichtförmiger Cellulose II können auch faserartige oder perforierte Strukturen erzeugt werden.

Die Größe der Fibrillen, welche mittels AFM Technik charakterisiert wurde, ist in der Ausgangscellulose und in der regenerierten Cellulose mit 100-160 nm in der gleichen Größenordnung.

Neben der Applikation für Löse- und Regenerationsprozesse von Cellulose sind Salzhydratschmelzen auch als effektive Reaktionsmedien zur chemischen Modifizierung einsetzbar, was für eine Veretherung sowie Veresterung gezeigt werden konnte.

Die Synthese von Carboxymethylcellulose kann sowohl in einer lösenden als auch in einer quellenden Hydratschmelze erfolgen. Die Produkte zeichnen sich durch hohe Substitutionsgrade sowie einer statistischen Verteilung entlang der Polymerkette aus. Die Verteilung der Substituenten an den Hydroxylgruppen erfolgt in der Reihenfolge C-6 > C-2 \approx C-3. Das bestätigt die aus den 2D NMR-Untersuchungen gemachten Angaben zur Bevorzugung der Koordination des Kations der Schmelze an den C-2 und C-3 Positionen der Cellulose.

Die Veresterung unter Bildung von Celluloseacetat kann in Thiocyanatschmelzen durchgeführt werden. Der erreichte Substitutionsgrad wird durch die molaren Verhältnisse bei der Reaktion sowie durch die Reaktionszeit bestimmt. Die in der Salzschnmelze hergestellten Celluloseacetate sind durch einen nahezu amorphen Zustand gekennzeichnet.

Die aciden Eigenschaften von Hydratschmelzen können auch zur Abspaltung von funktionellen Gruppen an der Cellulose eingesetzt werden. So konnte unter Verwendung von Zinkchloridhydratschmelzen gezeigt werden, dass die Detritylierung und die Deacetylierung entsprechender Cellulosederivate in dieser Schmelze effektiv abläuft. In alternativen Medien (Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran) dauert die Abspaltung der Tritylgruppe wesentlich länger.

Salzhydratschmelzen sind geeignet, synthetische Polymere zu lösen. In der Thiocyanatschmelze sind Polymermischungen von Cellulose und Polyacrylnitril hergestellt worden. Die Struktur und die Eigenschaften der erhaltenen Polymerblends sind mit TMDSC sowie FT-

Ramanspektroskopie untersucht worden. Sowohl der Gang der Glasübergangstemperaturen als auch die Intensitätsverhältnisse im Ramanspektrum zeigen eine Wechselwirkung bis zur molekularen Ebene an.

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass anorganische Salzhydratschmelzen hocheffektive Medien zur strukturellen und chemischen Veränderung von Cellulose darstellen. Die erhaltenen Ergebnisse stellen einen Beitrag zur Chemie von Cellulose dar. Desweiteren sind Möglichkeiten des Einsatzes von anorganischen Schmelzen in der Polymerchemie gezeigt worden.

Die erhaltenen Ergebnisse stellen eine Grundlage für den Einsatz von anorganischen Salzhydratschmelzen als Reaktionsmedien für weitere natürliche Polymere dar. Ferner muss auch die Verwendung von Hydratschmelzen und niedrig schmelzender Salzmischungen zur strukturellen und chemischen Veränderung von synthetischen Polymeren als Alternative zu den klassischen Lösemitteln in Betracht gezogen werden. Damit ordnen sich die Salzschnmelzen in den allgemeinen Trend der Suche nach alternativen Reaktionsmedien ein.

10. Anlagen**10.1. Experimentelles*****Cellulosematerialien***

Für die Löseversuche in Salzhydratschmelzen sind eine Cellulose (dissolving pulp, Rosental BRD) sowie Bakteriencellulose (AK Prof. Schmauder, Bad Langensalza) verwendet worden. Die native Cellulose (Bezeichnung 166) ist durch Elektronenbestrahlung (Fischer et al. 1987) abgebaut und aktiviert worden (Bezeichnung e-beam und e-beam 2)

Die Daten der eingesetzten Cellulosen sind in der Tab. 10.1 zusammengestellt.

Tab. 10.1: Charakterisierung der Ausgangscellulosen

N.....Lufttrocknung, GT.....Gefriertrocknung,

		Bezeichnung /Daten der Cellulosen			
Methode		166	e-beam	e-beam 2	Bakteriencellulose
spezifische -Oberfläche/ m ² •g ⁻¹ (BET)		5,2 (N)	5,6 (N)	4,0 (N)	40,0 (N)
		8,9 (GT)	14,2 (GT)	9,3 (GT)	64,0 (GT)
Mw (Trinitrat)/g•mol ⁻¹		751400	331150	191500	1515000
Mn (Trinitrat)/g•mol ⁻¹		448800	197200	99800	1014000
Kristallinität (NMR)/%		52,2	52,0	48,9	72,0
Kristallitgröße D/ nm	101	7,4	6,4	6,7	11,4
	10 $\bar{1}$	7,3	7,6	7,0	16,7
	021	9,0	8,4	9,9	15,7
	002	8,8	9,0	8,8	12,9
Acidität		1,46	1,28	1,05	-
Polarisierbarkeit		0,45	0,45	0,52	-

Die Löseversuche sind in Glaskolben unter Verwendung eines Magnetrührers durchgeführt worden. Das Löseverhalten der Cellulose ist dabei visuell beurteilt worden. Details zur Durchführung der Versuche und zur Aufarbeitung der regenerierten Cellulosen aus den Schmelzen sind bei Leipner (2001) zu finden.

Herstellung von Cellulosederivaten

- Carboxymethylcellulose

Die Darstellung und Analytik von Carboxymethylcellulose in verschiedenen Salzhydratschmelzen ist bei Fischer S. et al. (2002) beschrieben.

- Celluloseacetat

In einer Schmelze der Zusammensetzung NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O (7,9g, 22,1g, 3.33g) erfolgt die Auflösung von 0,5 g Cellulose (e-beam) bei 130 °C. Nach vollständiger Auflösung der Cellulose (ca. 30 min) wird ein Überschuss an Acetanhydrid (25,2 g) zugegeben (entspricht einem Verhältnis AGU:Acetanhydrid wie 1:80) und die Reaktion unter Rühren eine Stunde fortgesetzt. Dann wird die Schmelze abgekühlt. Nach Zugabe von 300 ml Ethanol fällt das Produkt aus. Das abgetrennte Produkt wird in 40 ml DMSO gelöst und noch einmal mit 300 ml Ethanol gefällt. Danach wird das Produkt gefriergetrocknet.

Herstellung von Polymerblends (Cellulose-Polyacrylnitril)

Für die Darstellung der Polymerblends wurde Cellulose (e-beam) sowie Polyacrylnitril (M_w=214000) verwendet. Als gemeinsames Lösemittel wurde die Schmelze NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O eingesetzt.

Die Cellulose wurde im ersten Schritt in geschmolzenem NaSCN/KSCN/LiSCN·2H₂O bei 140 °C aufgelöst (30 min). Nachdem die Cellulose gelöst war, erfolgte die Zugabe des PAN, welches sich ebenfalls nach 20 min vollständig auflöste.

Nach dem Lösen der Polymere wurde die klare und transparente Schmelze auf eine Kupferplatte (20 cm Durchmesser, 2 mm dick) ausgegossen, wobei die Schmelze sofort erstarrte. Die erstarrte Schmelze wurde in 500 ml Wasser gelöst, wobei das Polymergemisch ausfiel. Das Produkt wurde dann abgesaugt, salzfrei gewaschen und anschließend gefriergetrocknet.

Lichtstreuungsmessungen

Die Untersuchungen wurden durch T. Röder (Lenzing AG, Österreich) in Dresden bzw. Graz durchgeführt.

Die experimentellen Bedingungen für die statischen Lichtstreuungsmessungen sowie die Probenvorbereitung der Lithiumperchloratschmelzen sind bei Röder (1998) beschrieben.

Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen wurden an einem Lichtstreugoniometer (Eigenbau Uni Graz) mit einem 5 W Argonionenlaser (514,5 nm, Spectra Physics, USA) und einem 10 mW He-Ne-Laser (632,8 nm) bei einem Streuwinkel von 90° und einer Laserleistung von 900

mW durchgeführt. Die Detektion erfolgte über eine polarisationserhaltende Faser (OZ von GMP, Zürich, Schweiz), die über eine “grin” Linse mit einem Thorn-Emi-Photomultiplier (B2FBK/RFI) gekoppelt war. Das Signal wurde mit einem ALV-5000 Digital Multi-t-Korrelator (ALV, Langen, Germany) mit 256 Kanälen analysiert.

Die Messungen unter Anwendung der dynamischen Lichtstreuung wurden an Schmelzen der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2+4\text{H}_2\text{O}$ mit 0,5 Ma-% Cellulose (e-beam) bei Raumtemperatur durchgeführt.

NMR-Spektroskopische Messungen

Die Vorbereitung der Proben und die Messbedingungen für die ^{13}C - und ^7Li -NMR-Messungen von Cellulose in Salzhydratschmelzen sind von Leipner (2001) beschrieben.

2D-NMR-Untersuchungen an der Modellsubstanz Cellobiose ist von Brendler et al. (2001) diskutiert.

Ramanmessungen

Die Ramanmessungen wurden an dem FT-Spektrometer RFS 100 (Bruker) unter Verwendung eines Nd-YAG-Lasers (1064 nm) und eines Ge-Detektors durchgeführt. Die Proben wurden dazu in Aluminiumträgern präpariert. Die Auflösung wurde mit 4 cm^{-1} gewählt und die Laserleistung bei Celluloseproben zwischen 200-300 mW eingestellt.

AFM-Messungen

Die Messungen wurden an dem Gerät NanoScope III (Digital Instruments) durchgeführt. Die Celluloseproben wurden in einer Polymerschmelze (Polyethylen) fixiert und im „contact mode“ vermessen.

Literatur zum experimentellen Teil

- Brendler, E., Fischer, S., Leipner, H., (2001) Cellulose, 8, 283
- Fischer, K., Goldberg, W., Schmidt, I., (1987) Makromol. Chemie, 12, 303
- Fischer, S., Thümmler, K., Pfeiffer, K., Liebert, T., Heinze, T., (2002) Cellulose, 9, 293
- Leipner, H., (2001) Dissertation A, TU Bergakademie Freiberg
- Röder, T., (1998) Dissertation A, TU Dresden

10.2. Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1: Struktur und Wechselwirkung entlang der Konzentrationskala Salz-Wasser (aus Emons et al., 1986)
- Abb. 2.2: REM Aufnahmen von PA 6 vor (a) und nach dem Lösen und Regenerieren (b) in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$
- Abb. 2.3: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.28)
- Abb. 2.4: Aciditätsfunktion nach Hammett für: a) H_2SO_4 , b) HCl , c) H_3PO_4 , d) CH_3COOH , e) ZnCl_2 (Duffy und Ingram, 1977)
- Abb. 2.5: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiCl-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.20)
- Abb. 2.6: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.35)
- Abb. 2.7: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.70)
- Abb. 2.8: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Zn(ClO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.74)
- Abb. 2.9: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiSCN-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al. 1972, S.195)
- Abb. 2.10: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al., 1972, S.156)
- Abb. 2.11: Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{LiNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Kirginzev et al., 1972, S.148)
-
- Abb. 3.1: Konstitution und Konformation des Cellulosemoleküls
- Abb. 3.2: Wasserstoffbrücken der Celluloseformen I und II nach Kroon-Batenburg et al. 1986; aus Klemm et al. 1998
- Abb. 3.3: Fransen- Fibrillen- Modell nach Hearle (1958), aus Klemm, 1998
- Abb. 3.4: Röntgendiffraktogramme der Cellulosemodifikationen sowie von amorpher Cellulose nach Isogai (1991); aus Gilbert 1994
- Abb. 3.5: Elementarzelle von Cellulose I nach dem Meyer-Misch-Modell
- Abb. 3.6: Beziehungen zwischen Cellulosemodifikationen; aus Gilbert, 1995
- Abb. 3.7: Modell der Orientierung der Cellulosemoleküle in nativer (Cellulose I) und mercerisierter (Cellulose II); aus Krässig, 1993
-
- Abb. 4.1: Darstellung der EDA- Wechselwirkungen zwischen Cellulose und einem nichtderivatisierendem Lösemittel nach Philipp et al. (1977)
- Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in einer metallkomplexierten Cellulosekette, $\text{ML} = [\text{Ni}(\text{tren})]^{2+}$, $\text{Pd}(\text{en})^{2+}$
- Abb. 4.3: Lösungsstruktur von DMAc/ LiCl nach Turbak (1994)
- Abb. 4.4: Strukturmodelle von Cellulose in DMAc/LiCl
- Abb. 4.5: Ligandenaustausch in DMAc/LiCl/Celluloselösungen
- Abb. 4.6: Struktur des 1-Butyl-3-Methylimidazolium- Kations
- Abb. 4.7: Donator- Akzeptor- Wechselwirkung beim System Methylamin/DMSO/Cellulose
- Abb. 4.8: Struktur und Wechselwirkung zwischen $\text{NMMNO}\cdot\text{MH}$ und Cellulose
- Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Thiocyanat-Wasser-Cellulose-Komplexes nach Hattori et al. (1998 b)
- Abb. 4.10: Schema der Lösungszustände für Polymere (Schurz und Burchard, 1974)
- Abb. 4.11: Schematische Darstellung der Zugänglichkeiten von Cellulose bei der Derivatisierung in homogenen (oben) und heterogen (unten) Medien
-
- Abb. 5.1: Abhängigkeit der Acidität α vom Wassergehalt im System $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

- Abb. 5.2: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)
- Abb. 5.3: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)
- Abb. 5.4: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Galigne et al., 1970)
- Abb. 5.5: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Bremer und Poll, 1997)
- Abb. 5.6: Ausschnitte aus der Struktur des $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b), (ICSD, 2002)
- Abb. 5.7: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ICSD, 2002)
-
- Abb. 6.1: Guinier- Auftragung für Cellulose (DP 1260) in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 104 °C
- Abb. 6.2: Ergebnis der Streukurvenzerlegung nach Guinier
- Abb. 6.3: Kratky-Plot für die Formfaktoren im Vergleich zu theoretischen Modellen
- Abb. 6.4: Modell zu Cellulosestrukturen in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NMMNO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Röder, 1998)
- Abb. 6.5: Intensitätskorrelationsfunktion $g_2(t)$ für die Schmelze von $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 Ma-% Cellulose, e-beam)
- Abb. 6.6: Intensitätsverteilung der hydrodynamischen Radien von Cellulose in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 6.7: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in a) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 6.8: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C in Abhängigkeit von der Zeit
- Abb. 6.9: ^{13}C -NMR-Spektren von Cellulose in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 90 °C und 60 min
- Abb. 6.10: ^7Li -NMR-Spektren a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100°C), b) $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e) $\text{LiBr} + 2\text{H}_2\text{O}$, f) $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ g) $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; alle bei 90 °C
- Abb. 6.11: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$, a) ohne, b) mit 3Ma-%, c) 5 Ma-% und d) 10 Ma-% Cellobiose; 1 M LiCl -Lösung als Standard, Raumtemperatur
- Abb. 6.12: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 5 und 10 Ma-% Cellulose, 110 °C
- Abb. 6.13: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von ^7Li von der Konzentration der zugesetzten Cellobiose (■) in $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ (20 °C) und Cellulose (●) in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (115 °C)
- Abb. 6.14: Cellulosekoordination in lithiumhaltigen Salzschnmelzen (schematisch)
- Abb. 6.15: ^7Li -NMR-Spektren von $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; a) ohne, b) mit 3 Ma-% und c) 10 Ma-% Cellulose, 90 °C
- Abb. 6.16: ^7Li - ^1H HOESY- Spektrum von Cellobiose in $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$, $t_m = 2,5$ s
- Abb. 6.17: ^7Li - ^1H -HOESY-Spektrum von Cellulose (5 Ma-%) in $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$
- Abb. 6.18: Modell für die Koordinationsverhältnisse von Cellulose in $\text{LiCl} + 5\text{D}_2\text{O}$
- Abb. 6.19: Röntgenweitwinkelaufnahmen von a) Cellulose I sowie nach b) 30h und c) 50h Mahlung d) Cellulose II sowie nach e) 30h und f) 50h Mahlung
- Abb. 6.20: FT-Ramanspektren von a) Cellulose II und b) nach 30 h Mahlung; c) Cellulose I und d) nach 30 h Mahlung
- Abb. 6.21: FT-Ramanspektren von a) Cellulose II, b) Cellulose I, sowie Cellulose in c) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiSCN} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ e) $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 6.22: FT-Ramanspektren von a) amorpher Cellulose sowie Cellulose in b) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 6.23: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektrum von a) Cellulose in $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und b) amorpher Cellulose
- Abb. 6.24: FT-Ramanspektren von a) Cellulose I sowie Cellulose in b) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{LiSCN} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

- Abb. 7.1: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose nach Behandlung mit 0-16 Ma-% NaOH
- Abb. 7.2: FT-Ramanspektren von Cellulose nach Behandlung mit NaOH, charakteristische Reflexe für Cellulose I (*), und Cellulose II (+)
- Abb. 7.3: FT- Ramanspektren von aus Salzschnmelzen regenerierter Cellulose aus a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ d) aus $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Methanol regeneriert
- Abb. 7.4: Ramanspektren von Cellulose I unterschiedlicher Kristallinität x_c
- Abb. 7.5: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose I (DP=756), sowie Cellulose regeneriert aus a) $\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{LiCl} + 5\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.6: Röntgenbeugungsdiagramme von Cellulose regeneriert aus a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.7: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von aus a) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ d) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ regenerierten Cellulosen
- Abb. 7.8: ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von a) Bakteriencellulose (gefriergetrocknet) b) aktiviert in 5% NaOH, 9,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst c) in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C 13 h gequollen, d) aktiviert in 5% NaOH, 11,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst
- Abb. 7.9: Molmassenverteilungen von Cellulose a) Cellulose (166), gelöst und regeneriert aus b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und d) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.10: Molmassenverteilungen von Cellulose a) Cellulose (e-beam), gelöst und regeneriert aus b) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und d) $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.11: Molmassenverteilungen von a) Bakteriencellulose; nach Aktivierung in NaOH b) 9,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C und c) 11,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst
- Abb. 7.12: REM-Aufnahmen a) Cellulose (e-beam) gelöst in b) $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; c) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, d) $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.13: REM- Aufnahmen von Cellulose regeneriert aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch a) eingießen in Wasser b) Erstarren; aus $\text{LiCl} + 2\text{ZnCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ durch c) eingießen in Wasser d) Erstarren
- Abb. 7.14: REM- Aufnahmen von a) Bakteriencellulose und b) regeneriert aus $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Abb. 7.15: AFM Bilder von Cellulose (e-beam), mit verschiedener Vergrößerung
- Abb. 7.16: AFM Bilder von aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ regenerierter Cellulose
- Abb. 8.1: FT- Ramanspektrum einer in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hergestellten CMC
- Abb. 8.2: Molare Anteile für die CMC Proben aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als Funktion des Substitutionsgrades (DS) im Vergleich zu den statistisch berechneten Linien
- Abb. 8.3: Vergleich der Werte für den DS bei der Carboxymethylierung in Abhängigkeit von der Schmelze und dem molaren Verhältnis MR (AGU:ClCH₂COONa:NaOH)
- Abb. 8.4: Röntgendiffraktogramm von in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Celluloseacetat
- Abb. 8.5: Thermische Analyse (DTA/TG) von in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Celluloseacetaten (Heizrate: 10 K/min unter Argon)
- Abb. 8.6: ^{13}C -CP/MAS-NMR Spektren von in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellten Celluloseacetaten

- Abb. 8.7: FT-IR Spektren von Tritylcellulose (oben) und des detritylierten Polymers (unten)
- Abb. 8.8: Reaktionsschema für die Detritylierung
- Abb. 8.9: Deacylierung von Cellulosetriacetat in $ZnCl_2+4H_2O$ bei $65^\circ C$ als Funktion von DS (Gesamtsubstitutionsgrad) und PDS (Partieller Substitutionsgrad an C-6)
- Abb. 8.10: TMDSC-Messung der Probe B4 (Heizrate: 1,2 K/min, Stickstoff)
- Abb. 8.11: Glasübergangstemperaturen (T_g) über der Zusammensetzung von Cellulose-PAN-Blends
- Abb. 8.12: FT-Ramanspektren der Cellulose-PAN-Blends
- Abb. 8.13: Intensitätsverhältniss ν (CN) zu δ (CH_2) im FT-Ramanspektrum über der Zusammensetzung von Cellulose-PAN-Blends
- Abb. 8.14: REM-Aufnahmen der Blends Cellulose-PAN; a Probe B1, b Probe B4

Tabellenverzeichnis

- Tab. 2.1: Ausgewählte Beispiele für niedrig schmelzende eutektische Salzgemische
- Tab. 2.2: Lösungsmittel für PAN (Hettich et al., 2000)
- Tab. 2.3: Zuordnung der Ramanschwingungen in Schmelzen der Zusammensetzung $ZnCl_2+RH_2O$ (R=1,8; 2,5; 3,0; 4,0; 6,2) nach Yamaguchi et al. (1989)
- Tab. 2.4: Ramanbanden im System $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n < 6$) nach Sze und Irish (1978)
- Tab. 4.1: Einteilung ausgewählter Lösemittel für Cellulose
- Tab. 4.2: Einteilung von Celluloselösemitteln nach Kettenbach et al. (1997)
- Tab. 4.3: Metallkomplexe als Lösemittel für Cellulose (Auswahl)
- Tab. 4.4: Nichtwässrige Celluloselösemittel mit Salzzusatz (Auswahl)
- Tab. 4.5: Zusammenstellung der Wirkung ausgewählter wässriger konzentrierter Salzlösungen auf Cellulose (Baumwolle) nach Warwicker et al (1966)
- Tab. 5.1: Löseversuche von Cellulose in wasserfreien, eutektisch schmelzenden Salzen
- Tab. 5.2: Zuordnung ausgewählter Salzhydratschmelzen bezüglich der Wechselwirkung mit Cellulose
- Tab. 5.3: Löseversuche von Cellulose in $LiClO_4 \cdot 3H_2O$
- Tab. 5.4: Löseversuche von Cellulose in $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- Tab. 5.5: Löseversuche von Cellulose in $NaSCN/KSCN+n LiSCN \cdot 2H_2O$ bei $140^\circ C$
- Tab. 5.6: Löseversuche von Cellulose (DP=756) in $LiCl/H_2O$
- Tab. 5.7: Löseversuche von Cellulose in Nitratschmelzen
- Tab. 5.8: Lösungsversuche für lyophilisierte Bakteriencellulose (BC 1)
- Tab. 5.9: Lösungsversuche für gefriergetrocknete Bakteriencellulose (BC 2) in $ZnCl_2+4H_2O$
- Tab. 5.10: Lösefähigkeit lithiumhaltiger Schmelzen für Cellulose (DP=1511) bei $100^\circ C$
- Tab. 5.11: Polaritätsparameter für Celluloselösemittel
- Tab. 6.1: Werte der Gunier-Auswertung für Celluloselösungen in $LiClO_4 \cdot 3H_2O$
- Tab. 6.2: Ergebnisse der Formfaktorzerlegung
- Tab. 6.3: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der Cellulosesignale in nichtderivatisierenden Lösemitteln nach Nehls (1994)
- Tab. 6.4: Chemische Verschiebungen für Celluloselösemittel
- Tab. 7.1: Zuordnung der charakteristischen Schwingungen im FT-Ramanspektrum für die Polymorphe Cellulose I (*) und Cellulose II (+)
- Tab. 7.2: Mittlere Kristallitgrößen für regenerierte Cellulose II

10. Anlagen

- Tab. 7.3: Mittlere Kristallitgrößen für regenerierte Bakteriencellulose a) aktiviert in 5% NaOH, 9,5 h in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C gelöst b) in $\text{ZnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ bei 65 °C 13 h gequollen
- Tab. 7.4: Ordnungsgrade von Cellulosen aus NMR-Messungen
- Tab. 7.5: Ordnungsgrade von Bakteriencellulosen aus NMR-Messungen
- Tab. 7.6: Werte der Molmassenverteilung für Cellulose (166), (M_w und M_n bestimmt als Cellulose-trinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)
- Tab. 7.7: Werte der Molmassenverteilung für Cellulose (e-beam), (M_w und M_n bestimmt als Cellulose-trinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)
- Tab. 7.8: Werte der Molmassenverteilung für Bakteriencellulose, (M_w und M_n bestimmt als Cellulose-trinitrat, DP_n berechnet für Cellulose)
-
- Tab. 8.1: Substitutionsgrad (DS) sowie molare Verteilung der Substituenten von CMC synthetisiert in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Tab. 8.2: Vergleich des DS ermittelt aus HPLC Messungen (DS_{HPLC}) und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (DS_{NMR}) sowie des Partiellen Substitutionsgrades (PDS)
- Tab. 8.3: Vergleich von Durchschnittssubstitutionsgrad (DS), Molmasse (M_w) und Durchschnittspolymerisationsgrad (DP_w) von CMC aus $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Tab. 8.4: Durchschnittssubstitutionsgrad (DS) sowie molare Verteilung der Substituenten von CMC synthetisiert in $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Tab. 8.5: Vergleich des DS ermittelt aus HPLC Messungen (DS_{HPLC}) und $^1\text{H-NMR}$ -Messungen (DS_{NMR}) sowie des Partiellen Substitutionsgrades (PDS)
- Tab. 8.6: Werte für Celluloseacetate, hergestellt in $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Essigsäureanhydrid bei 130 °C
- Tab. 8.7: Bedingungen für die Detrytritylierung in Salzhydratschmelzen
- Tab. 8.8: Thermische Eigenschaften von Polymerblends Cellulose-PAN aus Schmelze $\text{NaSCN/KSCN/LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
-
- Tab. 10.1: Charakterisierung der Ausgangscellulose

10.3 Verzeichnis der Publikationen

- /1/ S. Fischer,
„Die Bildung von Nickel-Zink-Ferriten in wässrigen Systemen“
Diplomarbeit, TU Dresden 1988
- /2/ S.Fischer, H.Langbein, C.Michalk, K.Knese, U. Heinecke
"Investigations into phase formation of decomposed $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Solid Solution Oxalates "
Cryst.Res.Technol. 26 (1991) 563
- /3/ H.Langbein, S.Fischer
"Investigation of the formation of nickel-zinc-ferrites from co precipitated oxalates "
Thermochimica Acta 182 (1991) 39
- /4/ C.Michalk, K.Knese, S.Fischer, W.Töpelmann, H.Scheler
"Moessbauer spectroscopic studies on ultra fine powders of NiZn-ferrite "
Isotopenpraxis 27 (1991) 73
- /5/ C.Krüger, S.Fischer, St.Fischer, M. Kh. Chebani
"Beeinflussung der Löslichkeit von Oxalaten zur Herstellung keramischer Pulver aus
Mischfallprodukten "
Zfi-Berichte 166 (1991) 73
- /6/ S.Fischer, W.Töpelmann, H.Scheler, C. Michalk, K.Knese
"The formation of NiZn-ferrite from mixed hydroxides "
Cryst.Res.Technol. 27 (1992) 163
- /7/ S.Fischer, C.Michalk, W.Töpelmann, H.Scheler
"The formation of nickel-zinc-ferrites by hydroxide coprecipitation"
Ceramics International 18 (1992) 317
- /8/ M.Bremer, S.Fischer, H.Langbein, W.Töpelmann, H.Scheler
"The formation of mangan-zinc-ferrites from mixed oxalates "
Thermochimica Acta 209 (1992) 323
- /9/ C. Michalk, K. Knese, S. Fischer, H. Langbein
"Anomalous spin-cating in small particles of Ni-ferrites"
Proceedings on ICF 6, (1992) 995
- /10/ S. Fischer
"Unkonventionelle Darstellung von Nickel-Zink- und Mangan-Zink-Ferriten"
Promotion A, TU Dresden 1992
- /11/ K. Knese, P. Wartewig, C. Michalk, S. Fischer
"Mössbauer effect study of the FeOOH to Fe_2O_3 phase transition"
Hyperfine Interactions 94 (1994) 1999
- /12/ S.Fischer, W.Voigt, K.Köhnke
"Thermal decomposition of polyhalite "
Crys. Res. Technol. 31 (1996) 87

- /13/ D. Freyer, S. Fischer, W. Voigt, K. Köhnke
"Hydratisation of metastable $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ -Phases"
Solid State Ionics 42 (1997) 34
- /14/ K. Fischer, I. Schmidt, S. Fischer
"Strahlenchemische Veränderung an der Cellulose und deren Auswirkungen auf die
Derivatisierung"
Das Papier, 12 (1997) 629
- /15/ S. Fischer, W. Voigt, K. Fischer, S. Spange, E. Vilsmeier
"Reaction of cellulose in hydrated melts"
Molten Salts Chemistry and Technology 5 (1998), 471
Trans Tech Publications LTD, Switzerland
- /16/ S. Fischer, H. Leipner, E. Brendler, W. Voigt, K. Fischer
„Molten Inorganic Salt Hydrates as Cellulose Solvents“
ACS Symposium Series 737 (1999) Polysaccharide Applications, Chapter 10
- /17/ S. Fischer, W. Voigt, K. Fischer
„The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition $\text{LiX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($\text{X} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{ClO}_4^-$)
Cellulose 3 (1999) 1
- /18/ K. Hettrich, S. Fischer, E. Brendler, W. Voigt
„Dissolution and formation of Polyacrylonitrile in low temperature molten salts“
J. of Applied Polymer Science, 77 (2000) 2113
- /19/ H. Leipner, S. Fischer, E. Brendler, W. Voigt
„Structural Changes of Cellulose in molten Salts“
Macromol. Chem. Phys. 201 (2000) 2041
- /20/ K. Schenzel, S. Fischer
„NIR FT Raman spectroscopy- a rapid analytical tool for detecting the transformation
of cellulose polymorphs“
Cellulose, 8 (2001) 49
- /21/ S. Fischer, E. Brendler, H. Leipner, K. Fischer, S. Spange, Kr. Fischer, K. Schenzel, I
Schmidt und W Voigt.
„Vergleichende Strukturuntersuchungen an Cellulose“
Das Papier, 4 (2001) 61
- /22/ S. Fischer, H. Leipner, T. Liebert, T. Heinze
„An alternative approach for deprotection of triphenylmethyl cellulose“
Polymer Bulletin, 45 (2001) 517
- /23/ E. Brendler, S. Fischer, H. Leipner
„ ^7Li NMR as probe for solvent-cellulose interactions“
Cellulose, 8 (2001) 283

10. Anlagen

- /24/ Kr. Fischer, S. Spange, S. Fischer, C. Bellmann, J. Adams:
"Probing the surface polarity of native celluloses using genuine solvatochromic dyes"
Cellulose, 9 (2002) 31
- /25/ S. Fischer, K. Thümmeler, T. Liebert, T. Heinze
„Evaluation of molten inorganic salts as reaction medium for derivatization of
cellulose“
Cellulose, 9 (2002) 293
- /26/ S. Fischer, E. Brendler, J. Peters, H. Leipner
„Der Zustand von Cellulose in anorganischen Salzschnelzen“
Das Papier, 4 (2003)
- /27/ S. Fischer, H. Leipner, K. Thümmeler, E. Brendler, J. Peters
„Inorganic molten salts as solvents for cellulose“
Cellulose, 10 (2003) 227

Die in der vorliegenden Arbeit zusammengestellten Ergebnisse sind in den Publikationen

/14/-/27/ veröffentlicht.

Dank

Für die ständige Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit sowie die gewährten Freiheiten möchte ich mich an erster Stelle bei Herrn Prof. W. Voigt (Freiberg) bedanken.

Für zahlreiche Diskussionen zum Thema Cellulose und das Interesse an der Durchführung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. B. Philipp (Teltow) ganz herzlich danken.

Wichtige Hinweise und Anregungen zu Synthese von Cellulosederivaten kamen von Herrn Prof. T. Heinze (Jena), wofür ich ihm und sowie Herrn Dr. T. Liebert besonders danke.

Für viele Diskussionen über Cellulose sowie wichtige Anregungen zur vorliegenden Arbeit danke ich Herrn Prof. K. Fischer vom Institut für Pflanzen- und Holzchemie in Tharandt. Für die Messungen zahlreicher Molmassenverteilungen danke ich Frau I. Schmidt.

Herrn Prof. S. Spange danke ich für die intensive Zusammenarbeit bei der Charakterisierung von Cellulose mittels Sondenmolekülen sowie für viele wertvolle Hinweise.

Frau Dr. Erica Brendler hat durch ihr Engagement bei den NMR Untersuchungen an Cellulose in Schmelzen wichtige Impulse für die vorliegende Arbeit erbracht. Ich danke ihr für die intensive Zusammenarbeit und Unterstützung.

Mein Dank gilt ferner Dr. Heike Leipner, Katrin Thümmler, Jana Peters und Dr. Kay Hettrich, die mit ihren Arbeiten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der Habilitationsschrift erbracht haben.

Herrn Dr. Tom Röder (Lenzing) danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Lichtstreuungsmessungen von Cellulose in Salzhydratschmelzen. Frau Dr. Karla Schenzel danke ich ganz herzlich für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Ramanspektroskopie. Herr Prof. Simonsen in Corvallis (Oregon, USA) unterstützte mich bei der Durchführung zahlreicher AFM Messungen, wofür ich ihm herzlich danke.

Dr. Armin Franke vom Stahlzentrum Freiberg danke ich für die komplikationslose und schnelle Anfertigung zahlreicher REM Aufnahmen. Herrn Dr. Köhnke bin ich für die intensive Unterstützung bei Röntgenaufnahmen an Cellulose sehr dankbar, ebenfalls Frau Seifert und Frau Lange. Weiterhin bedanke ich mich bei Regina Moßig für die lange, freundliche Zusammenarbeit sowie bei allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt ferner meiner Familie, die mich immer bei der Durchführung der Arbeiten immer unterstützt hat. Dank vor allem an Silke, die das Manuskript fachlich kritisch gelesen hat.

Die Arbeiten sind finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert worden, ihr bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Steffen Fischer

Freiberg, den 19.03.2003