

# Synthese und Charakterisierung spezieller Cellulose-Pfropfcopolymerer

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktor-Ingenieurin

genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieurin Eray Sipahi Saglam**

aus Ankara, Türkei

Berichterstatter:	Prof. Dr. phil. E. Gruber
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	03.12.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	10.02.2003

Darmstadt 2003

D 17

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. phil. E. Gruber am Institut für Makromolekulare Chemie, Fachgebiet Nachwachsende Rohstoffe, innerhalb des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Dezember 1999 bis Juli 2002 durchgeführt.

Danken möchte ich an dieser Stelle:

Herrn Prof. Dr. phil. E. Gruber für die Ermöglichung und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Vor allem für die angenehme Atmosphäre in seiner Abteilung.

Herrn Dr.-Ing. W. Schempp für die immerwährende Diskussionsbereitschaft und die Organisation einer Reihe von ereignisreichen Exkursionen.

Frau Dr.-Ing. M. Gattermayer für die sprachliche Unterstützung und buchstäbliche Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dipl.-Bibl. H. Bosse, der mir beim Literaturrecherchieren immer hilfreich zur Seite stand.

Herrn F. Trietsch für die Hilfestellungen bei der Durchführung einiger Messungen.

Allen Kollegen für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Projekte und der zahlreichen Fachtagungen im Rahmen des Cellulose-Schwerpunktprogrammes, durch die ich wichtige fachliche Anregungen für diese Arbeit erlangen konnte.

Besonderer Dank gilt meinem Mann Mustafa, für sein Verständnis und seine Unterstützung.

Gefördert wurde diese Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogrammes der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Cellulose und Cellulosederivate - molekulares und supramolekulares Strukturdesign“ im Rahmen des Projekts Gr 710/1-3.

Für meinen Mann Mustafa

und für meine Eltern

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Teil</b>	<b>4</b>
2.1 Struktur und Eigenschaften der Cellulose .....	4
2.1.1 Molekulare Struktur der Cellulose .....	4
2.1.2 Übermolekulare Struktur der Cellulose .....	5
2.1.3 Der fibrilläre Aufbau der Cellulosefaser.....	8
2.2 Gewinnung von Cellulose .....	9
2.2.1 Herstellung von Cellulose aus Holz.....	10
2.2.2 Herstellung von Cellulose aus Baumwolle [12] .....	10
2.2.3 Bakteriencellulose .....	11
2.3 Abbau der Cellulose .....	12
2.3.1 Hydrolyse mit Säuren.....	12
2.3.2 Enzymatische Hydrolyse.....	13
2.3.3 „Level-off degree of polymerization“ - Mikrokristalline Cellulose .....	14
2.4 Pflöpfungsreaktionen an Feststoffoberflächen.....	19
2.5 Heterogene Reaktionen an Endgruppen der Cellulose .....	25
2.5.1 Die „grafting to“ – Methode.....	29
2.5.2 Die „grafting from“ – Methode.....	30
<b>3 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen</b>	<b>32</b>
3.1 Herstellung und Isolierung gut definierter Cellulose-Kristallite .....	32
3.2 Bestimmung des Gehalts an sauren Gruppen.....	41
3.3 Bestimmung des Gehalts an reduzierenden Endgruppen.....	42
<b>4 Radikalische Pflöpfungspolymerisation</b>	<b>47</b>
4.1 Konzepte zur Synthese des Radikalstarters.....	49
4.2 Kopplung des Radikalstarters an die Cellulose.....	52
4.3 Radikalische Pflöpfungspolymerisation mit Acrylamid .....	54
4.4 Mikroskopische Untersuchungen an Pflöpfprodukten.....	60
<b>5 Pflöpfung nach der „grafting to“-Methode</b>	<b>64</b>
5.1 Selektive Modifikation der Endgruppen der Cellulose.....	65
5.1.1 Umsatzbestimmung der Funktionalisierungsreaktion.....	66
5.1.2 IR-Untersuchungen .....	68

5.1.3	Optische Eigenschaften.....	68
5.2	Pfropfung aminoterminierter Polydimethylsiloxane .....	70
5.2.1	Umsatzbestimmung der Pfropfreaktionen .....	72
5.2.2	IR-Untersuchungen .....	76
5.3	Strukturbildung der Pfropfprodukte.....	77
5.3.1	Optische Eigenschaften.....	78
5.3.2	Induzierte Micellenbildung .....	82
5.3.3	Phasenanreicherung.....	83
5.3.4	Rheologische Eigenschaften.....	84
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>89</b>
6.1	Verwendete Chemikalien.....	89
6.1.1	Cellulosesubstrate .....	89
6.1.2	Chemikalien für Analysen.....	90
6.1.3	Chemikalien für die Polymerreaktionen.....	90
6.1.4	Chemikalien zur Synthese des Radikalstarters .....	91
6.2	Pfropfpolymerisation nach der „grafting to“-Methode.....	91
6.2.1	Funktionalisierung mit 4-Hydrazinbenzoesäure .....	91
6.2.2	Kopplung mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen.....	92
6.3	Pfropfpolymerisation nach der „grafting from“-Methode.....	93
6.3.1	Synthese des Azoinitiators .....	93
6.3.2	Bindung des Radikalstarters.....	94
6.3.3	Durchführung der radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid.....	94
6.4	Analytische Untersuchungen.....	95
6.4.1	Grenzviskositätsmessungen.....	95
6.4.2	Kolorimetrische Analyse der sauren Gruppen.....	97
6.4.3	Kolorimetrische Analyse der reduzierenden Gruppen .....	98
6.4.4	Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.....	99
6.4.5	GPC-Untersuchungen .....	100
6.5	Rheologische Untersuchungen.....	101
6.6	Sedimentationsuntersuchungen .....	101
6.7	Induzierte Micellenbildung.....	102
6.8	Mikroskopische Untersuchungen.....	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
7.1	Untersuchungen der Eigenschaften von Pfropfprodukten.....	104

---

7.2 Ausblick.....	106
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Cell	Cellulose
Cuen	Kupferethyldiamin
D	Grad der Doppelsubstitution, %
Dansylchlorid	Dimethylaminonaphthalin-1-Sulfochlorid
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DP	Polymerisationsgrad
DP <sub><math>\eta</math></sub>	viskosimetrisch bestimmter mittlerer Polymerisationsgrad
DP <sub>n</sub>	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
DP <sub>w</sub>	gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid
EWNN	Eisen(III)-Weinsäure-Natrium-Komplex
Formazan	1,2,3-Triphenylformazan
GPC	Gelpermeationschromatographie
HBS	4-Hydrazinbenzoesäure
LODP	level-off degree of polymerization
M <sub>n</sub>	zahlenmittleres Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>
M <sub>w</sub>	gewichtsmittleres Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	Polydispersität
n <sub>0, red</sub>	molarer Anteil an reduzierenden Endgruppen der Referenzprobe / mmol kg <sup>-1</sup>
n <sub>N</sub> , n <sub>MB</sub>	molarer Anteil der gebundenen Verbindungen / mmol kg <sup>-1</sup> (aus: <sub>N</sub> Stickstoffanalyse; <sub>MB</sub> Analyse der sauren Gruppen)
PAM	Polyacrylamid
PDS830	Polydimethylsiloxan mit M <sub>n</sub> : 830 g/mol
PDS1600	Polydimethylsiloxan mit M <sub>n</sub> : 1600 g/mol
PDS4380	Polydimethylsiloxan mit M <sub>n</sub> : 4380 g/mol
RS	Radikalstarter
T <sub>dec</sub>	Zersetzungstemperatur / °C
TTC	2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid
U <sub>N</sub> , U <sub>MB</sub>	Umsatz / % (aus: <sub>N</sub> Stickstoffanalyse; <sub>MB</sub> Analyse der sauren Gruppen)
[ $\eta$ ]	Grenzviskositätszahl (GVZ) / ml g <sup>-1</sup>

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Produkte der industriellen organischen Chemie sind heute zu einem großen Teil petrostämmig, d.h. sie basieren letztlich auf dem Erdöl sowie Kohle. Heute richtet sich das Augenmerk der chemischen Industrie zunehmend auf sich erneuernde, sogenannte nachwachsende (regenerative) Rohstoffquellen, um auf lange Sicht eine Sicherung der Rohstoffversorgung zu gewährleisten.

Neben regenerativen Energiequellen wie Biosprit steht die Gewinnung von Chemikalien aus tierischen und pflanzlichen Materialien im Mittelpunkt des Interesses. Diese hat in einigen Fällen, z. B. bei der alkoholischen Gärung, der Essigsäuregewinnung, der Herstellung von Naturkautschuk oder von Pflanzenölen sowie der Cellulosegewinnung schon seit langer Zeit wirtschaftliche Bedeutung. Neuerdings werden neben der Intensivierung und Verbesserung der Nutzung bekannter Rohstoffquellen zusätzlich bisher wenig beachtete Pflanzen und Neuzüchtungen auf ihre Verwendungsmöglichkeiten untersucht und dann gegebenenfalls im großen Maßstab genutzt. Hierzu gehören etwa Coriander oder Euphorbia-Arten.

Der in größten Mengen genutzte nachwachsende Rohstoff ist das natürliche Polymer Cellulose. Cellulose ist als Baustein aller Pflanzen mit einer Jahresproduktion von etwa  $10^{11}$  t der bedeutendste nachwachsende polymere Rohstoff. Seine Nutzung für die Herstellung von Struktur- und Funktionspolymeren hat daher eine große technische Relevanz. Als Rohstoff für Chemiefasern wird Cellulose seit etwa 100 Jahren genutzt. Ein aktueller Ansatz ist es, durch partielle heterogene Substitution Cellulose nur soweit zu derivatisieren, dass die Löseeigenschaften verbessert, die spezifischen Eigenschaften der Cellulose dagegen erhalten bleiben. Der überwiegende Teil von Cellulose wird immer noch für die Herstellung von Papier oder von Textilien (Baumwolle) sowie als Baustoffzusatz verwendet.

Durch chemische Modifikation können die Eigenschaften der Cellulose verändert werden. So erhält man z. B. Acetylcellulose, die in organischen Lösemitteln löslich ist und zu Fasern (Acetatseide) und Folien, aber auch als Grundstoff von Lacken, verarbeitet werden kann. Ein anderes Beispiel ist die Carboxymethylcellulose, die als Emulgator in Waschmitteln oder in Lebensmitteln dient. In den klassischen Produkten wird jedoch das Potenzial der Cellulose mit ihren ungewöhnlichen Eigenschaften nur

unzureichend ausgeschöpft. Aufgrund der zahlreichen Hydroxylgruppen, die fähig sind, Wasserstoffbrücken zu bilden, bildet die Cellulose bei der Entstehung in der Pflanze supramolekulare Strukturen und Morphologien aus. Diese Überstruktur wird bei der chemische Verarbeitung wegen der natürlichen Strukturunterschiede innerhalb der einzelnen Fasern heute sogar eher als Nachteil angesehen, da diese zu Ungleichmäßigkeiten der Zugänglichkeit und somit zu einer Uneinheitlichkeit der Substitution führen.

Cellulose ist durch Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken sehr gut lateral gepackt und hat daher eine starke Kristallisationstendenz. Sie kommt in der Natur immer in teilkristalliner Form vor, wobei der Cellulosekristallit das dominierende Strukturelement ist. In diesen sogenannten „Mikrokristalliten“ sind die Cellulosemoleküle parallel nebeneinander angeordnet und bilden anisotrope Kristalldomänen. Die aus diesen kristallinen Bereichen herausragenden Kettenabschnitte sind weniger gut geordnet, so dass das Strukturelement am ehesten als „Fransenkristallit“ beschrieben werden kann. Durch milde Hydrolyse werden bevorzugt diese nicht geordneten Kettenabschnitte abgebaut, es entstehen Mikrokristallite, bei denen die Fransen weitgehend entfernt worden sind. Da die Endgruppen der Molekülketten in den Mikrokristalliten in Halbacetalform vorliegende Aldehydgruppen besitzen, unterscheiden sich die Stirnflächen dieser Partikel chemisch von den Mantelflächen.

Ziel dieser Arbeit war es, an solchen morphologischen Elementen der nativen Cellulose durch selektive topochemische Modifizierung an den reduzierenden Endgruppen ein Polaritäts- und Reaktivitätsmuster zu erzeugen, so dass ein gezielter Aufbau von übermolekularen Strukturen in kolloidalen bzw. feindispersen Dimensionen möglich wird (siehe Abbildung 1).

Hierfür wurden an reduzierenden Endgruppen gut charakterisierter mikrokristalliner Cellulosepartikel zunächst reaktive Gruppen eingeführt und damit die Reaktivität dieser Endgruppen erhöht. Durch verschiedene Polymerreaktionen wurden an diese reaktive Gruppen Polymerblöcke synthetisiert. Aufgrund ihrer Anisotropie und der Solvatationsunterschiede der Cellulose und der gepfropften Polymere sollten diese Blockcopolymere im geeigneten Milieu fähig sein, gezielte übermolekulare Architekturen zu bilden.

In den Arbeiten von Gelbrich [1] wurde mikrokristalline Cellulose am reduzierenden Ende bereits direkt funktionalisiert und Pfropfungsmethoden an diesen funktionellen Gruppen erarbeitet. Da diese Mikrokristallite allein durch Hydrolyse nicht gut isolierbar waren, konnte man die erwünschten übermolekularen Strukturen nicht erzeugen.

Aus diesem Grund sollten Wege zur Isolierung besser definierter Cellulosemikrokristallite gefunden werden. Pfropft man an solche Strukturen auch hydrophobe Polymere, sollte man übermolekulare Strukturen erkennen können.

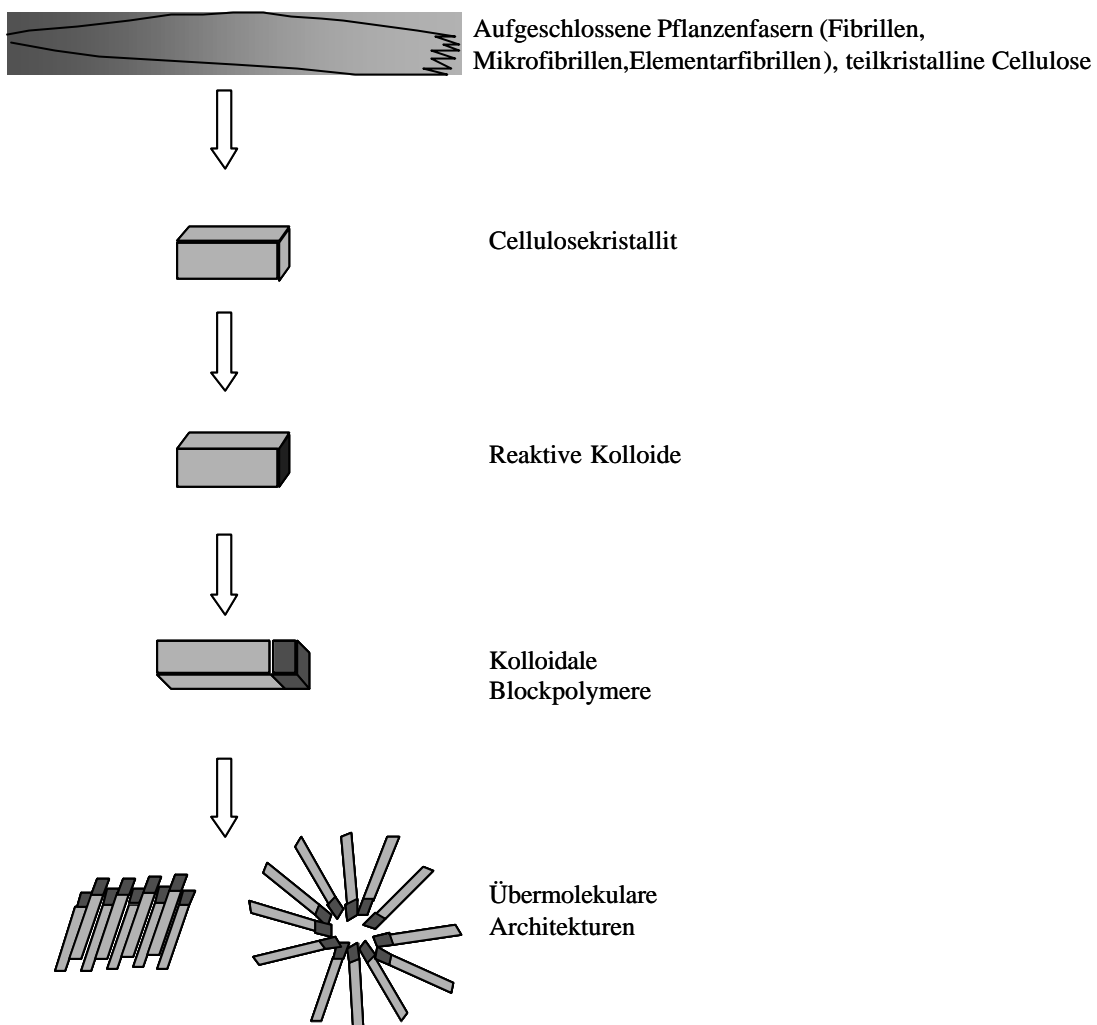


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Projektzieles

Physikalische Eigenschaften und mikroskopische Untersuchungen dieser Blockcopolymere sollten Hinweise auf mögliche geordnete Assoziate und Überstrukturen geben.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Struktur und Eigenschaften der Cellulose

Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose besser verstehen zu können, muss neben der chemischen Beschaffenheit des Moleküls auch die Morphologie und Struktur im festen Körper betrachtet werden, die einen ganz wesentlichen und komplexen Einfluss auf den Verlauf von chemischen Reaktionen dieses Polymers haben.

#### 2.1.1 Molekulare Struktur der Cellulose

Unter Cellulose versteht man ein Kohlenhydrat mit der allgemeinen Basis-Formel  $C_6H_{10}O_5$  mit einer Zusammensetzung von 44-45% Kohlenstoff, 6,0-6,5% Wasserstoff und dementsprechend Sauerstoff. Molekular betrachtet ist die Cellulose ein relativ starres, lineares Kondensationspolymer, das aus D-Anhydroglucopyranose-Einheiten (AGU) aufgebaut ist. Jede Anhydroglucose-Einheit besitzt Hydroxyl-Gruppen an C-2-, C-3- und C-6- Positionen und diese können grundsätzlich mit denselben chemischen Reaktionen zu Alkoholaten, Ethern und Estern umgesetzt werden, wie sie von einfachen Alkoholen bekannt sind. Die sekundäre Hydroxylgruppe hat eine glycolähnliche Struktur. Die Hydroxylgruppen an den beiden Ketten-Enden verhalten sich unterschiedlich. Das C-1-Ende zeigt reduzierende und das C-4-Ende nicht-reduzierende Eigenschaften. Die Anhydroglucopyranose-Einheiten liegen in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor, wobei die Hydroxylgruppen äquatorial und die Wasserstoffatome axial angeordnet sind. Die Anhydroglucose-Einheiten sind 1,4- $\beta$ -glycosidisch verknüpft und jede zweite ist um  $180^\circ$  gedreht, so dass eigentlich die Cellobiose das wiederkehrende Strukturelement der Cellulose darstellt (Abbildung 2).

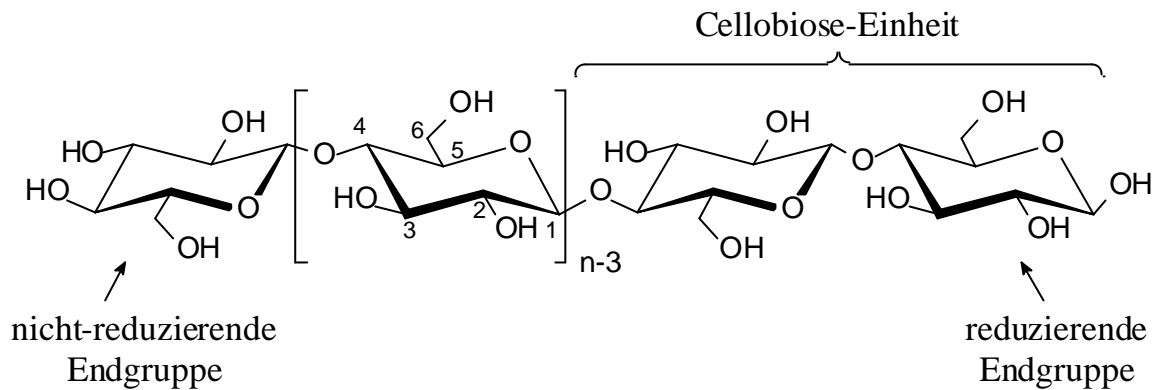


Abbildung 2: Chemischer Aufbau der Cellulose

Die Molekülgröße der Cellulose kann man mit dem durchschnittlichen Polymerisationsgrad definieren (DP), der die mittlere Anzahl der in einem Molekül enthaltenen Anhydroglucoseeinheiten bezeichnet. In natürlichen Fasern können Polymerisationsgrade von 1000 bis 15000 erreicht werden, wobei immer eine Uneinheitlichkeit, die sogenannte Molmassen-Polydispersität, vorliegt.

### 2.1.2 Übermolekulare Struktur der Cellulose

Die drei Hydroxylgruppen im Anhydroglucosering, sowie die beiden Brückensauerstoffe ermöglichen die Entstehung stabiler übermolekularer Ordnungszustände im Größenbereich von 0,5 bis 50 nm und führen zur Ausbildung langer, flacher, bandartiger Ketten, die durch ein System von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken verknüpft sind (Abbildung 3). So entsteht ein Faserverband, der sich durch kristalline und amorphe Bereiche auszeichnet und bedingt eine Ordnung, eine supramolekulare Struktur besitzt, die durch Parameter der Fasermorphologie und Faserfeinstruktur charakterisiert werden kann.

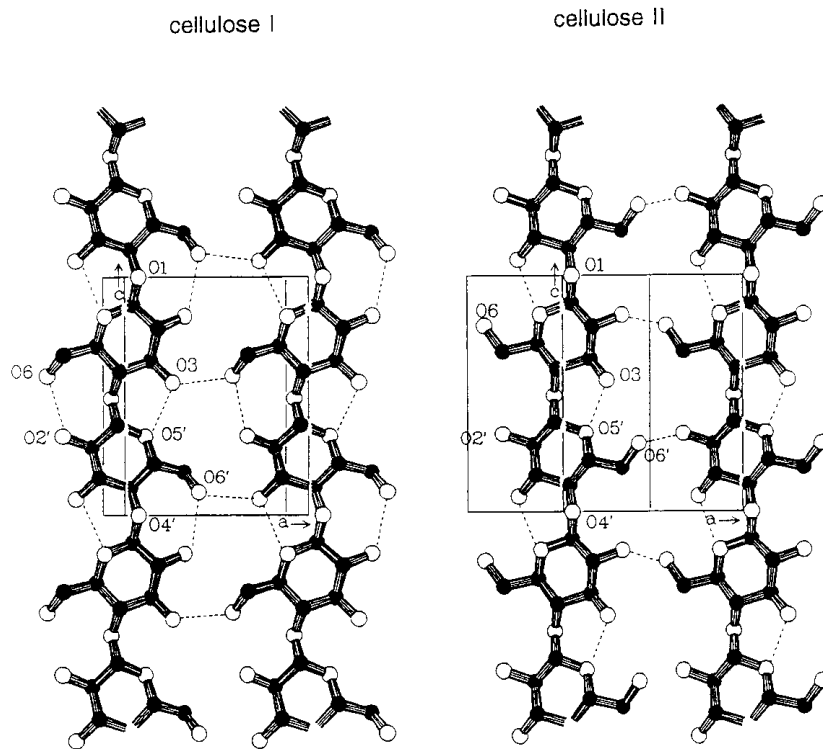


Abbildung 3: Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen zwei Celluloseketten bei Cellulose I (links) und Cellulose II (rechts) [2, 3];  $O(6)H \cdots O(3)$  intermolekular,  $O(2)H \cdots O(6)$  intramolekular und  $O(3)H \cdots O(5)$  intramolekular

Die Cellulosekristallite haben einen monoklinen Aufbau und die Gitterkonstanten können röntgenographisch ermittelt werden. Es sind vier polymorphe Gittertypen bekannt. Die Gitterzelle der nativen, in Pflanzen, Bakterien und Algen gebildeten Cellulose (Cellulose I) wurde durch Röntgenstrukturuntersuchungen (Abbildung 4) erstmals von Meyer und Misch [4] (1937) beschrieben. Nach Meyer, Mark und Misch verlaufen die Cellulosestränge antiparallel und nach Blackwell und Gardner parallel, wobei das erstere Modell noch am weitesten verbreitet ist. Die Kristallgitter-Typen II, III und IV sind Modifikationen des Typs I, die durch chemische Behandlung entstehen. Die Cellulose II wird durch eine Behandlung der Cellulose mit ca. 18%-igen Alkali-Laugen erzeugt (Mercerisierung). Dieser Gittertyp unterscheidet sich von Cellulose I u.a. durch den Richtungssinn benachbarter Molekülketten und stellt mit seinen antiparallelen Ketten die thermodynamisch stabilere Modifikation dar. Die Cellulose III-Struktur wird durch die Behandlung mit Ammoniak unter  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gebildet, und die Cellulose IV ist

aus anderen Modifikationen der Cellulose in einer geeigneten Flüssigkeit bei höheren Temperaturen unter Zugspannung darstellbar.

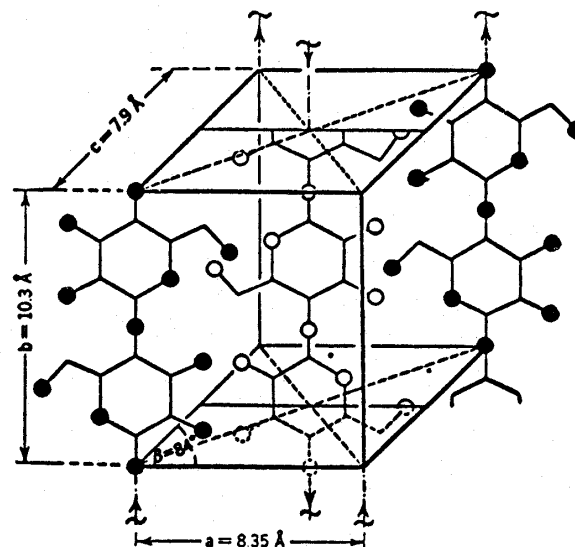


Abbildung 4: *Monokline Elementarzelle der nativen Cellulose nach einem Modell von Meyer-Misch [4]*

Dieses Modell ist bis heute noch weitgehend anerkannt, wobei nach neueren Erkenntnissen bei der Kristallform der nativen Cellulose auch zwischen einer I $\alpha$ - und einer I $\beta$ -Modifikation unterschieden werden kann [5, 6]. Diese unterscheiden sich in der Art der Wasserstoffbrückenbindungen und liegen, je nach Art der Pflanze, in unterschiedlichen Verhältnissen vor. Bei primitiven Organismen dominiert die Cellulose I $\alpha$ , bei höheren Pflanzen hingegen überwiegt die I $\beta$ -Form.

Die übermolekulare Struktur der Cellulosefasern konnte in ihren Einzelheiten noch nicht vollständig aufgeklärt werden, da man sie weder durch Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie oder Röntgendiffraktometrie noch durch Elektroskopie direkt erfassen kann. Das erste Modell der Celluloseüberstruktur wurde von Nägeli [7] 1858 postuliert. In diesem liegt die Cellulose als Oligomer in kolloidalen Mizellen vor, die durch andere Gerüstsubstanzen voneinander getrennt sind. Durch die Arbeiten von Staudinger [8], der einen makromolekularen Aufbau der Cellulose nachwies, wurde dieses Modell von Hess [9] zu einem Strangmodell und von Hearle [10, 11] zu einem Fransenmizellen-Modell erweitert.

Bei dem „Fransenmizellen-Modell“ liegen die Celluloseketten in parallelen Bündeln vor, wobei die weniger geordneten Bereiche eine diskontinuierliche statistische Verteilung zeigen. Bei dem „Strangmodell“ allerdings gibt es eine periodische Anordnung der amorphen Bereiche (Abbildung 5).

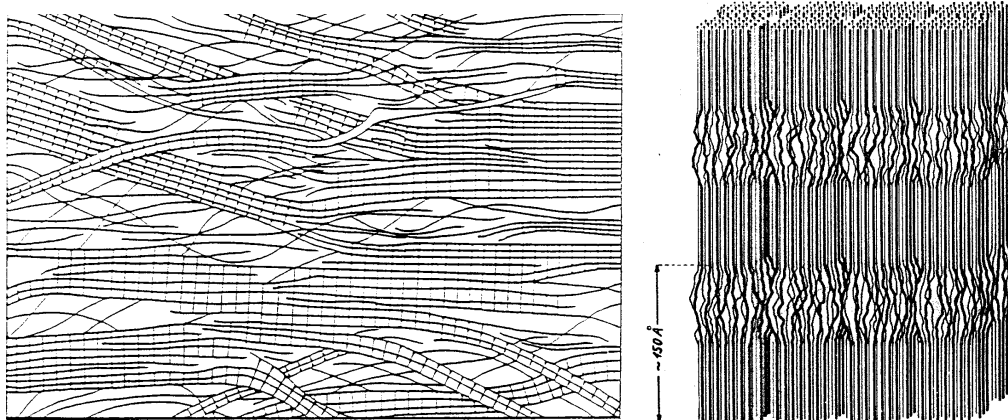


Abbildung 5: Schema für die fibrilläre Anordnung der Celluloseketten in Pflanzenfasern: Fransenmizellen-Modell (links), Strangmodell (rechts)

### 2.1.3 Der fibrilläre Aufbau der Cellulosefaser

Die Cellulosemoleküle sind zu sogenannten Elementarfibrillen zusammengelagert. Wie erwähnt, bilden sich durch die Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen in der Cellulose Bereiche mit kristalliner Ordnung. Innerhalb der Elementarfibrillen wechseln sich Bereiche mit hoher und geringer Ordnung ab. Aus den Elementarfibrillen entstehen Mikrofibrillen, die sich zu Fibrillen und letztendlich zu Fasern zusammenfügen. die Querschnitte mit den entsprechenden Dimensionen dieser Strukturelemente sind in Abbildung 6 gezeigt.


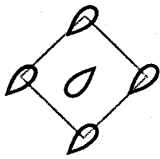
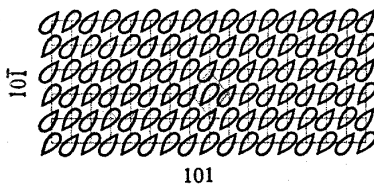
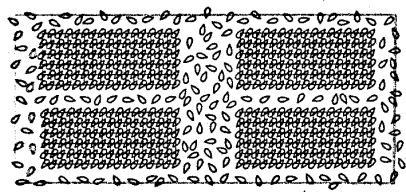
		Breite	Länge
CELLULOSEKETTE Poly- $\beta$ -1,4-D-glucosan		$8,17 \times 3,9 \text{ \AA}$	$5,15 \cdot P \text{ \AA}$
ELEMENTARZELLE 10 Glucosemoleküle, die 5 Celluloseketten angehören		$8,17 \times 7,84 \text{ \AA}$	$10,3 \text{ \AA}$
ELEMENTARFIBRILLE (KRISTALLITSTRANG) (MICELLARSTRANG) (PRIMÄRFIBRILLE)  Glucoseketten im Kristallgitter der Elementarzelle angeordnet		$60-100 \text{ \AA}$ $\times$ $30-50 \text{ \AA}$	$150-200 \text{ \AA}$
MIKROFIBRILLE (GRUNDFIBRILLE) (SEKUNDÄRFIBRILLE)  mehrere gebündelte Elementarfibrillen		$80-100 \text{ \AA}$ $\times$ $200-300 \text{ \AA}$	$500-800 \text{ \AA}$
MAKROFIBRILLE (HAUPTFIBRILLE, LAMELLE) mehrere gebündelte Mikrofibrillen		$600-4000 \text{ \AA}$	bis $\sim 3 \mu\text{m}$

Abbildung 6: Strukturhierarchien der Cellulose in Pflanzenfasern [12]

## 2.2 Gewinnung von Cellulose

Cellulose wird technisch aus Pflanzengeweben in Form vom Zellstoff gewonnen. Dabei wird zwischen Chemie- und Papierzellstoffen unterschieden. Während letztere in der Papierproduktion eingesetzt werden, dienen die Chemiezellstoffe zur Weiterverarbeitung der Cellulose zu Derivaten und Regeneraten. Bei Papierzellstoffen sind ein hoher Weißgrad und eine hohe mechanische Festigkeit wichtig, während bei Chemiezellstoffen auf einen hohen Cellulosegehalt und niedrige Anteile an nicht-cellulosischen Verbindungen („Asche,-, Extrakt- und Schwermetallgehalte) zu achten ist.

Neben pflanzlichen Bezugsquellen existieren in der Natur noch weitere Formen von Cellulose. So gibt es beispielsweise Algen wie Valonia und Boergesenia, sowie Bakterien wie Rhizobium, Agrobacterium und Acetobacter, die Cellulose aus organischen Kohlenstoffquellen produzieren können.

### 2.2.1 Herstellung von Cellulose aus Holz

Holz besteht zu 40-50% aus Cellulose; weitere Komponenten sind Polyosen (Hemicellulosen), Lignin, Extraktstoffe und anorganische Verbindungen. Zur Isolierung der Cellulose aus Holz müssen diese Begleitstoffe entfernt werden. Am schwierigsten ist dies bei dem vernetzten Lignin, das zuerst mindestens teilweise abgebaut werden muss. Für diesen Zweck werden unterschiedliche Aufschlussverfahren eingesetzt, wobei das Holz in Einzelfasern zerlegt wird und Lignin und Hemicellulosen in mehr oder weniger großem Umfang entfernt werden [13].

Beim Sulfatverfahren wird der Aufschluss im alkalischen Milieu aus NaOH/Na<sub>2</sub>S-Lösungen durchgeführt. Bis ungefähr 180°C kann der größte Teil des Lignins auf diese Weise abgebaut und in Form von Phenolaten alkalilöslich gemacht werden.

Beim Sulfitverfahren wird das Holz in einer Mischung aus schwefeliger Säure und Magnesium- oder Natrium-Hydrogensulfit aufgeschlossen (saurer Verfahren). Hierbei wird der größte Teil des Lignins depolymerisiert und durch Sulfonierung wasserlöslich gemacht.

Um das restliche Lignin zu entfernen, findet nach dem Aufschluss die Bleiche statt, wobei in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen Chlor, Chlordioxid, Hypochlorit, Peroxid, Ozon oder Sauerstoff eingesetzt werden. Nach diesen Prozessen erhält man einen Cellulosegehalt von bis zu 99 %.

### 2.2.2 Herstellung von Cellulose aus Baumwolle [12]

Baumwolle besteht zu etwa 95 % aus Cellulose; sie genügt daher hohen Reinheitsansprüchen und wird vorwiegend in der Textil- und Chemieselbststoffproduktion eingesetzt.

Wie in Abbildung 7 dargestellt besitzt ein Baumwollsaamen lange Samenhaare und kurzhaarige Grundwolle.

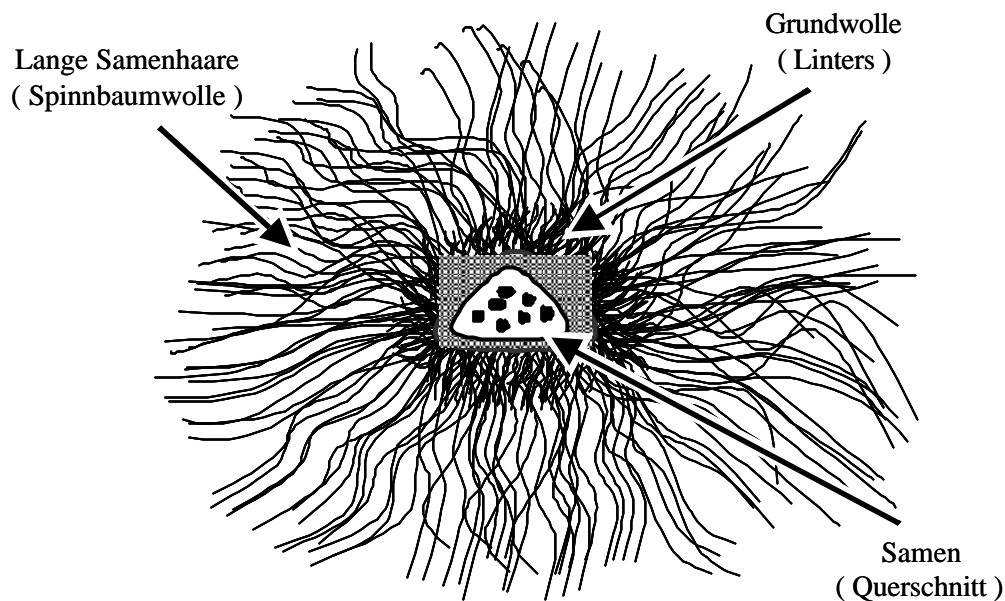


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines Baumwollsamens

Die langen Fasern werden abgetrennt und als Spinnbaumwolle in der Textilindustrie eingesetzt. Die kurze Grundwolle wird im so genannten Linter vom Samen abgeschnitten und daher bezeichnet man die erhaltenen Fasern als „Linters“. Durch eine Behandlung der Linters mit heißer Alkalilauge und anschließende Bleiche werden die Baumwollfasern von Nebenbestandteilen (Wachse, Proteine, Pektine) befreit, wobei die native Cellulosestruktur nur geringfügig angegriffen wird. Nach dieser Aufbereitung besitzen die Fasern einen mittleren Polymerisationsgrad von bis zu 7.000 mit einem Celluloseanteil von etwa 99,7 %.

### 2.2.3 Bakteriencellulose

Zu den cellulosebildenden Bakterien zählen wie bereits erwähnt die Arten des *Acetobacter*, deren unterschiedliche Klassifizierung in der Literatur vermutlich nur Subspezies des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *Acetobacter xylinum* darstellen. Zu dessen Kultivierung wird ein flüssiges Nährmedium nach Schramm [14, 15] und Hestrin [16] verwendet, wobei neben Glucose auch Saccharose, Fructose und Glycerol als Kohlenstoffquelle dienen können. Man erhält Cellulose mit einem hohen Reinheitsgrad, die in ihrer Morphologie nahezu unverändert ist. Aufgrund ihres natürlichen Ursprungs entspricht die Bakteriencellulose dem polymorphen Gittertyp I.

Grundsätzlich bietet die Bakteriencellulose die Möglichkeit, nahezu unveränderte native Cellulose hinsichtlich ihrer Struktur zu untersuchen, wogegen bei der Reinigung pflanzlicher Cellulose deren native Struktur durch Kettenspaltung und den Störstelleneinbau durch Oxidationsprozesse in unterschiedlichem Umfang zerstört wird.

## 2.3 Abbau der Cellulose

Die Makromoleküle der Cellulose kann man auf verschiedene Weise abbauen, z.B. chemisch, biochemisch, thermisch oder durch Strahlung, wobei die Reaktionswege unterschiedlich sein können. Bei den chemischen Verfahren kann diese Hydrolyse sowohl mit Säuren als auch mit Basen durchgeführt werden.. Da die Cellulose aufgrund der vielen Wasserstoffbrückenbindungen schwer hydrolysierbar ist, verläuft die Hydrolyse je nach Bedingung stufenweise unter Bildung verschiedener Zwischenstufen. Diese Zwischenstufen sind: Cellulosefaser → mikrokristalline Cellulose → kurzkettige Cellulose → Cellodextrine → Cellobiose → Glucose.

Im alkalischen Milieu quellen die Cellulosefasern zuerst und werden nach der sogenannten „Peeling-Reaktion“ von dem reduzierenden Ende aus abgebaut. Da im gequollenen Zustand die inneren Moleküle auch angegriffen werden, kommt es zu einer Zerstörung der kristallinen Struktur. Mit Säuren hingegen erfolgt der Kettenabbau direkt von der Oberfläche aus unter Spaltung der  $\beta$ -1,4-glycosidischen Bindungen entlang der Cellulosemoleküle [13].

### 2.3.1 Hydrolyse mit Säuren

Bei der Hydrolyse der Cellulose in einem sauren Milieu werden die  $\beta$ -1,4-glycosidischen Bindungen der Cellulosemoleküle durch Addition von Wassermolekülen gespalten. Diese Addition ergibt Bruchstücke mit kleineren Kettenlängen, wobei die Basisstruktur erhalten bleibt. Wiederum besitzen alle Moleküle dieser Bruchstücke an einem Ende eine potentielle Aldehydgruppe, die reduzierende Eigenschaften besitzt.

Die Hydrolyse von Cellulose in konzentrierten Säuren wird durch Bildung von Cellulose-Säure-Komplexen fortgesetzt. Das passiert allerdings nur dann, wenn die kristalline Struktur der Cellulose zerstört ist. Einige Beispiele solcher Komplexe sind [17]:

$(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot H_2SO_4)_n$  mit Schwefelsäure

$(C_6H_{10}O_5 \cdot 4H_2O \cdot HCl)_n$  mit Salzsäure

$(C_6H_{10}O_5 \cdot 2H_2O \cdot H_3PO_4)_n$  mit Phosphorsäure

$(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O \cdot HNO_3)_n$  mit Salpetersäure

Die homogene Hydrolyse von Glycosiden kann als ein dreistufiger Prozess betrachtet werden, was in Abbildung 8 dargestellt ist.

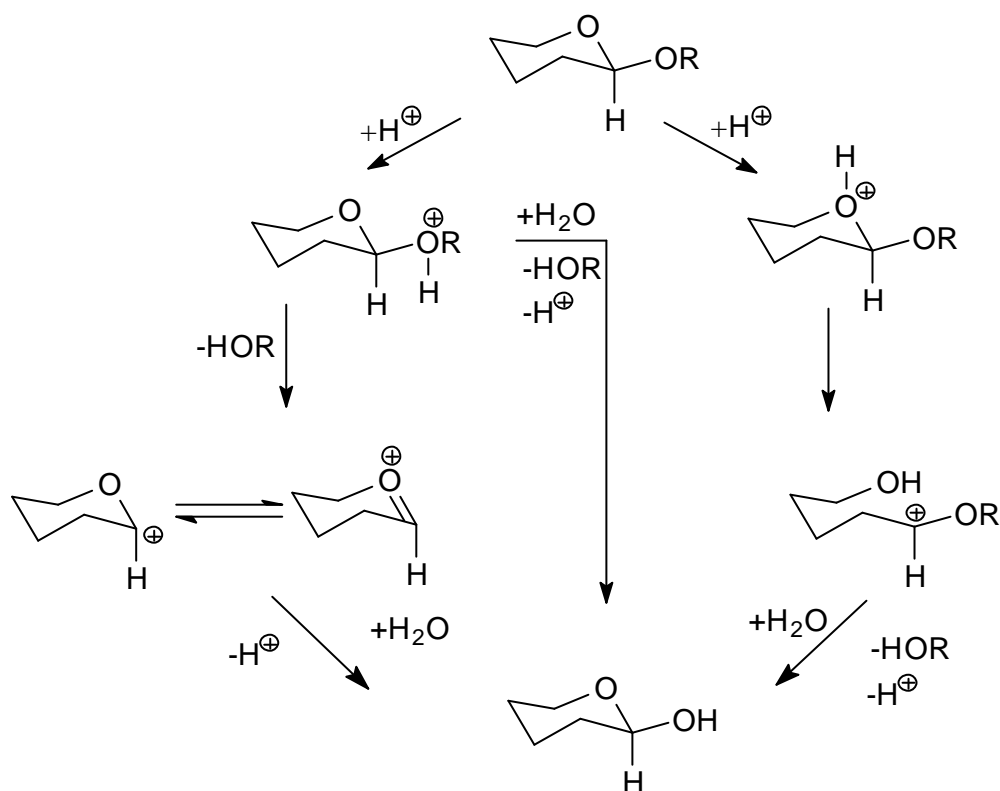


Abbildung 8: Mechanismus der säure-katalysierten Hydrolyse einer glycosidischen Bindung [18]

### 2.3.2 Enzymatische Hydrolyse

Aus ökologischen Gründen spielt die enzymatische Hydrolyse eine wichtige Rolle, wie bei der Zersetzung der Cellulose im Abwasser zu nützlichen Produkten [19].

Enzymatischer Kettenabbau findet generell im verdünnten wässrigen Milieu mit einer Cellulosekonzentration zwischen 1 und 10 % bei einem pH von etwa 5 statt, wobei die Konzentration der Enzymproteine bei ungefähr 1 % bezogen auf die Cellulosemenge

gehalten werden muss. Der Abbau-Mechanismus ist hierbei noch komplizierter als unter dem Einsatz von Säure. Meistens ist ein Multienzymensystem, das aus mehreren Proteinen besteht, nötig. Diese zeigen insgesamt einen synergistischen Effekt, aber im Einzelnen unterschiedliche Mechanismen beim Kettenabbau. Die Hauptkomponenten solcher Enzyme sind Endoglucanasen, Exoglucanasen und  $\beta$ -1,4-Glucosidasen. Endoglucanasen spalten die Molekülketten statistisch, wogegen die Exoglucanasen die Cellobiose-Einheiten vom Kettenende splitten. Der Abbau von Cellobiosen zu Glucose erfolgt durch die  $\beta$ -1,4-Glucosidase. Den Mechanismus dieses Abbau-Prozesses kann man, wie in der Abbildung 9 gezeigt wird, zusammenfassen [18]. Das Verhältnis dieser Komponenten untereinander in einem Präparat hängt stark davon ab, mit welchen Mikroorganismen der Enzymcocktail produziert wurde (Pilze, Bakterien).

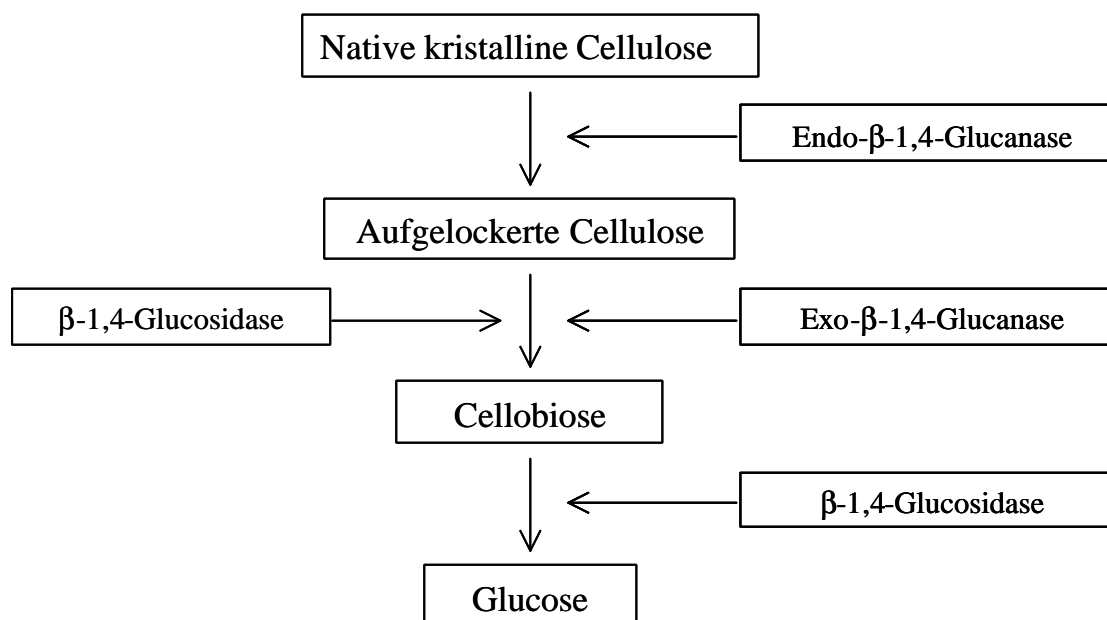


Abbildung 9: Schematische Darstellung der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose

### 2.3.3 „Level-off degree of polymerization“ - Mikrokristalline Cellulose

Wie bereits im Abschnitt 2.1 erwähnt, befinden sich in der Cellulose kristalline Elemente, die durch die Aggregation von assoziierten Elementarfibrillen entstehen. Der Aggregationsgrad und die Länge dieser Elemente sind wichtige strukturelle Charakteristiken. Die Länge dieser Kristallite kann man bestimmen, in dem man die Kinetik des heterogenen hydrolytischen Abbaus untersucht. Da die elementaren Kristallite aus fest eingepackten Molekülen bestehen, ist der heterogene hydrolytische

Angriff von Säuren an diese Elemente und an die Moleküle, die sich nahe an den Kristallitoberflächen befinden, mehr oder weniger beeinträchtigt. Deswegen wird die zunächst sehr schnelle molekulare Hydrolyse in der Nähe von Kristallitoberflächen langsamer und strebt dann ab einem bestimmten DP-Wert, der der Kristallitlänge entspricht, einem deutlich niedrigeren Niveau der Hydrolysegeschwindigkeit zu. Den zu diesem Zeitpunkt erreichten Polymerisationsgrad nennt man „level off degree of polymerization (LODP)“. Dieser Wert hat je nach Ausgangsmaterial eine charakteristische Größe (zwischen 40 und 300) [20]. In Abbildung 10 ist eine solche Abnahme des Polymerisationsgrades von Cellulose aus Linters und regenerierter Cellulose mit verdünnter Salzsäure dargestellt.

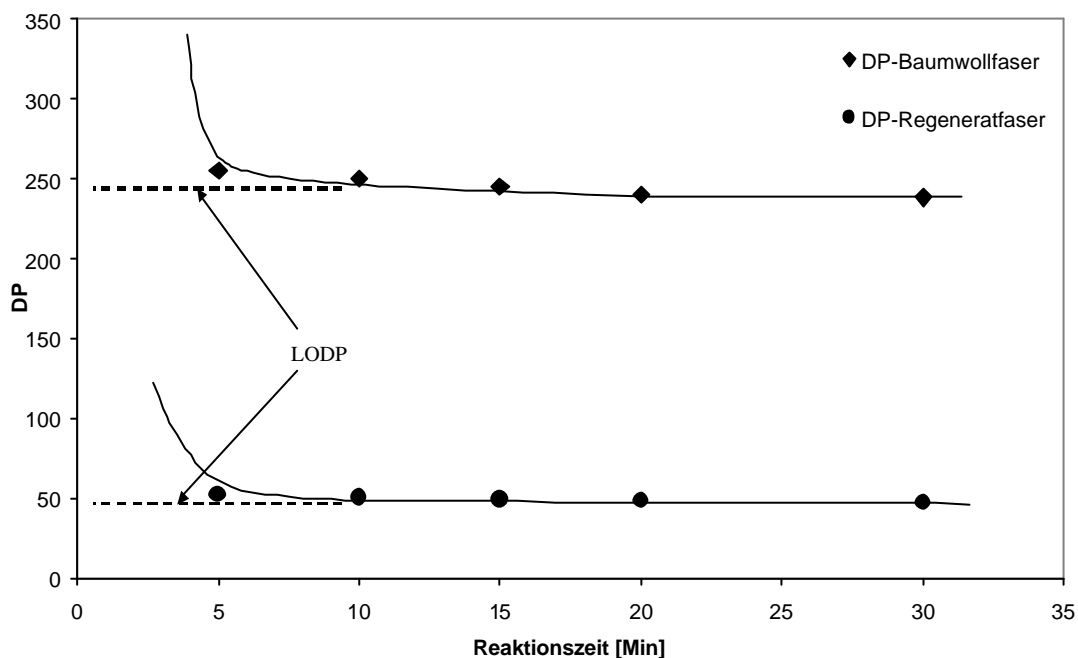


Abbildung 10: *Hydrolyse von Baumwollfasern und Regeneratfasern nach dem Erreichen des LODP nach Battista [21] (Hydrolyse in 2,5 n Salzsäure bei 105 °C)*

Die benötigte Hydrolysedauer, um den LODP zu erreichen, hängt stark von den Säurespezies, der Säurekonzentration und der Hydrolysetemperatur ab.

Beim Erreichen des LODP entstehen sogenannte Mikrokristallite, die insgesamt eine ähnliche Größenordnung wie native Mikrofibrillen aufweisen. Dabei steigt die Kristallinität des Materials an und der mittlere Polymerisationsgrad der Cellulosemoleküle wird deutlich verkürzt. Es wird davon ausgegangen, dass der LODP

den Kristallitgrößen in der Cellulosefaser entspricht. Wenn man diesen Wert mit der Länge einer Anhydroglucose-Einheit multipliziert (0,515 nm), kann man die mittlere Kristallitlänge berechnen.

Da die Diffusion und damit der Angriff von Säuren an die fibrillären kristallinen Aggregate beschränkt ist, können die Mikrokristallite nicht isoliert hergestellt werden. Nach den Untersuchungen von Ahlgren [22] entsprechen diese Hydrolysate vielmehr Zellwand-Fragmenten. Nach Baehr [23] sind mikrokristalline Cellulosen unregelmäßig und bizarr strukturiert und deutlich als Agglomerate zu erkennen. Anhand von verschiedenen Untersuchungsmethoden wurde daher von Baehr ein entsprechendes Strukturmodell (Abbildung 11) entwickelt.

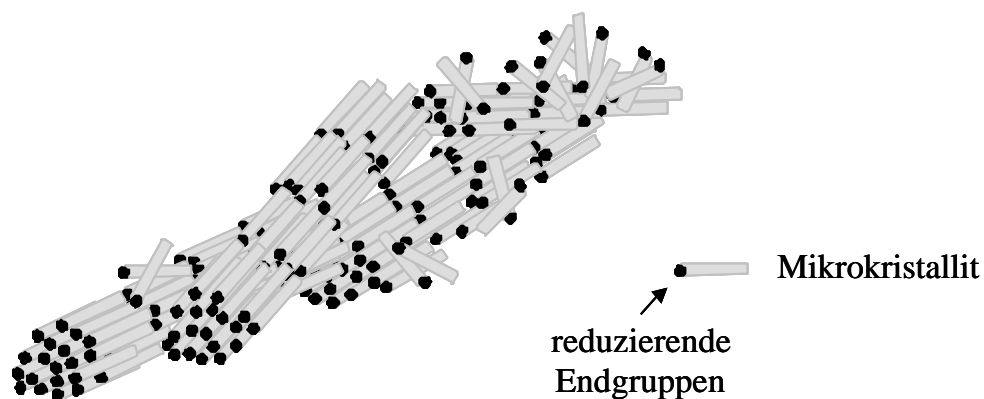
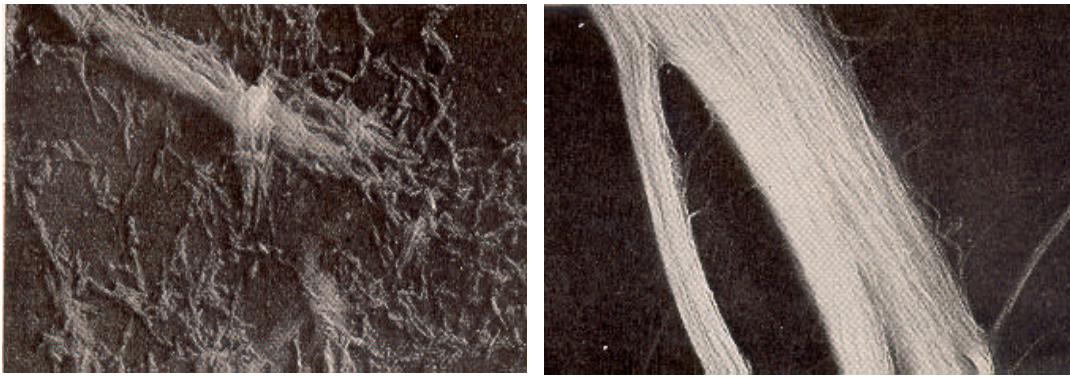


Abbildung 11: Cellulose-Mikrokristallite nach dem Strukturmodell von Baehr [23]

Wenn man solche Agglomerate Scherkräften wie z. B. einer Ultraschallbehandlung aussetzt, kann man diese zu kleineren Mikrokristalliten splitten. Solche Untersuchungen wurden von Morehead [24] und Ranby [25] durchgeführt, wobei man im Elektronenmikroskop die isolierten Mikrokristallite beobachten konnte. Die anhand von diesen Aufnahmen gefundenen Kristallitlängen, welche in der Abbildung 12 gezeigt werden, entsprachen denen aus LODP berechneten.



*Abbildung 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme bei 29.000 facher Vergrößerung der Cellulose-Mikrokristallite und gröbere Kristallitaggregate nach der Hydrolyse mit anschließender Ultraschallbehandlung (links), Fragment von einem merzerisierten Baumwollinters nach Hydrolyse (rechts)*

Nach neueren Untersuchungen, sind auch einige interessante Eigenschaften dieser isolierten Elemente entdeckt worden [26-28]. Nach Hydrolyse mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließender Ultraschallbehandlung bilden diese isolierten Kristallite ab einer bestimmten Konzentration eine chirale nematische Phase. In einem Reagenzglas zeigte diese Suspension eine Phasentrennung, indem die untere Phase nematisch und die obere Phase isotropisch war (Abbildung 13).

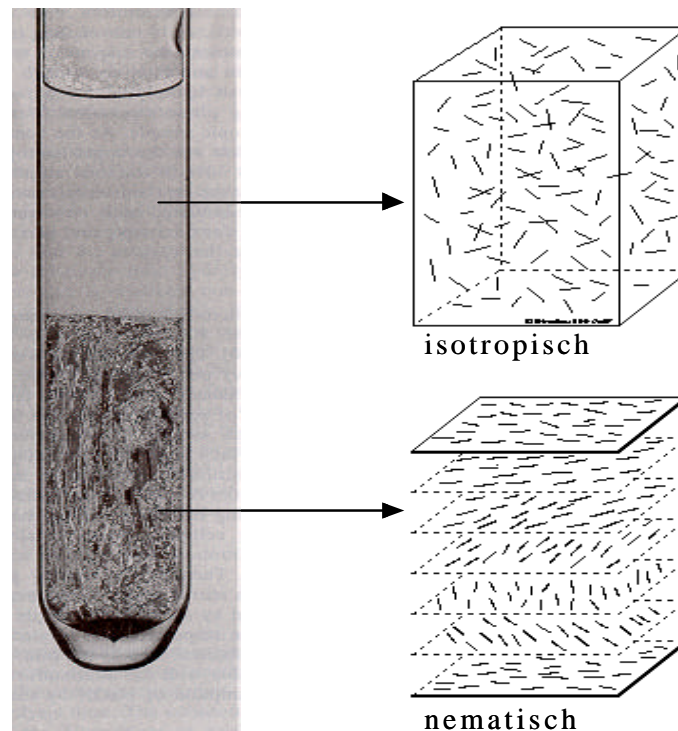
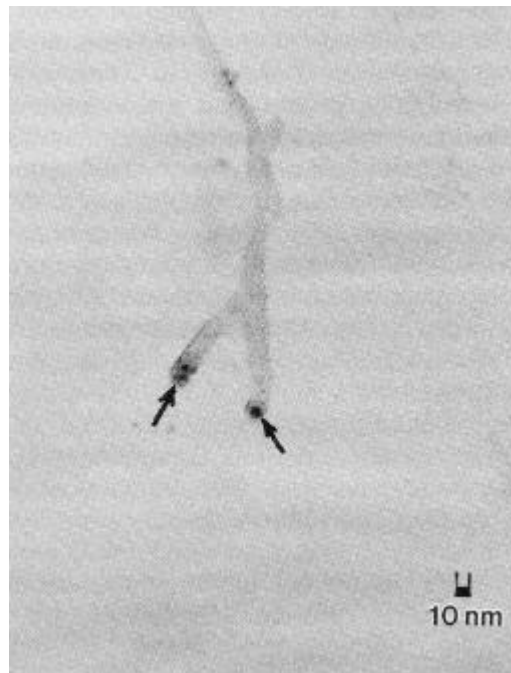


Abbildung 13: *Phasentrennung der chiralen nematischen Phase nach Hydrolyse und anschließender Ultraschallbehandlung [28]*

Für diese Arbeit spielt besonders die Lage der reduzierenden Endgruppen eine große Rolle. Durch selektive Anfärbemethoden von Hieta et al. [29] konnten an kleinen Fragmenten von hydrolysierten Bakteriencellulosen die reduzierenden Endgruppen nach selektiver Anlagerung von Silberatomen im Elektronenmikroskop betrachtet werden. Kuga und Brown [30] haben diese Methode erweitert, in dem sie Albumosesilber (Silberproteinat) als Kontrastierungsmittel verwendet und dadurch einen höheren Kontrast erreicht haben.

Maurer und Fengel [31] haben auf diese Weise auch die reduzierenden Endgruppen von pflanzlichen Cellulosefaserstoffen untersucht. Nach sorgfältiger Isolierung einiger Mikrokristallite aus teilhydrolysierten Baumwollinterts wurde hierbei ein gleichsinniger Verlauf der Celluloseketten innerhalb der Mikrokristallite nachgewiesen, da jeweils nur an einer der Stirnflächen eine Silbermarkierung zu erkennen war (siehe Abbildung 14).



*Abbildung 14: Kontrastierung der reduzierenden Endgruppen mit Silberproteinat [31]*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die grundlegenden Arbeiten zur selektiven Modifizierung der reduzierenden Endgruppen mikrokristalline Cellulosen verwendet, die zunächst hydrolysiert und anschließend ultraschallbehandelt waren. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass bei diesen Materialien annäherungsweise eine den isolierten Mikrokristalliten entsprechende chemische Reaktivität vorherrscht und sich die mikrokristallinen Cellulosen vorwiegend nur in der Größe und in ihrem morphologischen Aufbau von den Mikrokristalliten unterscheiden.

## **2.4 Pfropfungsreaktionen an Feststoffoberflächen**

Durch chemische Modifizierung von Feststoffoberflächen können Oberflächeneigenschaften maßgeschneidert werden. Einerseits kann damit der Oberfläche eine gewünschte Qualität verliehen werden, andererseits können die physikalischen Wechselwirkungen des oberflächenmodifizierten Festkörpers mit anderen Stoffen, die chemische Reaktivität und die Fähigkeit zur chemischen Anbindung anderer Stoffe gezielt eingestellt werden [32].

Um Festkörperoberflächen durch Aufbringen von Polymeren zu modifizieren, sind verschiedene Techniken gebräuchlich. In der Literatur beschrieben werden z.B. Verfahren, in denen gelöste Polymere aufgesprüht, aufgeschleudert (spin coating) oder durch Tauchprozesse (dip coating) aufgebracht werden. Eine etwas aufwendigere Methode der Polymeradsorption bzw. Filmbildung ist die Langmuir-Blodgett-Kuhn (LBK)-Technik. In einem speziellen Trog werden amphiphile Substanzen auf einer Wasseroberfläche gespreitet, mittels einer beweglichen Barriere zu einer Monolage komprimiert und durch Eintauchen und langsames Herausziehen des Substrates auf dessen Oberfläche aufgetragen. Die Bindung der Polymere an die Oberfläche ist dabei weitestgehend adhäsiver Natur. Eine schematische Darstellung des Verfahrens zeigt Abbildung 15.

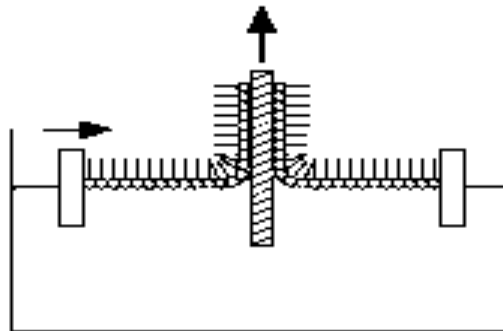


Abbildung 15: Schematische Darstellung der LBK-Technik

Polymermoleküle können auch chemisch an Festkörperoberflächen angebunden werden, indem über zumeist endständige Gruppen der Polymermoleküle eine kovalente chemische Bindung an die Festkörperoberfläche ausgebildet wird (Abbildung 16). Solche sogenannte „grafting to“-Reaktionen haben den Nachteil, dass die Ausbeuten derartiger Oberflächenreaktionen und somit die erzielbaren Pfropfdichten der Polymermoleküle auf der Oberfläche im Allgemeinen nicht sehr hoch sind, da bereits angebundene Polymermoleküle die Annäherung weiterer Moleküle an die Oberfläche behindern. Des Weiteren ist das Verfahren auf Polymere mit relativ niedriger Molmasse beschränkt, da nur bei kleinen Molekülen eine genügend hohe Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass sich die funktionelle Gruppe des Polymermoleküls in Reichweite der Anknüpfungsstellen an der Festkörperoberfläche befindet und so eine chemische Reaktion zwischen beiden möglich ist.

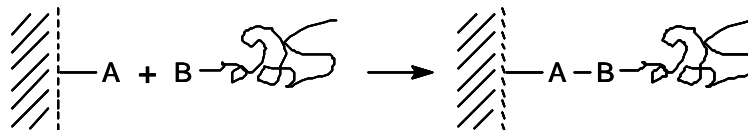


Abbildung 16: *Kopplung von reaktiven Polymeren an Feststoffoberflächen*

Literaturarbeiten zeigen, dass diese Methode aber durchaus geeignet ist, an sich schwierige Pfropfungen durchzuführen. Auf diese Weise konnten sogar zwei inkompatible carboxylterminierte Polymere auf Silicium-Substrate gepfropft werden [33]. Wie in der Abbildung 17 gezeigt, wurde das Substrat mit 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan funktionalisiert und dann zuerst mit carboxylterminiertem Polystyrol, anschließend mit Poly(2-vinylpyridine) gepfropft. Auf diese Weise synthetisierte Filme waren makroskopisch homogen, wobei im nanoskopischen Bereich eine Phasentrennung durch AFM und Röntgenreflektion detektiert werden konnte.

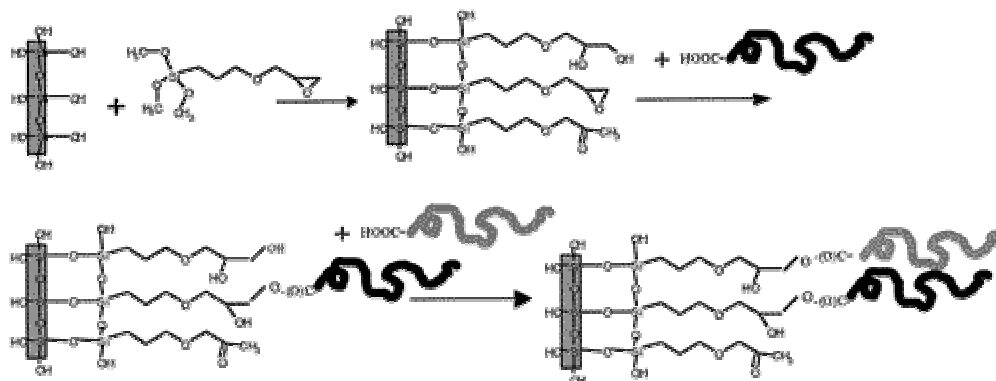


Abbildung 17: *Schematische Darstellung der Synthese binärer Polymerbürsten [33]*

Eine andere Möglichkeit, Polymere an feste Oberflächen anzubinden, ist, den Träger in eine der drei grundlegenden Reaktionsschritte einer Kettenpolymerisation einzubeziehen.

- Initiierung der Polymerisation von der Oberfläche aus über polymerisationsauslösende, oberflächenbeständige Gruppen,
- Wachstumsreaktion an der Oberfläche durch Copolymerisation polymerisationsfähiger, an die Oberfläche gebundener Gruppen,

- c) Abbruchreaktion wachsender Polymerketten an der Oberfläche über reaktionsfähige, oberflächenständige Gruppen.

Die unter Punkt a) fallenden Methoden werden in der Literatur als „grafting from“ bezeichnet, das unter b) einzuordnende Verfahren als „grafting through“. Bei der Variante c) wird das Wachstum einer Polymerkette durch desaktivierende, funktionelle Gruppen an der Feststoffoberfläche abgebrochen, wobei diese als Endgruppen in die Polymere eingebaut werden. Es handelt sich hier um eine Art „grafting to“ Methode, bei dem der Festkörper als Inhibitor für die wachsende Kette wirkt.

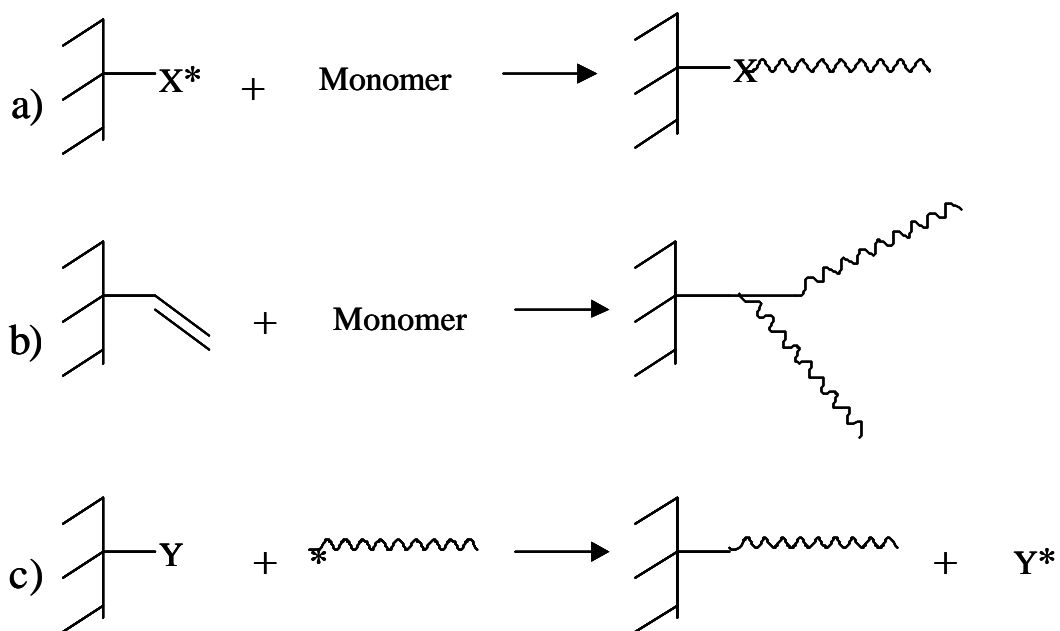


Abbildung 18: Prinzipien zur Funktionalisierung von Feststoffoberflächen mittels Polymerisationsreaktionen [32]

Nach „grafting through“ wurden beispielsweise [34] die Copolymerisationen von Styrol und Methylmethacrylat auf mit  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan ( $\gamma$ -MPS) modifizierten Kieselgel-Partikeln durchgeführt (Abbildung 19). Bei dieser Methode kann man den Feststoff auch als Makromonomer bezeichnen.

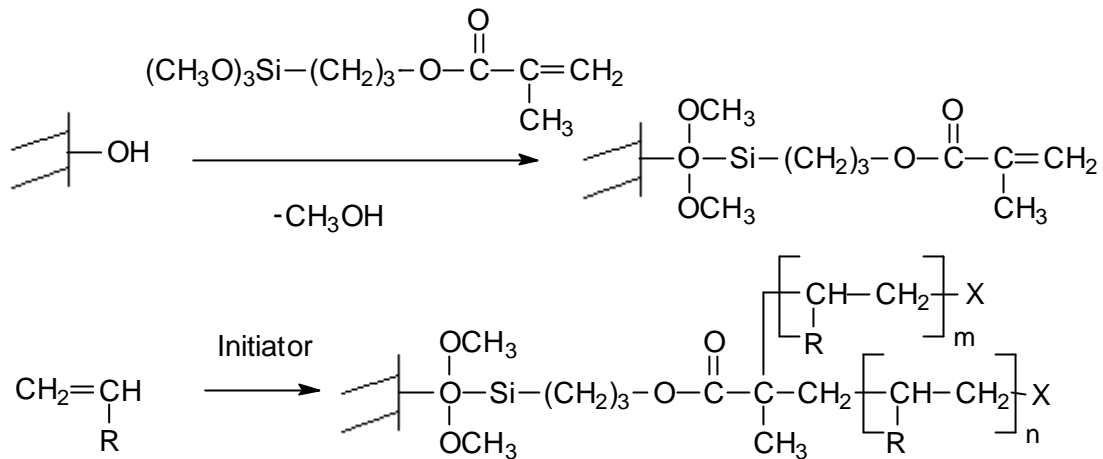


Abbildung 19: Copolymerisation von Vinylmonomeren mit  $\gamma$ -MPS funktionalisiertem Kieselgel [34]

Nach Variante c) haben Horn et al. anionisch lebende Polymere an Feststoffoberflächen gepfropft. Hierbei wurden anionisch lebende Polymere, z.B. Polystyrol, bei einer Reaktion mit chlorierten Feststoffoberflächen deaktiviert.

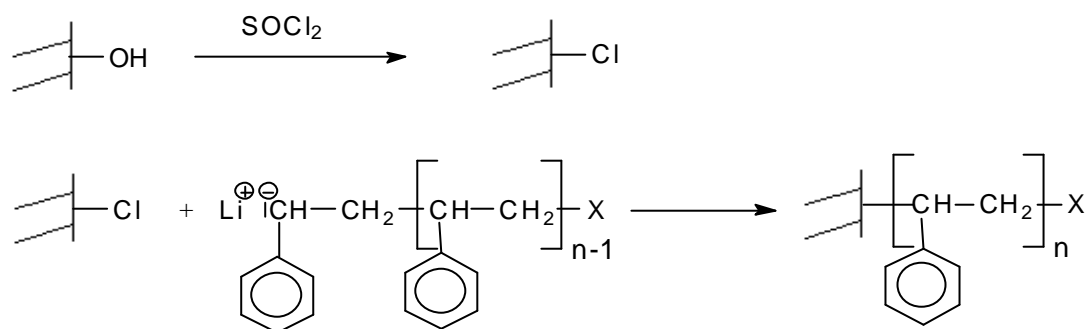


Abbildung 20: Abbruchreaktion von anionisch polymerisierten, lebenden Polystyrolketten an Feststoffoberflächen

Die Verankerung der Makromoleküle nach „grafting from“ wird in einem von Rühle et al. [35] entwickelten Verfahren dadurch erzielt, dass zunächst Polymerisationsinitiatoren in Form einer selbstorganisierten Monolage durch chemisch kovalente Bindungen direkt auf der zu modifizierenden Oberfläche immobilisiert werden und in einem zweiten Schritt die Polyreaktion zur Bildung der Polymeren direkt an der Oberfläche ausgelöst wird. Bei diesen Untersuchungen wurden Azoverbindungen mit Chlorsilylfunktionalität synthetisiert und diese in basenkatalysierten Reaktionen mit den entsprechenden Oberflächen umgesetzt. Die gebundenen Initiator-moleküle wurden

in Gegenwart von Monomeren thermisch oder photochemisch zersetzt, wobei man große Mengen von Polymeren auf den Oberflächen der Kieselgele chemisch binden konnte. Durch Wahl entsprechender Bedingungen gelang es beispielsweise, 25 Gramm Polystyrol pro Gramm Silicagel zu immobilisieren.

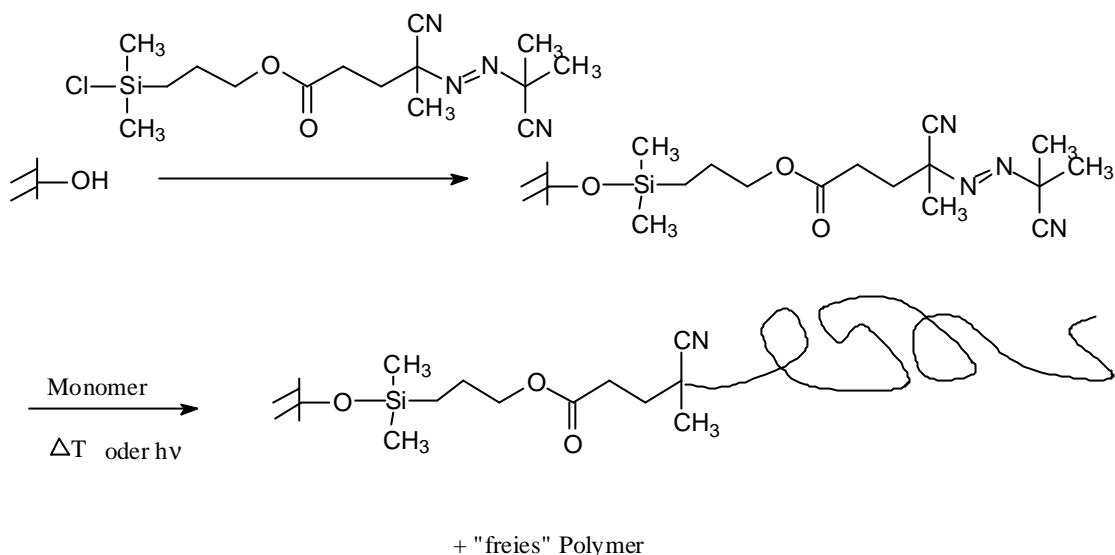


Abbildung 21: „grafting from“ Reaktion eines Polymeren mit immobilisiertem Azoinitiator

Solche Pfropfreaktionen sind aber mit folgendem Nachteil verbunden: Bei symmetrisch aufgebauten Initiatoren, wie z.B. Azo-bis-isobuttersäurenitril (AIBN) oder Benzoylperoxid (BPO), ist nach dem Zerfall ein Fragment als initiiierendes Radikal kovalent an die Festkörperoberfläche angebunden, das zweite Radikalfragment bleibt dagegen ungebunden. Diese Situation hat dazu geführt, dass ein Ausweg über asymmetrische Initiatoren gesucht wurde, nach deren Zerfall lediglich das angebundene radikalische Fragment reaktionsauslösend wirksam wird [36-38].

Auch an Cellulosefasern konnten solche Polymerisationen durch verschiedene Initiierungsmethoden, z. B. durch Redox (Cer(IV)-Ionen) [39-45] oder UV-,  $\beta$ -, Röntgen-Strahlung [46] an der Oberfläche gebildet werden. Weitere Möglichkeiten zur Initiierung radikalischer Copolymerisationen entlang von Cellulosefasern sind in einem Übersichtsartikel von Phillips et al. [47] zusammengestellt.

Wie in der Zielsetzung erwähnt, sollten in dieser Arbeit Polymere selektiv an die reduzierenden Endgruppen von gut definierten mikrokristallinen Cellulosen angebracht werden, welche im Idealfall nur an den Stirnflächen der Mikrokristallite vorliegen.



Solche Reaktionen wurden in der Literatur an Mono- und Oligosacchariden durchgeführt. Die reduzierenden Aldehydgruppen konnten durch reduktive Aminierung mit Ammoniak in Anwesenheit von Wasserstoff zu Aminogruppen überführt werden [50, 51]. Eine selektive Oxidation dieser Gruppen führte auch zur reaktiveren Carbonsäuren [52].

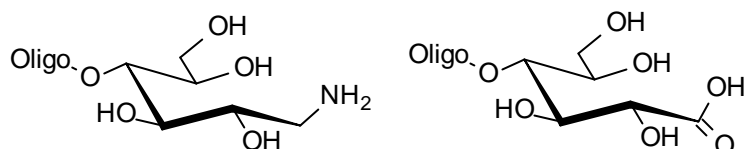


Abbildung 22: Oligosaccharide nach reduktiver Aminierung [51] bzw. nach selektiver Oxidation [52]

Die reduzierenden Endgruppen der Oligosaccharide konnten auch mit Hydrazingruppen umgesetzt und somit an verschiedene synthetische und natürliche Polymere (z.B. Polyacrylsäure, Carboxymethylamylose und -cellulose) mit Säurehydrazid-Seitengruppen gekoppelt werden [49, 53] (Abbildung 23).

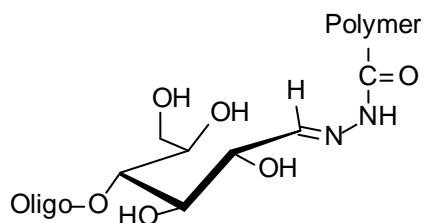
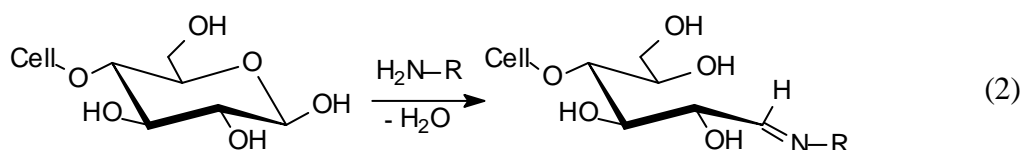
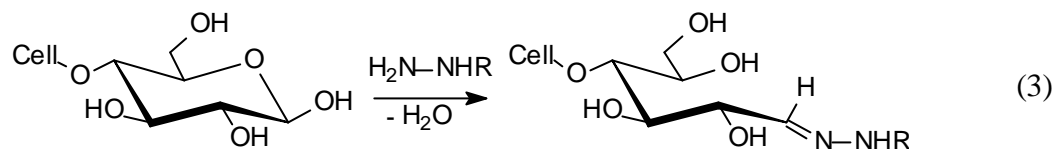


Abbildung 23: Oligosaccharide nach Kopplung von Polymeren über Hydrasonbindungen an Hydrazid-Seitenketten

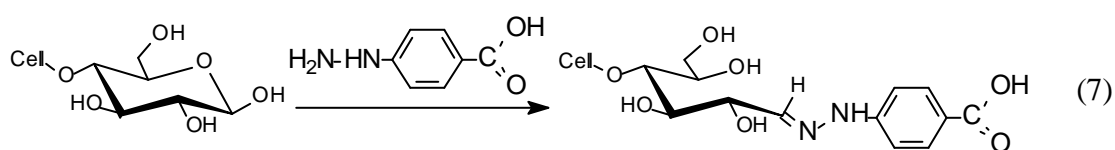
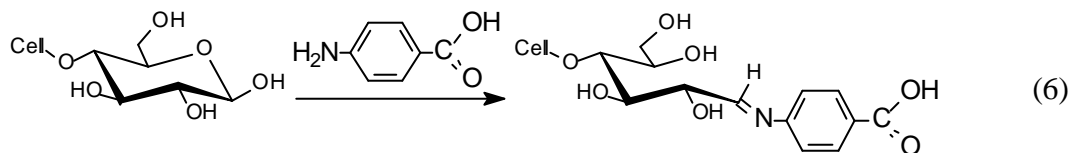
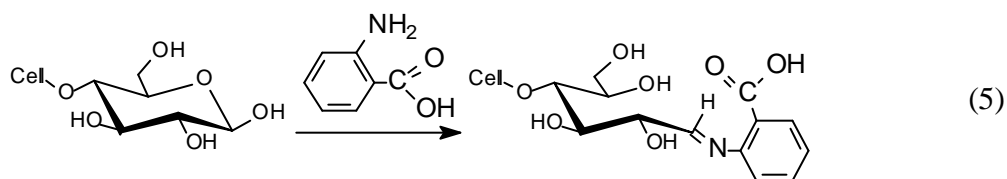
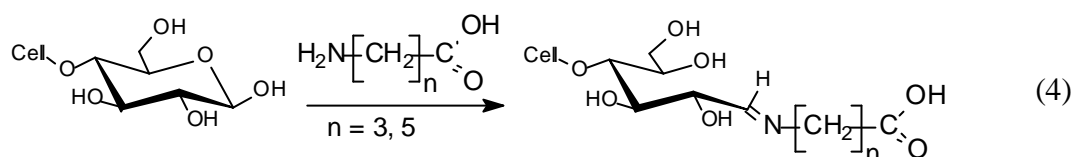
In den von Gelbrich durchgeführten Arbeiten im Rahmen desselben Projekts wurden solche Reaktionen an den reduzierenden Endgruppen der Cellulose bearbeitet [1, 54]. Es wurden primäre Amine (2) und Hydrazine (3) direkt mit der Cellulose umgesetzt, die unter Bildung von Iminen und Hydrazonen mit den reduzierenden Endgruppen reagieren.





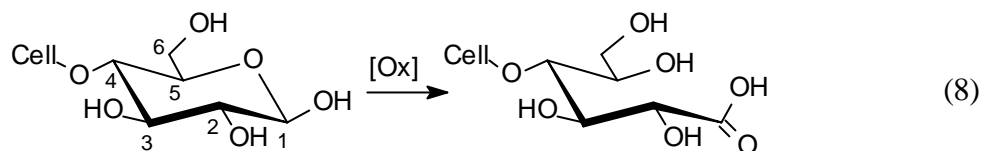
Neben den aliphatischen Aminen und Hydrazinen wurden auch Anilin und Phenylhydrazin getestet und festgestellt, dass Phenylhydrazin den höchsten Umsatz ergibt.

Auf diese Weise konnten carboxyterminierte mikrokristalline Cellulosen durch Modifizierung mit verschiedenen  $\alpha$ -Aminosäuren (4) und mit Anthranilsäure (5), 4-Aminobenzoesäure (6) bzw. 4-Hydrazinobenzoesäure (7) hergestellt werden.



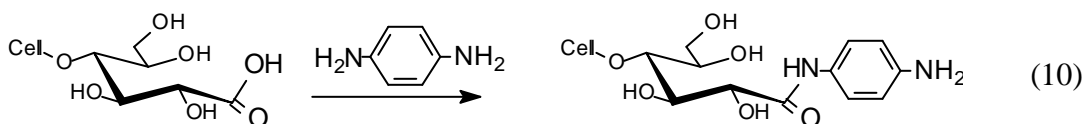
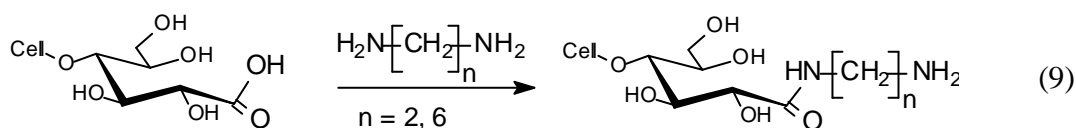
Bei allen Reaktionen wurden mit Hydrazinderivaten im Vergleich zu den entsprechenden Aminoverbindungen deutlich höhere Umsetzungen erreicht. Neben einer möglichen schwächeren Solvatisierung der Hydrazine, aufgrund der geringeren Basizität und der daraus resultierenden höheren Reaktivität, wurde insbesondere der sogenannte  $\alpha$ -Effekt für diese Entwicklung als Hauptursache diskutiert. Generell erhöht sich dadurch die Nukleophilie der Hydrazine gegenüber den halbacetalischen Endgruppen der Cellulose.

In derselben Arbeit wurde als weitere Variante zur Carboxylfunktionalisierung der Cellulose die selektive Oxidation (8) der endständigen Halbacetalgruppen durch geeignete Oxidationsmittel untersucht.

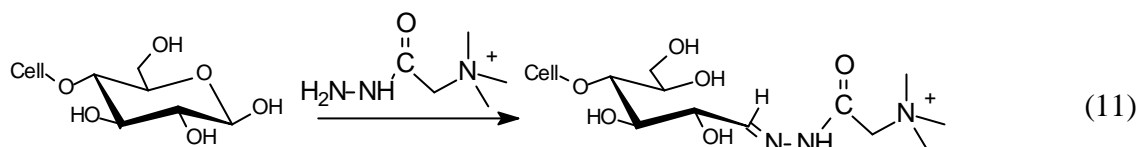


Es wurden Chlorit- (Natriumchlorit), Anthrachinon- (Natrium-anthrachinon-2-sulfonat), TTC- (2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid) und Hypobromit-Oxidationen durchgeführt. Durch einen Vergleich der Anzahl an reduzierenden Endgruppen und an sauren Gruppen, jeweils vor und nach der Oxidation, wurden diese Methoden auf ihre Selektivität hin geprüft.

Bei der Verwendung von Natriumchlorit hat man eine unerwünschte Oxidation entlang der Celluloseketten festgestellt und bei der Oxidation mit Natrium-anthrachinon-2-sulfonat als auch mit der TTC-Oxidation könnten die starken Reaktionsbedingungen zu einem hydrolytischen Abbau der Cellulose führen. Aus diesen Gründen wurde die Hypobromit-Oxidation für weitere Kopplungsreaktionen mit aliphatischen (9) und aromatischen (10) Diaminen angewendet. Die Analysen haben aber darauf hingewiesen, dass durch eine direkte Umsetzung mit Aminen deutlich mehr Endgruppen funktionalisiert werden können als über eine vorherige Oxidation.



Eine selektive Einführung von permanent kationischen Gruppen durch N,N,N-Trimethyl-N-hydrazinocarbonylmethylammoniumchlorid führte nur zu 35,9 % Umsatz der reduzierenden Endgruppen. Dieses sogenannte „Girard T-Reagenz“ diente auch schon Geiger und Wissler [55] und Wennerblom [56] zur Quantifizierung der vorhandenen Endgruppen von Hydrocellulosen.



### 2.5.1 Die „grafting to“- Methode

Polyglykolether, insbesondere Polyethylenglykole, mit niedrigen Molekulargewichten wurden nach der „grafting to“-Methode an die Stirnflächen der Cellulosekristallite gepfropft. Die Endgruppen wurden, wie im Kapitel 2.5 beschrieben, mit Carboxylgruppen funktionalisiert. Da herkömmliche Polyethyleneglykole mit endständigen Hydroxylgruppen nicht selektiv an diese funktionalisierten Endgruppen gekoppelt werden können, wurden als zu pfpfende Polymere aminoterminierte Polyglykolether eingesetzt (siehe Abbildung 24). Eine solche Anbindung an die Carboxylgruppen war über Säureamidbindung mit N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) als Aktivierungskomponente möglich.

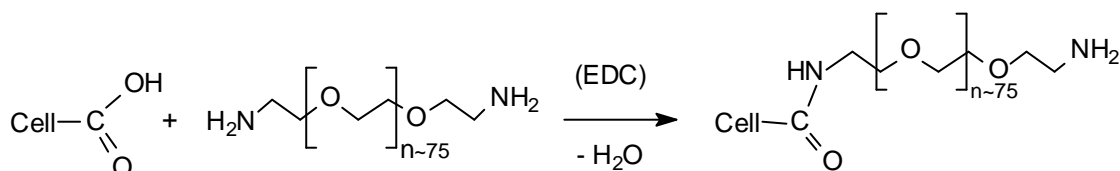


Abbildung 24: „grafting to“-Reaktion an carboxylfunktionalisierten Endgruppen der Cellulose [1]

Diese Pfpfreaktionen wurden an den oxidierten und mit 4-Hydrazinbenzoesäure funktionalisierten mikrokristallinen Cellulosen durchgeführt und mit Reaktionen an direkt end-oxidierten Cellulose verglichen. Die Ergebnisse zeigten, dass eine direkte Kopplung der Verbindungen an die end-oxidierten Cellulosen zu deutlich geringeren Umsetzungen führten. Trotz der geringeren Acidität der aromatischen Carboxylgruppen der Hydrazinbenzoesäure (4-Aminobenzoessäure:  $\text{pK}_a = 4,65$ ) im Vergleich zu den Carboxylgruppen konnte eine bessere Zugänglichkeit der reaktiven Carboxylgruppen durch die von der Oberfläche herausragenden Phenylgruppen entsprechend einer Spacerung die Reaktionen entscheidend beeinflussen haben.

### 2.5.2 Die „grafting from“ – Methode

Um Polymere radikalisch kovalent an Celluloseendgruppen zu polymerisieren, muss in einem ersten Schritt ein geeigneter Radikalstarter über eine funktionelle Gruppe auf die Oberflächen gebunden werden. Einen solchen Radikalstarter (4,4''-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure-hydrazid)), der fähig ist, selektiv mit den reduzierenden Endgruppen zu reagieren, konnte man durch eine Drei-Stufen-Synthese aus der kommerziell erhältlichen 4,4''-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure) über das entsprechende 4,4''-Azo-bis-(4-cyano-valeriansäure-chlorid) und den 4,4''-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure-diethylester) nach dem in Abbildung 25 gezeigten Reaktionsschema synthetisieren.

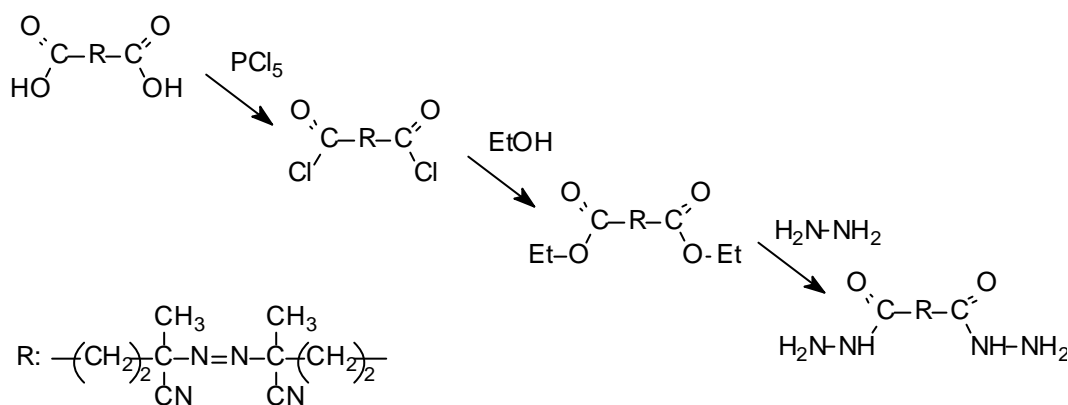
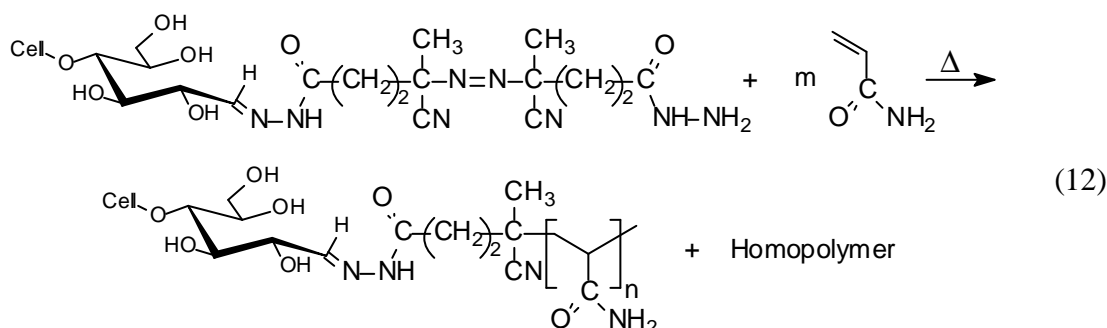


Abbildung 25: Drei-Stufen-Synthese zur Herstellung des Radikalstarters [1]

So war die Bindung des Radikalstarters über Hydrazonbindungen an mikrokristalline Cellulosen und anschließende radikalische Polymerisation mit Acrylamid als Monomer möglich. Das Reaktionsschema ist in Gleichung (12) gezeigt.



Hierbei entstanden auch Homopolymere, da sicherlich nicht jedes der Initiator-moleküle über beide Hydrazidgruppen an der Cellulose gebunden war und parallel eine Homopolymerisation mit den gelösten Acrylamid starteten.

Die quantitative Auswertungen zeigten, dass die „grafting from“-Methode im Vergleich zur „grafting to“-Methode einen deutlich höheren Gewichtsanteil an gefropften Polymeren ergibt [1].

### **3 Herstellung und Charakterisierung der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen**

#### **3.1 Herstellung und Isolierung gut definierter Cellulose-Kristallite**

Für die Untersuchungen zur heterogenen Modifizierung der reduzierenden Endgruppen mikrokristalliner Cellulosen wurde als Ausgangsmaterial nie-getrocknete Baumwollinters verwendet. Um Produkte herzustellen, die zur Ausbildung übermolekularer Strukturen befähigt sind, war es besonders wichtig, gut definierte Cellulosemikrokristallite zu isolieren.

In den von Gelbrich durchgeführten Arbeiten [1] wurden die kommerziell erhältliche mikrokristalline Cellulose Avicel<sup>®</sup> PH-101 und auch Linters, die vor ihrem Einsatz zum level-off DP partiell hydrolysiert worden waren, verwendet.

In Übereinstimmung zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen Vorteilen der Baumwollinters gegenüber den aus Holzzellstoffen hergestellten Cellulosen zeigten auch diese Untersuchungen, dass sich die mikrokristallinen Linters insbesondere durch ihre chemische Reinheit für Modifizierungsreaktionen besser eignen sollten. Dies ging daraus hervor, dass bei Avicel<sup>®</sup> PH-101 ein deutlich höherer Gehalt an Fremdgruppen (saure Gruppen) festgestellt wurde. Erwartungsgemäß ergab sich hierbei das Problem, dass diese Cellulosesubstrate sich aufgrund der Dimensionen (Partikelgrößen bis 150µm) und der Inhomogenitäten bezüglich ihrer morphologischen Beschaffenheit für einen Aufbau von geordneten Strukturen nicht direkt eignen.

Aufbauend auf die Untersuchungen von Dong et al. [26-28], sollte die Bereitstellung einer größeren Anzahl solcher isolierter Mikrokristallite realisierbar sein. Daher wurden in dieser Arbeit solche Cellulosemikrokristallite für die geplanten Untersuchungen hergestellt und Methoden zur Vereinheitlichung dieser Partikel erarbeitet.

Hierzu wurde zunächst mikrokristalline Cellulose aus Baumwollinters durch partielle Hydrolyse isoliert. Diese Hydrolyse erfolgte nach der Vorschrift von Dong et al., wobei die Linters durch Schwefelsäurehydrolyse bei 45 °C bis zu „level off DP“ abgebaut wurden. Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch viskosimetrische Untersuchungen und Partikelgrößenanalysen kontrolliert.

Die viskosimetrischen Untersuchungen erfolgten nach Zellcheming-Vorschrift in Eisen(III)-Weinsäure-Natrium-Komplex (EWNN) als Lösungsmittel [57]. In solchen Lösungen von Cellulosen und deren Derivate können neben Makrogelkörpern drei Arten von kolloidalen Teilchen vorkommen. Außer mit voll solvatisierten Makromolekülen muss man mit teilweise transformierten Kristallitresten und lockeren Molekülassoziaten (Locker-Mikrogele) rechnen. In der Literatur wurde auch berichtet, dass in Lösungen von Cellulose in EWNN, je nach Herkunft und Behandlung der Cellulose, beträchtliche Mengen an Makrogelen und Mikrogeleilchen feststellbar sind [58]. Aus diesem Grund wurden diese Untersuchungen zum Vergleich zusätzlich in Kupferethylendiamin (CuEn) [59] durchgeführt, trotz des Nachteils, dass die Cellulose in diesem Lösungsmittel sehr sauerstoffempfindlich ist.

Aus den resultierenden Grenzviskositätszahlen  $[\eta]$  konnte der Polymerisationsgrad ( $DP_{\eta}$ ) nach der Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung (13) berechnet werden. Dazu wurden die von Stoll ermittelten Konstanten  $a = 0,755$  und  $K = 2,837$  ml/g für EWNN und  $a = 0,907$  und  $K = 0,783$  ml/g für CuEn verwendet.

$$[\eta] = K \cdot DP_{\eta}^a \quad (13)$$

Die Viskositätsmessung liefert unmittelbar das Viskositätsmittel des Polymerisationsgrads  $DP_{\eta}$ . Formal kann man bei Kenntnis der geeigneten Konstanten auch das Zahlen- bzw. Gewichtsmittel gewinnen. Es gilt die formale Beziehung [60] in (14):

$$[\eta] = K \cdot DP_{\eta}^a \approx K_w(a) \cdot DP_w^a \approx K_n(a) \cdot DP_n^a \quad (14)$$

Diese Beziehung ist nur für molekular gelöste Makromoleküle anwendbar, in unserem Fall also nur für das CuEn-System. Das Verhältnis  $K_n/K$  hängt sehr von der Breite der Molmassenverteilung ab, während das Verhältnis  $K_w/K$  für  $a = 0,9$  nur wenig von der Verteilungsbreite beeinflusst wird und ca. 0,98 beträgt. Es wird also beinahe das Gewichtsmittel bestimmt.

Die Abnahme des Polymerisationsgrades bei der heterogenen Hydrolyse ist in Abbildung 26 dargestellt. Der Verlauf der Kurven stimmt mit den in der Literatur angegebenen typischen Hydrolysekurven überein, wobei der Polymerisationsgrad zunächst rasch abnimmt und dann dem „level off DP“ zustrebt.

Sowohl bei der EWNN- als auch bei der Cuen-Methode kann man sehr gut erkennen, dass der „level off DP“ nach 60 Minuten Hydrolyse erreicht wird. Da ab diesem Wert nur mehr die kristallinen Domänen vorhanden sind und diese nur sehr langsam angegriffen werden, nimmt der DP nur noch geringfügig über einen längeren Zeitraum ab.

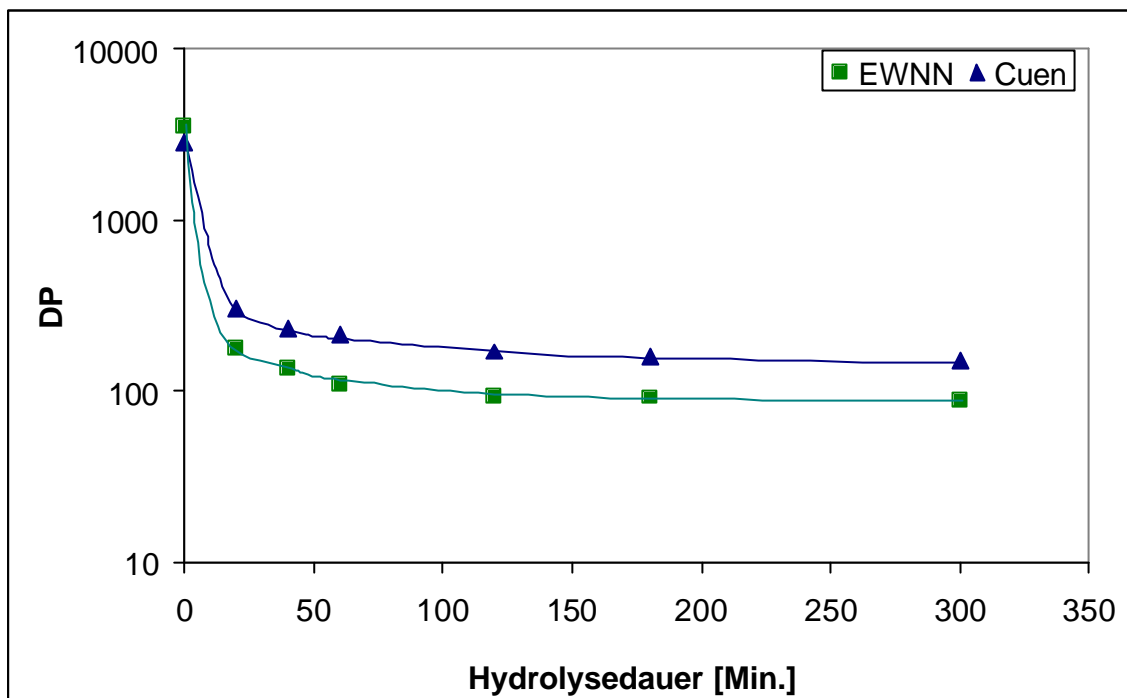


Abbildung 26: Änderung des Polymerisationsgrades im Verlauf der heterogenen Hydrolyse von Baumwollfasern  
(Hydrolyse in 64 w / V % Schwefelsäure bei 45 °C)

Um weitere Informationen über den Einfluss der Hydrolyse zu erhalten, wurden Partikelgrößenverteilungen untersucht. In Abbildung 27 sind diese Verteilungskurven der Cellulosehydrolysate dargestellt. Die breitere Verteilung am Anfang dieses Vorgangs wird mit zunehmender Hydrolysedauer enger, wobei die Partikelgrößen deutlich kleiner werden.

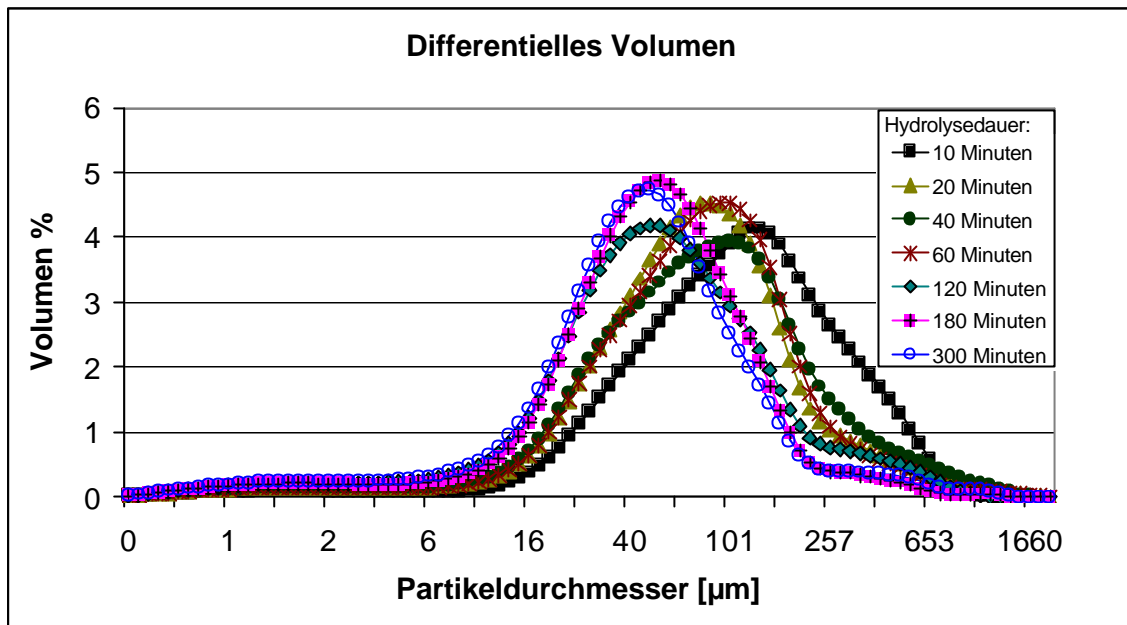


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung mit dem Verlauf der Hydrolyse

Der arithmetische Mittelwert (siehe Abbildung 28) verkleinert sich nach einer Hydrolysedauer von 300 Minuten um die Hälfte. Der Verlauf der Kurve in Abbildung 28 korreliert mit den viskosimetrischen Untersuchungen in Abbildung 26, wobei man auch nach 60 Minuten Hydrolyse („level off DP“) eine deutlich langsamere Abnahme beobachten kann.

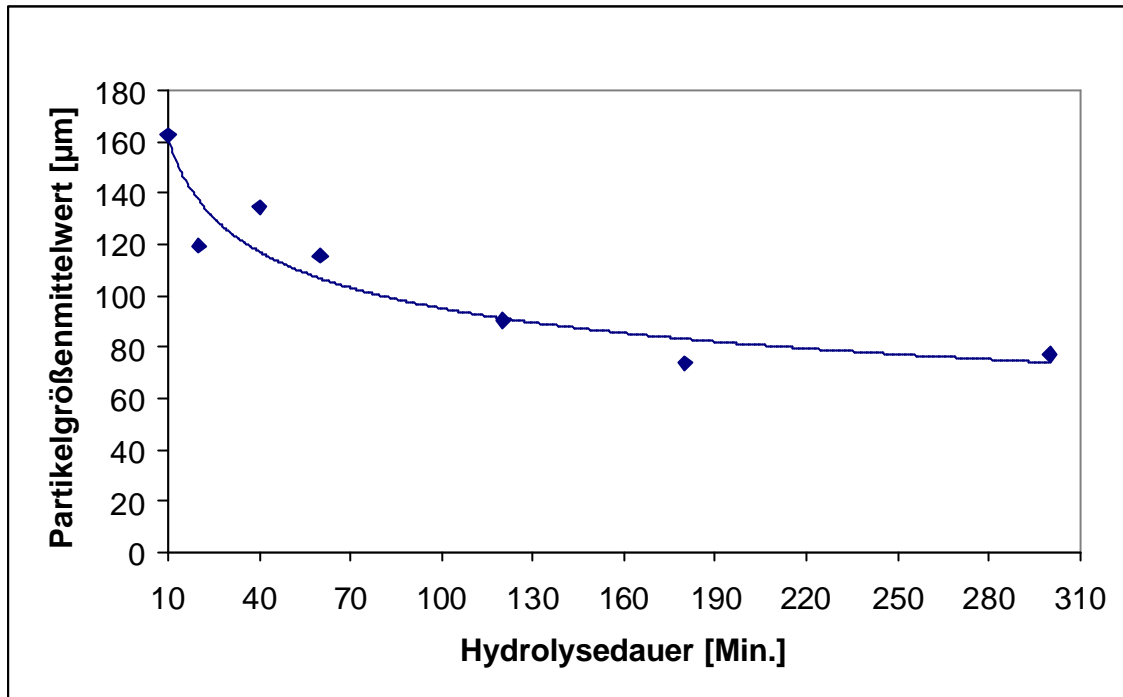
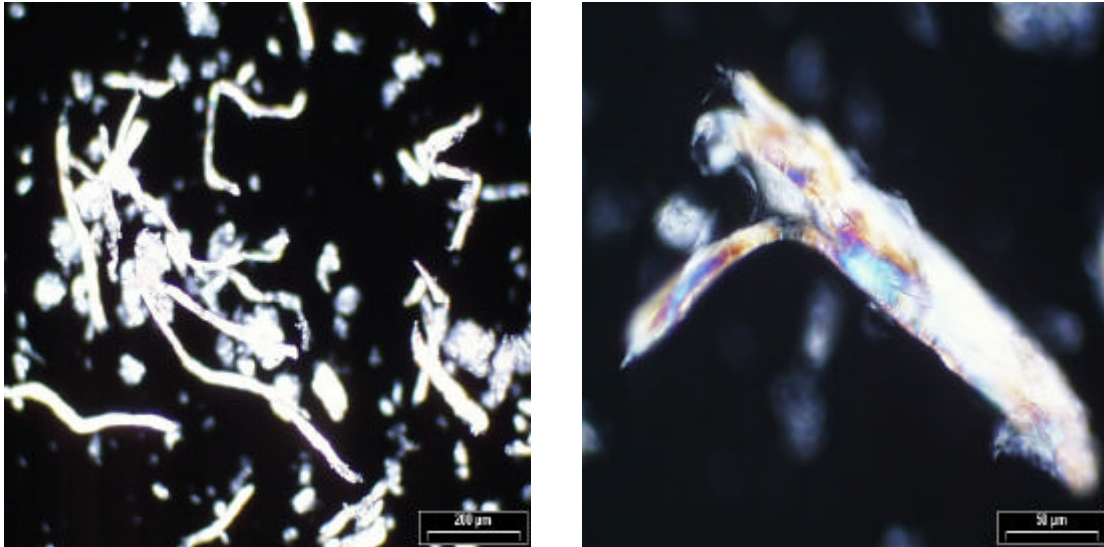


Abbildung 28: *Arithmetischer Mittelwert der Partikelgrößen mit dem Verlauf der heterogenen Hydrolyse*

Wie in Kapitel 2.3.3 erwähnt, wurden durch Hydrolyse von Cellulosefasern überwiegend grobe Kristallitagglomerate erhalten. Bei der mikroskopischen Aufnahme von einer „level off DP“-Cellulose in Abbildung 29 (rechts) erkennt man eine zackige Struktur, die wahrscheinlich durch Agglomeration der einzelnen Kristalle zustande gekommen ist.



*Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahmen von hydrolysiertem Linters; bei 10-facher (links) und 40-facher (rechts) Vergrößerung*

Um isolierte Mikrokristallite herzustellen, wurden die Suspensionen von solchen Cellulosehydrolysaten einer intensiven Scherung durch Ultraschall ausgesetzt. In den Arbeiten von Dong et al. [26-28] konnten durch eine Ultraschallbehandlung die einzelnen Mikrokristallite isoliert werden, die sich in der chiral nematischen Phase ordneten. Um die Wirkung des Ultraschalls am besten ausnutzen zu können, wurde hierbei nur eine kleine Menge der Cellulosekristallite als Suspension behandelt. Diese Behandlung wurde in einem mit einer Mikrospitze versehenen Resonator unter voller Schall-Amplitude durchgeführt.

Da solch kleine Mengen an Cellulose für die vorgesehenen heterogene Reaktionen nicht ausreichen, wurde von uns die Ultraschallbehandlung mit einem High-Gain-Resonator an größeren Mengen von Cellulose-Suspensionen durchgeführt.

Cellulose wurde zunächst in Schwefelsäure bis zum „level off DP“ (60 Minuten) hydrolysiert und bis zu 40 Minuten bei voller Amplitude (140-160 W) mit Ultraschall behandelt. Die Verteilungskurven in Abbildung 30 zeigen bereits nach 10 Minuten Ultraschallbehandlung eine deutliche Zerkleinerung der Kristall-Agglomerate. Bei längerer Ultraschallbehandlung verschieben sich die Kurven mehr nach links. Ab 30 Minuten sieht man mit verlängerter Behandlungsdauer fast keinen Unterschied, außer dass sich der Volumenanteil an kleineren Partikeln etwas erhöht.

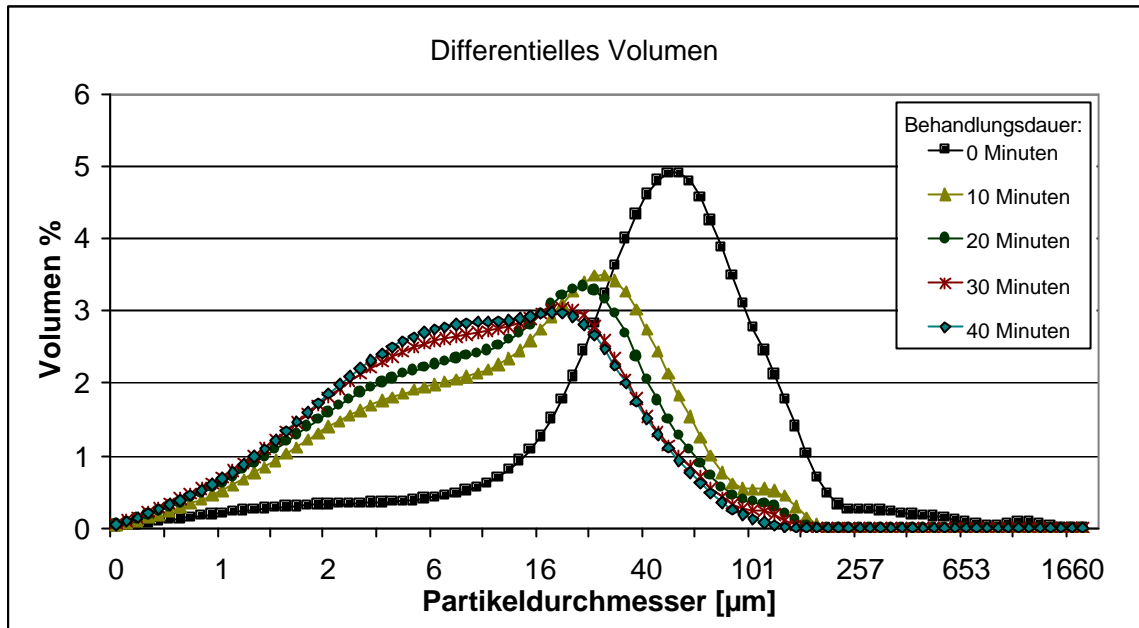
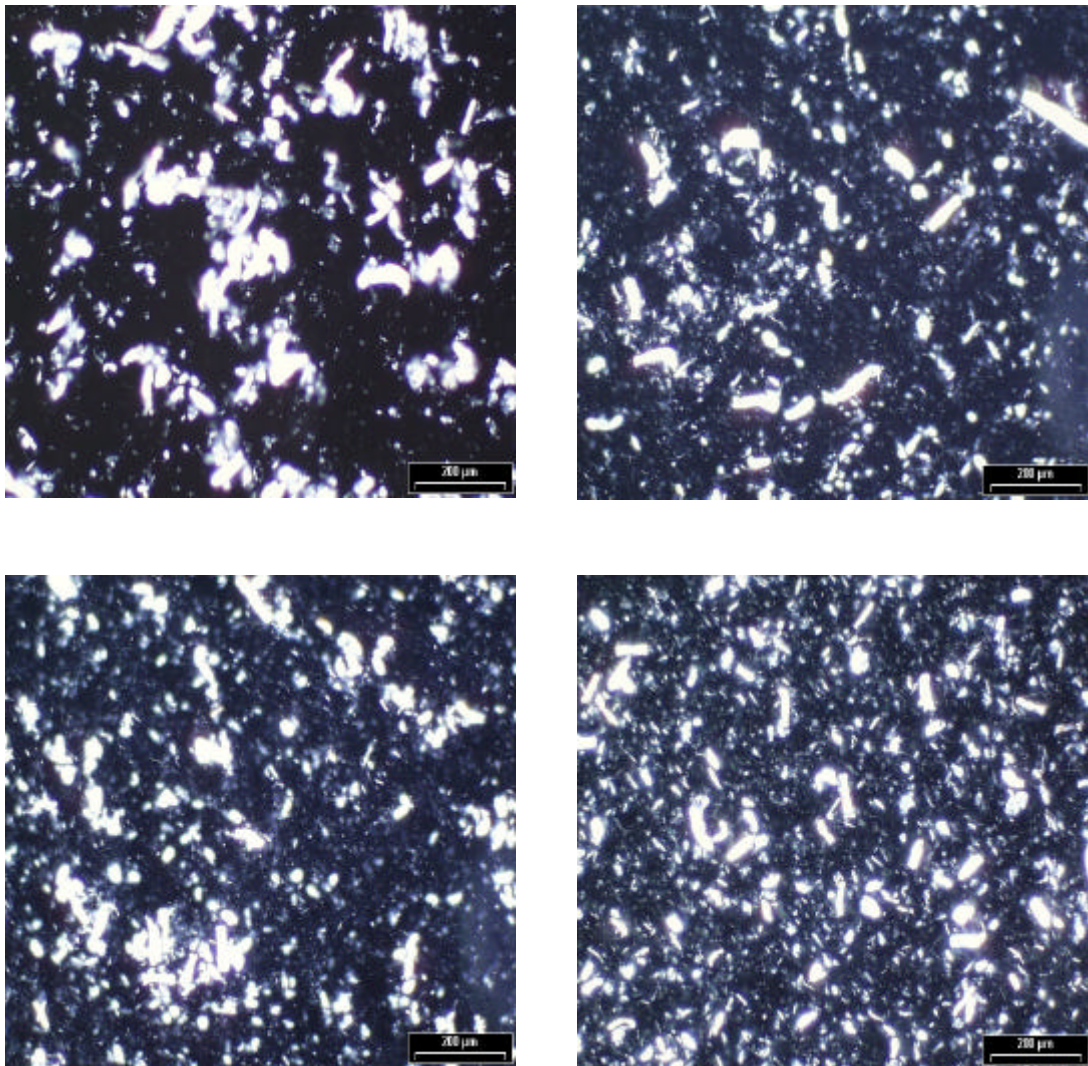


Abbildung 30: Änderung der Partikelgrößenverteilung von „level off DP“-Cellulose nach Ultraschallbehandlung mit zunehmender Behandlungsdauer

In Abbildung 31 sind mikroskopische Aufnahmen derselben Proben dargestellt. Diese Aufnahmen weisen auch auf einen solchen Verlauf hin, wobei die größeren Partikel in den ersten 20 Minuten rasch zerkleinert werden und ab 30 Minuten die Kristallitgrößen weniger schnell abnehmen.



*Abbildung 31: Mikroskopische Aufnahmen von hydrolysiertes und anschließend ultraschallbehandelter (10-40 Minuten) Cellulose bei 10-facher Vergrößerung*

Für die weiteren Funktionalisierungs- und Pfropfungsreaktionen wurde deshalb die hydrolysierte Cellulose nur 30 Minuten mit Ultraschall behandelt und anschließend die kleinere Fraktion isoliert.

Da die ultraschallbehandelte Cellulosesuspension ein Gel bildet, gelang es nicht durch einfache Filtrationsmethoden, wie z.B. Membranfiltration mit Hilfe einer Saugnutzschale oder durch Ultrafiltration, die größeren Teilchen zu entfernen. Durch Zentrifugieren bei niedriger Drehzahl konnte man jedoch diese grobe Fraktion beseitigen. Der Überstand, der aus Kristalliteilchen von 0,4-60 µm Größe besteht, wurde für die weiteren Reaktionen isoliert.

In der Abbildung 32 sieht man, dass durch diese Methode die Kleinfraction erfolgreich isoliert werden kann. Die Partikel größer als 60  $\mu\text{m}$  wurden dabei entfernt. Somit wurde die Partikelgrößenverteilung etwas enger und die Größenverteilungskurve nach links verschoben.

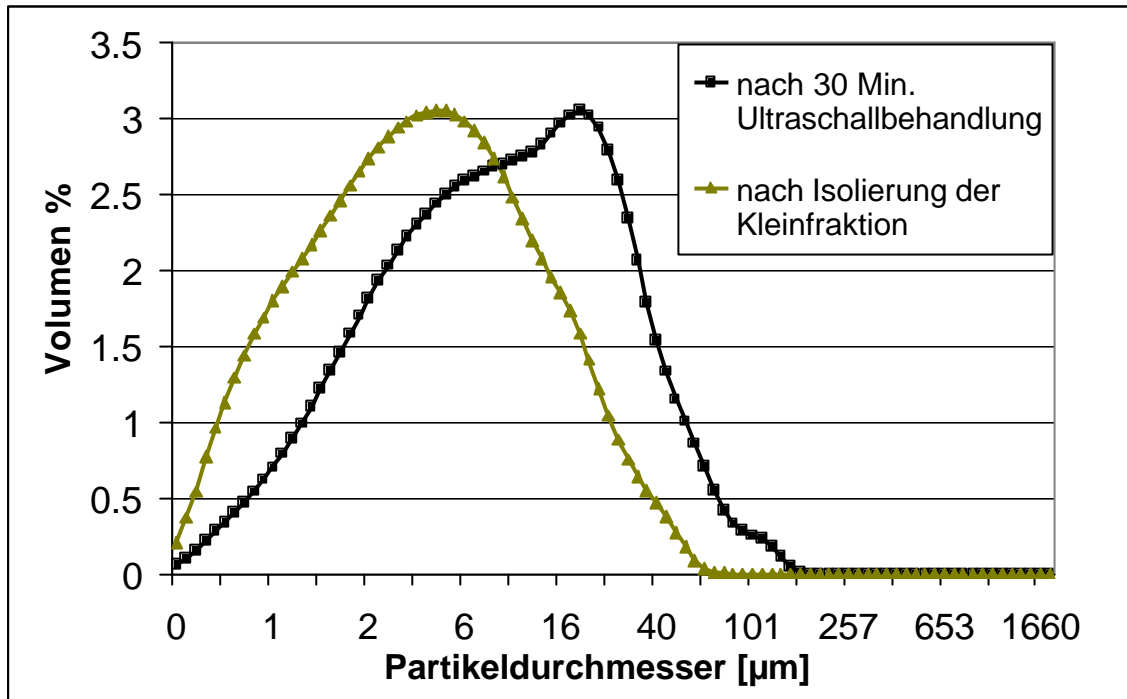
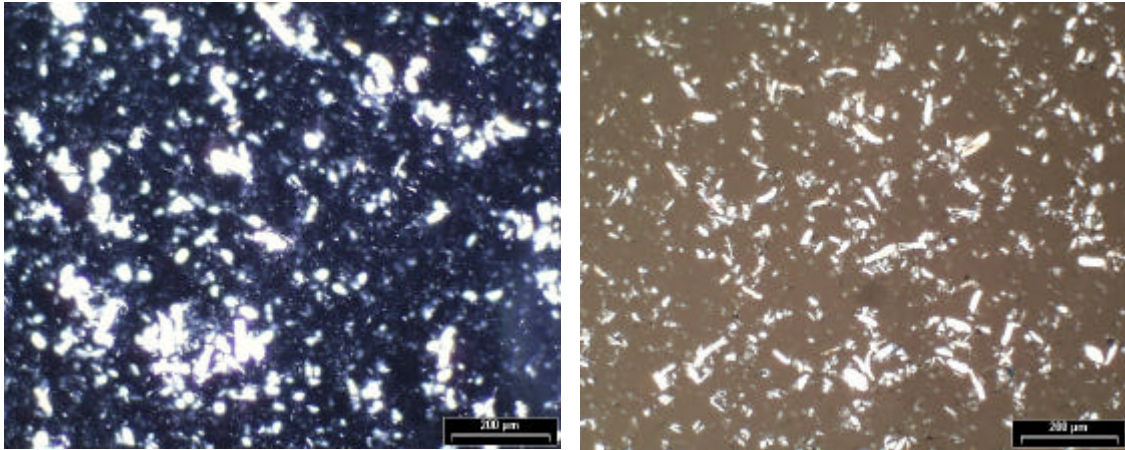


Abbildung 32: Partikelgrößenverteilung der ultraschallbehandelten Cellulose vor und nach der Isolierung der Kleinfraction

Wie aus der Abbildung 33 erkennbar, sind die Mikrokristallite aus dieser Fraktion nicht nur kürzer, sondern auch die Dicke von diesen stäbchenförmigen Partikeln ist deutlich kleiner.



*Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahmen von 30 Minuten ultraschallbehandelter (links) und isolierter Cellulose (rechts)*

Die mittlere Partikelgröße der hydolysierten Linters von etwa  $67\ \mu\text{m}$  wurde nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung bis auf etwa  $16\ \mu\text{m}$  zerkleinert, woraus man Cellulosemikrokristallite mit einer mittleren Partikelgröße von etwa  $7\ \mu\text{m}$  isolieren kann.

### **3.2 Bestimmung des Gehalts an sauren Gruppen**

Zur weiteren chemischen Charakterisierung der mikrokristallinen Cellulosen wurden verschiedene kolorimetrische Analysenmethoden angewendet, mit denen jeweils selektiv der Gehalt bestimmter funktioneller Gruppen nachgewiesen werden konnte.

Mit der Metylenblau-Methode kann der Gehalt an sauren Gruppen quantitativ bestimmt werden [61]. Es werden damit also die in die Cellulose eingeführten Verbindungen mit freien sauren Gruppen quantitativ nachgewiesen. In der Literatur [62] wurde die mit dieser Methode ermittelte Carboxylgruppenkonzentration auch als ein Maß für die Reinheit der Cellulose angesehen, da entsprechende funktionelle Gruppen nur bei eventuell vorhandenen Verunreinigungen wie zum Beispiel Hemicellulosen vorliegen bzw. bei möglichen oxidativen Reaktionen an den Cellulosemolekülen während der Herstellungsprozesse entstehen konnten.

Bei dieser Methode reagieren die sauren Gruppen mit den kationischen Metylenblau-Ionen (Abbildung 34), die im Überschuss zugesetzt werden. So kommt es zu einer

Abnahme der Farbstoffionen-Konzentration in der Lösung. Diese Ionenaustauschreaktionen werden in boratgepufferten Lösungen bei pH 8,5 durchgeführt, da die sauren Gruppen möglichst in Form von verseiften und dissoziierten Anionen (z.B. Carboxylat- oder Sulfonationen) vorliegen sollen und das Austauschgleichgewicht weitgehend auf die Seite der Ionenbindung mit Metylenblau verschoben sein soll.

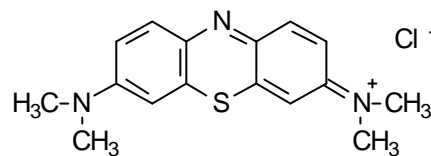
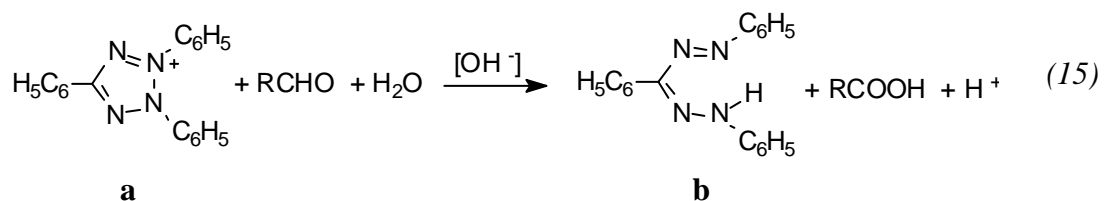


Abbildung 34: Chemische Struktur von Metylenblauchlorid

### 3.3 Bestimmung des Gehalts an reduzierenden Endgruppen

Weiterhin wurde die Anzahl der endständigen Halbacetalgruppen nach der Formazan-Methode bestimmt [63]. Bei dieser Methode werden die Aldehydgruppen mit dem farblosen 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) oxidiert. Durch diese Reaktion wird ein roter Farbstoff, 1,2,3-Triphenylformazan (Formazan), gebildet, der anschließend kolorimetrisch quantifiziert werden kann. Zur Endgruppenbestimmung der Cellulosen werden diese Nachweisreaktionen in 0,1 n Kalilauge durchgeführt, weil Zucker und entsprechende Polysaccharide erst bei pH-Werten über 9 auf Tetrazoliumsalze reduzierend wirken. In Gleichung (15) ist die Reduktion von TTC (a) in das rote Formazan (b) dargestellt. Wegen dem guten Lösevermögen und der guten Haltbarkeit der Farbstofflösung wird anschließend der Farbstoff mit Methanol herausgelöst.



Nach diesen Methoden wurden die in Tabelle 1 dargestellten Ergebnisse, die hier jeweils in Millimol der entsprechenden Gruppe pro Kilogramm Cellulose angegeben sind, analysiert. Neben den aus der Grenzviskositätszahl berechneten  $\text{DP}_\eta$ -Werten

konnte zusätzlich aus dem Gehalt an reduzierenden Endgruppen der  $DP_n$  (Zahlenmittelwert) berechnet werden.

Tabelle 1: Vergleich der verwendeten mikrokristallinen Cellulosen

	saure Gruppen / $\text{mmol kg}^{-1}$	reduzierende Gruppen / $\text{mmol kg}^{-1}$	$DP_n$ (berechnet aus red. Gruppen)	$DP_h$ (berechnet aus Cuen-GVZ)	$DP_h$ (berechnet aus EWNN-GVZ)
<b>Linters nach Hydrolyse</b>	16,8	54,8	112	210	110
<b>Isolierte Fraktion</b>	13,0	73,8	83	198	90

Diese Untersuchungen zeigten, dass die ultraschallbehandelte und anschließend für weitere Reaktionen isolierte Cellulose im Vergleich zu den üblichen „level off  $DP^*$ “-Cellulosen niedrigere DP-Werte besitzt. Bei den mittleren Polymerisationsgraden, berechnet aus Grenzviskositätszahlen in Cuen und in EWNN als Lösungsmittel, trat eine deutliche Differenz auf. Wie in Kapitel 3.1 erwähnt, kann das durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der Cellulose in den verschiedenen Lösungsmitteln vorkommen. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Zahlenmittelwert ( $DP_n$ ) immer niedriger liegt als der Mittelwert ( $DP_\eta$ ), der sich bei Viskositätsmessungen aus der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  ergibt. Daher kann man annehmen, dass  $DP_\eta$  berechnet aus Cuen-GVZ vernünftiger Werte liefert. Wertet man diese Ergebnisse nach Kurat/Tsunashima aus, so ergibt sich Folgendes (Tabelle 2):

Tabelle 2: Auswertung der DP-Werte nach Kurat/Tsunashima

	$DP_n$ (berechnet aus red. Gruppen)	$DP_h$ (berechnet aus Cuen-GVZ)	$DP_n^{0,9}$	$DP_\eta^{0,9}$	$K_\eta/K$	$M_w/M_n$
<b>Linters nach Hydrolyse</b>	112	210	69,9	123,0	1,8	2
<b>Isolierte Fraktion</b>	83	198	53,4	116,7	2,2	2,4

Weiterhin erkennt man, dass die  $DP_n$ -Werte durch die Ultraschallbehandlung geringfügig abnehmen, wobei diese Abnahme bei dem  $DP_n$ -Wert etwas deutlicher ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist, dass die Cellulose direkt nach der Hydrolyse in aggregierter Form vorliegt und ein Teil der reduzierenden Endgruppen im Inneren dieser Aggregate versteckt, d.h. für das Analysenreagenz nicht zugänglich bleibt.

Diese geringe Änderung der Menge sauren Gruppen weist darauf hin, dass während der Ultraschallbehandlung keine Oxidation der Cellulose auftrat.

Anhand von mikroskopischen Untersuchungen wurde allerdings die Bildung von Fransen und Defekte an ultraschallbehandelten Cellulosekristalliten ersichtlich (siehe Abbildung 35). Um diese zu beseitigen, wurden einige Versuche durchgeführt, wobei die Kristallite mit Enzymen behandelt wurden. Durch eine milde Hydrolyse mit Enzymen sollten diese Fransen abgebaut und somit saubere Ausgangsmaterialien erhalten werden. Dieser Abbau sollte jedoch durch die relativ milden Reaktionsbedingungen so gering sein, dass die Reaktion nicht entlang der Cellulosekette, sondern lediglich an den Fransen stattfindet.

Für diesen Zweck wurde ein Enzymcocktail, der aus Endo- und Exoglucanasen besteht, eingesetzt. Die Änderung des Polymerisationsgrades und der Anzahl an reduzierenden Endgruppen mit der Enzymbehandlungsdauer wurde untersucht (siehe Abbildung 36). Die Polymerisationsgrade zeigen, dass es durch diese Behandlung nicht zu einem stärkeren statistischen Abbau der Celluloseketten gekommen ist. Gleichzeitig stellte sich aber eine starke Zunahme an reduzierenden Endgruppen heraus, die nur durch unerwünschte Reaktionen entlang der Cellulosekette begründet werden kann.

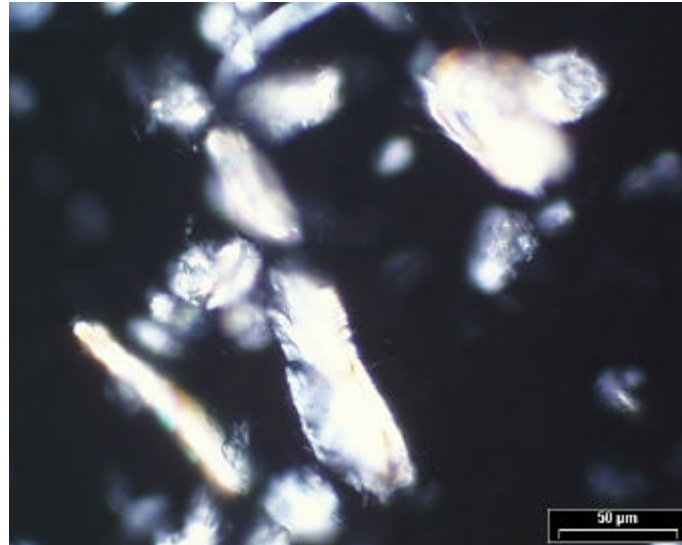


Abbildung 35: Mikroskopische Aufnahme von ultraschallbehandelter Cellulose

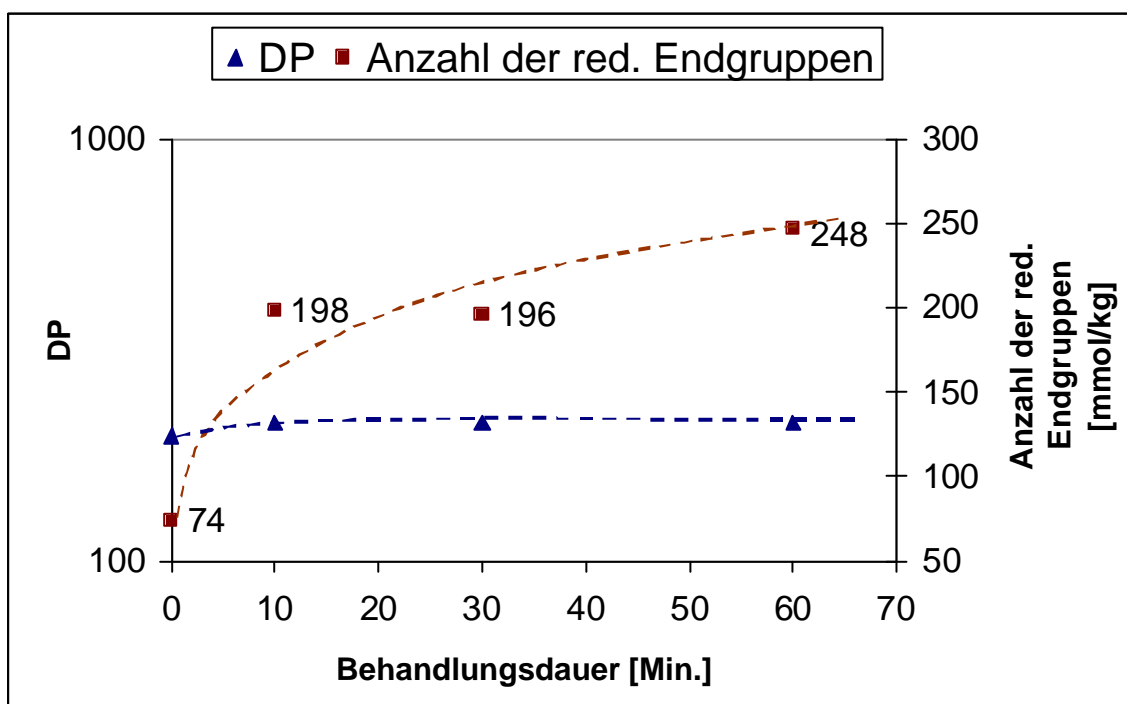


Abbildung 36: Einfluss einer Enzymbehandlung auf den Polymerisationsgrad (Cuen) und auf die Anzahl der reduzierenden Endgruppen der Cellulose

Trotz der erwähnten Fransenbildung wurde diese ultraschallbehandelte und fraktionierte Cellulose als Ausgangsmaterial verwendet.

Ein weiteres mögliches Ausgangsmaterial ist die Bakteriencellulose. Wegen deren hohen Kristallinität sollten daraus besser definierte mikrokristalline Cellulosen isoliert werden können. Es wurden daher auch Versuche mit Bakteriencellulose vorgenommen, die uns dankenswerterweise von Fink, Fraunhoferinstitut für Angewandte Polymere, Golm, zur Verfügung gestellt worden war.

Zur Isolierung der kristallinen Anteile wurde die Bakteriencellulose unter gleichen Reaktionsbedingungen wie die Linters hydrolysiert und anschließend mit Ultraschall behandelt. Sogar nach 40 Minuten Ultraschallbehandlung konnte der sich dabei bildende Schleim nur in Gelstücke zersetzt werden. Nach 30 Minuten Ultraschallbehandlung der „level off DP“-Cellulose lag die Anzahl der reduzierenden Endgruppen nur bei 8,1 mmol/kg. Dieser niedrige Wert zeigt die schlechte Zugänglichkeit der Endgruppen und unterstützt die Aussage, dass es sich hierbei mehr um Gelstücke handelt. Die hohe Kristallinität, bedingt durch die starken inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, verhindert möglicherweise die Isolierung der einzelnen Kristalle. Somit war es nicht möglich, aus der Bakteriencellulose gut definierte mikrokristalline Cellulose erhalten.

## 4 Radikalische Pffropfpolymerisation

Wie im Kapitel 2.5 beschrieben, lassen sich die reduzierenden Endgruppen der Cellulose mit geeigneten Reagenzien umsetzen. Um neuartige, einfach substituierte Cellulosederivate herzustellen, sollten die Reagenzien so ausgewählt werden, dass diese nicht mit den Hydroxylgruppen der Cellulose reagieren. In früheren Arbeiten [1] wurde eine Vielzahl von Varianten zu solchen selektiven Modifizierungen der Cellulose angewendet und es wurde herausgefunden, dass Hydrazine sich hierfür am besten eignen. Setzt man bei solchen Umsetzungen Hydrazine mit einer weiteren funktionellen Gruppe ein, können reaktive Gruppen selektiv an diese Celluloseendgruppen eingeführt werden.

Auf diese Weise war auch die direkte Synthese von Polymeren an den reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulose nach der „grafting from“-Methode möglich. So wurde beispielsweise ein Radikalstarter, Säurehydrazid-Derivat der 4,4'-Azo-bis-(4-cyanovaleriansäure), an die reduzierenden Endgruppen direkt immobilisiert. Es ging hier um einen symmetrischen Radikalstarter, der thermisch unter synchroner Spaltung in Stickstoff und zwei aktive Radikale (siehe Abbildung 37) zerfällt.

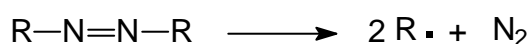


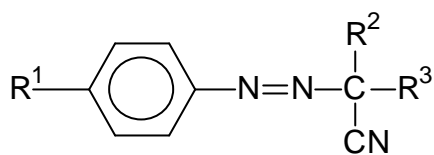
Abbildung 37: Spaltung eines symmetrischen Azoinitiators

Anschließend wurde eine radikalische Polymerisation mit Acrylamid-Monomeren thermisch initiiert, wobei neben kovalent an der Cellulose gebundenes Polymer überwiegend Homopolymere gebildet wurden (siehe Kapitel 2.5.2).

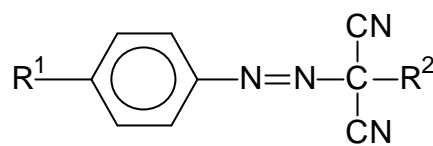
Strukturelle und morphologische Faktoren der Substrate und auch Diffusionsprozesse der im Reaktionsmedium gelösten Monomeren zur modifizierten Oberfläche der Cellulose können eine zusätzliche Ursache dafür sein, dass bevorzugt Homopolymere entstehen.

Wegen dieser Überlegungen sollten unsymmetrische Radikalstarter betrachtet werden, die möglicherweise mehr von der Oberfläche aus, an der sie chemisch gebunden sind, eine Polymerisation starten. Solche Radikalstarter mit der in Abbildung 38 gezeigten

allgemeinen Struktur wurden bereits in der Literatur [64-68] für Oberflächenpolymerisationen untersucht.



(a)



(b)

R<sup>1</sup>: H, CH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub>

R<sup>1</sup>: H, CH<sub>3</sub>, Br, NO<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, COOH

R<sup>2</sup>: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

R<sup>2</sup>: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

R<sup>3</sup>: CH<sub>3</sub>

Abbildung 38: Allgemeine Struktur einiger unsymmetrischer Azoverbindungen

Die Azodinitrile Typ-(a) in der Abbildung 38 wurden lange Zeit als sehr stabil, d.h. als thermisch kaum zersetzbar angesehen. In einem Patent [69] wurde allerdings über ihre Eignung für die radikalische Polymerisation, trotz ihrer relativen thermischen Stabilität, berichtet.

Auch die Anwendbarkeit der Azodinitrile Typ-(b) als Initiator wurde in anderen Arbeiten [70] untersucht. Mit diesen Strukturen konnten Acrylonitrile erfolgreich polymerisiert werden. Von Kerber et al. [71] wurden die Substituenteneinflüsse auf den thermischen Zerfall und die thermische Stabilität der Azoverbindungen dieses Typs betrachtet. Für diese Messungen wurde die thermische Zersetzung in verdünnten Lösungen untersucht und der dabei abgespaltene Stickstoff volumetrisch bestimmt. Die direkte Messung der Konzentrationsabnahme der Ausgangsverbindungen war wegen Störungen durch Nebenreaktionen am wenigsten verlässlich und wurde deshalb nicht durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass die betrachteten Azodinitrile umso stabiler sind, je negativer die Substituenten am Aromaten (R<sup>1</sup>) sind. Bei diesen Verbindungen entsprachen die tatsächlich gemessenen Stickstoffvolumina bei vollständiger Zersetzung nicht den stöchiometrischen Mengen, sondern lagen wesentlich niedriger. Als Ursache dafür wurde eine asynchrone (siehe Abbildung 39) Spaltung dieser Azodinitrile genannt, wobei zwei Radikale, R<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N· und ·C(CN)<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, entstehen.



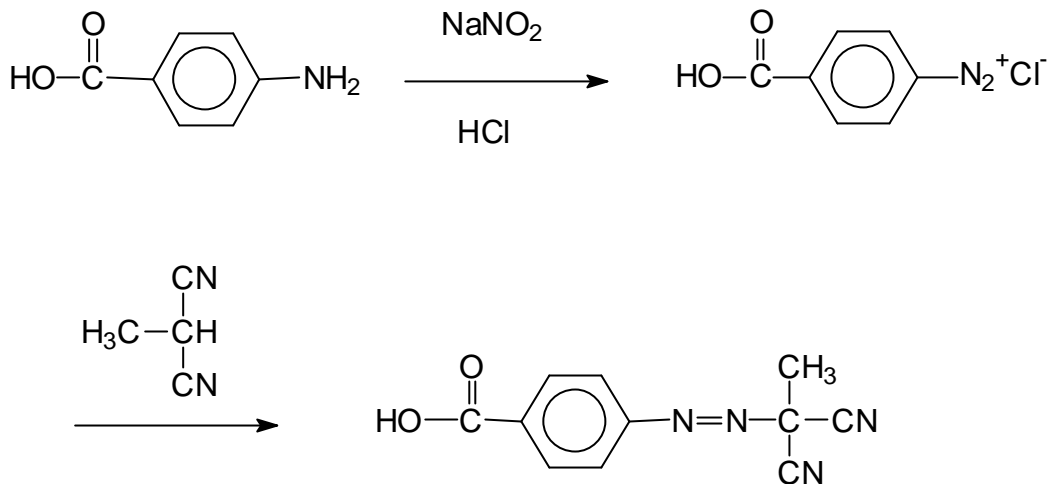


Abbildung 40: Synthese zur Herstellung des Radikalstarters *p*-Carboxyphenylazomethylmalonodinitril

Für die Synthese sollte das Edukt 4-Aminobenzoesäure zuerst diazotiert und anschließend mit Methylmalonodinitril gekoppelt werden. Da Methylmalonodinitril kommerziell nicht erhältlich ist, musste es vorher durch die folgende Reaktion hergestellt werden, siehe Abbildung 41.

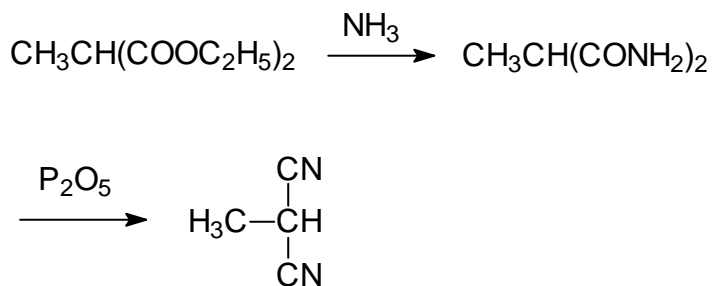


Abbildung 41: Synthese des Methylmalonodinitrils

Der so synthetisierte Azoinitiator konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen und durch Elementaranalyse nachgewiesen und charakterisiert werden (siehe Tabelle 3). Bei dem IR-Spektrum zeigte sich die CN-Valenzschwingung und das entsprechende Azo-Schwingungsband deutlich. Bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  konnte man auch die typische Valenzschwingung der aromatischen Carbonsäure ( $-\text{C}=\text{O}$ -Valenz) erkennen.

Tabelle 3: Auswertung des IR-Spektrums

charakteristische IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1581 $\text{cm}^{-1}$ -N=N (Valenz)
2260 $\text{cm}^{-1}$ -C=N (Valenz)
1695 $\text{cm}^{-1}$ -C=O (Valenz)
1602,1501,1442 $\text{cm}^{-1}$ (Ringschwingungen)
837 $\text{cm}^{-1}$ (p-substituierter Aromat)

Tabelle 4: Auswertung der Elementaranalyse

Elementaranalyse	
berechnet [%]	gefunden [%]
C: 57,9	C: 57,8
H: 3,4	H: 3,5
N: 24,6	N: 24,7

Um die Aktivität dieses Radikalstarters zu überprüfen, wurde ein DSC-Experiment bei einer Aufheizrate von 10 K/min durchgeführt, um zumindest einen Nachweis für das Vorhandensein der thermolabilen Azogruppierung zu erhalten. Wie in der Abbildung 42 dargestellt, zeigte sich bei der Probe ein stark exothermer Peak im Bereich zwischen 162 und 165 °C, der aus der Zersetzungsenthalpie resultierte.

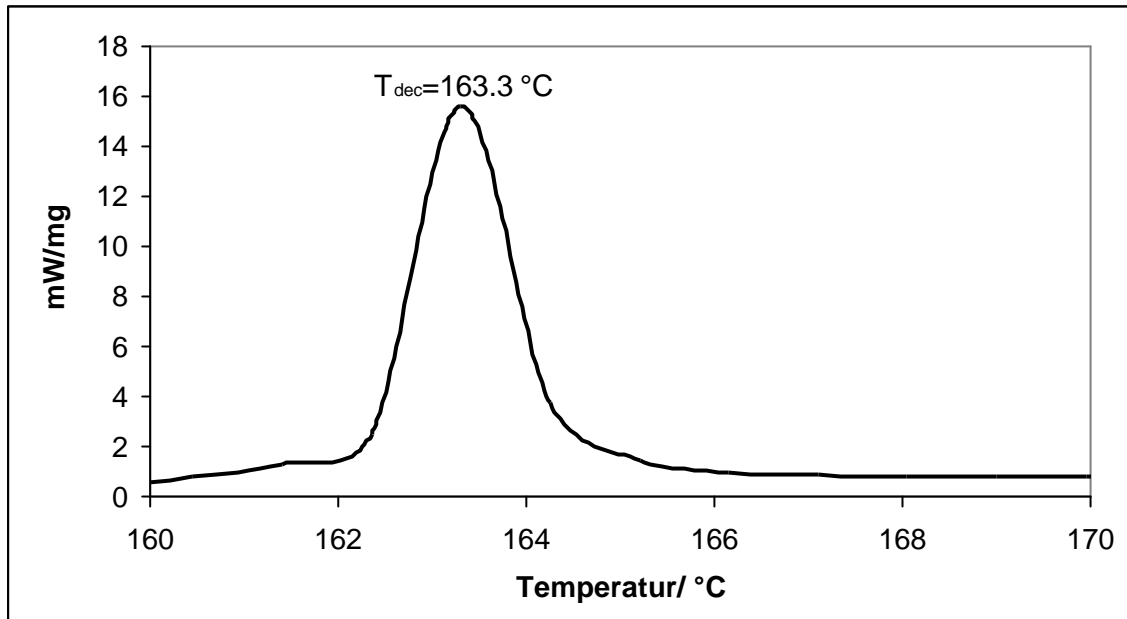
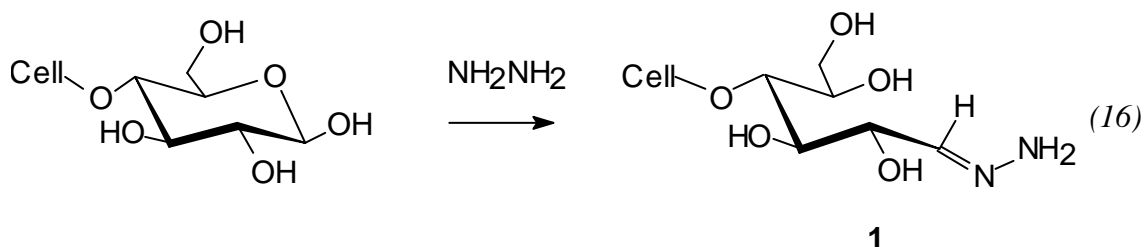


Abbildung 42: DSC-Kurve des synthetisierten Azoinitiators

## 4.2 Kopplung des Radikalstarters an die Cellulose

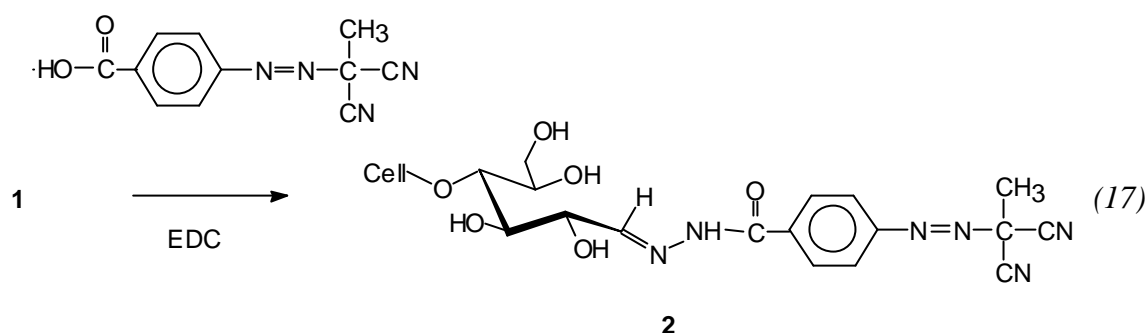
Die direkte nukleophile Substitution der Carboxyl-Gruppe an den Azoinitiator durch Hydrazin war hierbei nicht möglich, da diese Umsetzung höhere Temperaturen benötigt. Eine Arylazoverbindung aus einer Ausgangssubstanz mit Hydrazino- oder Aminofunktionalität von der Ausgangssubstanz her war auch nach den Reaktionsschritten in Abbildung 40 nicht zu synthetisieren, da die Diazotierung von beiden Seiten des Aromats stattfinden könnte.

Aus diesen Gründen wurden die reduzierenden Endgruppen der Cellulose zuerst mit Hydrazinen umgesetzt (16).



Anschließend wurde der Initiator über seine Carboxylfunktion an die endständige Aminogruppe als Amid gekoppelt. Die Bildung der Säureamide erfolgte, indem die Carboxylkohlenstoffe des Radikalstarters in situ mit wasserlöslichen Carbodiimiden

aktiviert wurden (17). Dabei wurde N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) als Aktivierungskomponente verwendet. Diese Aktivierung ist aus anderen Anwendungen bekannt. Zur Verknüpfung von Aminosäuren wurden solche Reaktionen bei der Proteinsynthese angewendet [73]. Auch selektiv oxidierte Oligosaccharide in wässriger Lösung wurden auf diese Weise mit Ethylendiamin umgesetzt [74]. Es gelangen Isogai et al. [75] und Gelbrich [1], auch an Cellulose in heterogenen Systemen diese Reaktionen durchzuführen. Der Reaktionsmechanismus wird in Kapitel 5 ausführlicher beschrieben.



Um den Umsatz zu bestimmen, wurden für alle Cellulosen jeweils Referenzversuche durchgeführt, wobei die Substrate ohne Zugabe der Reagenzien zugesetzt wurden. Anschließend wurden die reduzierenden Endgruppen nach der Formazan-Methode analysiert (siehe Kapitel 3), um den möglichen Einfluss der Reaktionsbedingungen auf deren Anzahl zu berücksichtigen.

Nach der sorgfältigen Abtrennung der nicht umgesetzten Edukte wurde der Stickstoffgehalt nach der Kjeldahl-Methode bestimmt [76]. Diese Methode ist besonders zur Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen mit niedrigem Stickstoffgehalt und hohem Kohlenstoffgehalt geeignet und lieferte hier auch gut reproduzierbare Ergebnisse. Um den Gehalt an umgesetztem Reagenz zu berechnen, wurden die Blindwerte aus Referenzversuchen vom Gesamtstickstoffgehalt der Probe abgezogen und durch die Anzahl der Stickstoffatome der jeweiligen Atome geteilt.

Nach den Kjeldahl-Messungen konnten 71,9 mmol/kg Hydrazingruppen ( $n_N$ ) an die 73,8 mmol/kg reduzierenden Endgruppen ( $n_{0, \text{red}}$ ) der Cellulose gebunden werden. Der Umsatz in Prozent konnte nach Gleichung (18) als 97,4 % berechnet werden. Dieser hohe Umsatz zeigt, wie gut die Hydrazine an die reduzierenden Endgruppen der

Cellulose eingeführt werden können. In der Literatur wurde sogar ein solcher Ansatz zur quantitativen Bestimmung der Anzahl von reduzierenden Endgruppen angewendet [77].

(18)

$$U_N = (n_N / n_{0, \text{red}}) \cdot 100 \%$$

Nach der Kopplung dieser modifizierten Cellulosen mit dem Radikalstarter wurde ein Produkt mit 31,4 mmol/kg an die Cellulose gebundenem Radikalstarter erhalten, das anschließend mit Acrylamid polymerisiert werden konnte (Cell-RS). Der Umsatz nach dieser Reaktion war nach Gleichung (18) 43,7 %.

### 4.3 Radikalische Pfpolymerisation mit Acrylamid

Die Polymerisation erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen, nach denen auch die mit einem symmetrischen Radikalstarter gekoppelte Cellulose mit Acrylamid polymerisiert wurde [1]. Wegen der höheren Zersetzungstemperatur des Arylazoinitiators wurde die Polymerisation bei 70 °C durchgeführt.

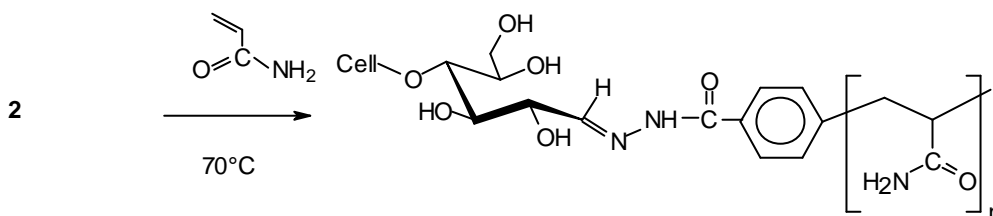


Abbildung 43: Polymerisation von Cell-RS mit Acrylamid

Da Polyacrylamid (PAM) ein wasserlösliches Polymer darstellt, wurde es zur Pfpfung an die Cellulose ausgewählt. Ein wichtiges Auswahlkriterium war auch, dass die nicht gebundenen Homopolymere nicht über Dispersionskräfte, Ionenbindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen unspezifisch an die Celluloseoberflächen adsorbieren durften. Als weiteres können die Amingruppen durch Einsatz bestimmter Fluoreszenzmarkierer sichtbar gemacht werden, woraus zusätzliche qualitative Aussagen gemacht werden können.

Die Reaktionszeit betrug insgesamt 48 Stunden. Wie auch in der Literatur beschrieben, wurde eine ignorierbare Menge an Homopolymeren gebildet. Diese konnten möglicherweise auch durch Transferreaktionen der wachsenden Ketten oder durch thermisch initiierte Polymerisation der Monomeren ohne Initiator in der Lösung entstanden sein. Um solche Homopolymere zu entfernen, wurden die Celluloseprodukte mit Wasser extrahiert.

Die gereinigten Cellulosepfropfprodukte wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Auf diese Weise konnte nachgewiesen werden, dass die Cellulose erfolgreich mit Polyacrylamid gepfropft wurde (siehe Abbildung 44). Das Spektrum des gepfropften Produkts Cell-RS-PAM unterscheidet sich deutlich von der modifizierten Cellulose vor der Polymerisation, in dem Säureamidbanden deutlich zu erkennen sind. Diese Banden kann man nur durch gebundenes Polyacrylamid erklären, wie aus dem zum Vergleich dargestellten IR-Spektrum der ausgefällten Homopolymeren hervorgeht.

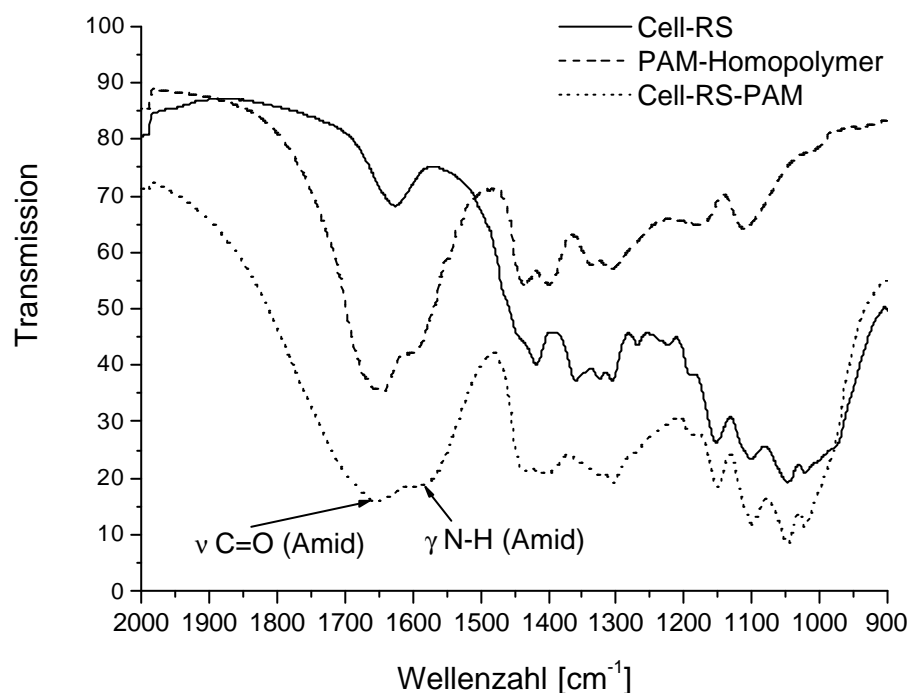


Abbildung 44: IR-Spektren der mit *p*-Carboxyphenylazomethylmalonodinitril modifizierten mikrokristallinen Cellulose vor und nach der Polymerisation mit Acrylamid und von homopolymerem Polyacrylamid

Für eine quantitative Auswertung der Gewichtsanteile des an der Cellulose gebundenen Polacrylamids war die Kjeldahl-Methode nicht geeignet, da der spezifische Stickstoffgehalt dieser Proben verhältnismäßig hoch ist. Deshalb wurde der Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse bestimmt. In der Abbildung 45 wird der Gewichtsanteil des an die Cellulose gebundenen Stickstoffs durch Bildung von Polyacrylamid als Funktion der Polymerisationszeit dargestellt. Bis 28 Stunden Reaktionszeit sieht man eine sehr langsame Zunahme an Stickstoff, wobei ab dieser Zeit die Kurve einen starken Anstieg zeigt. Dieses Verhalten könnte auf die hohe Zersetzungstemperatur des Radikalstarters zurückzuführen sein.

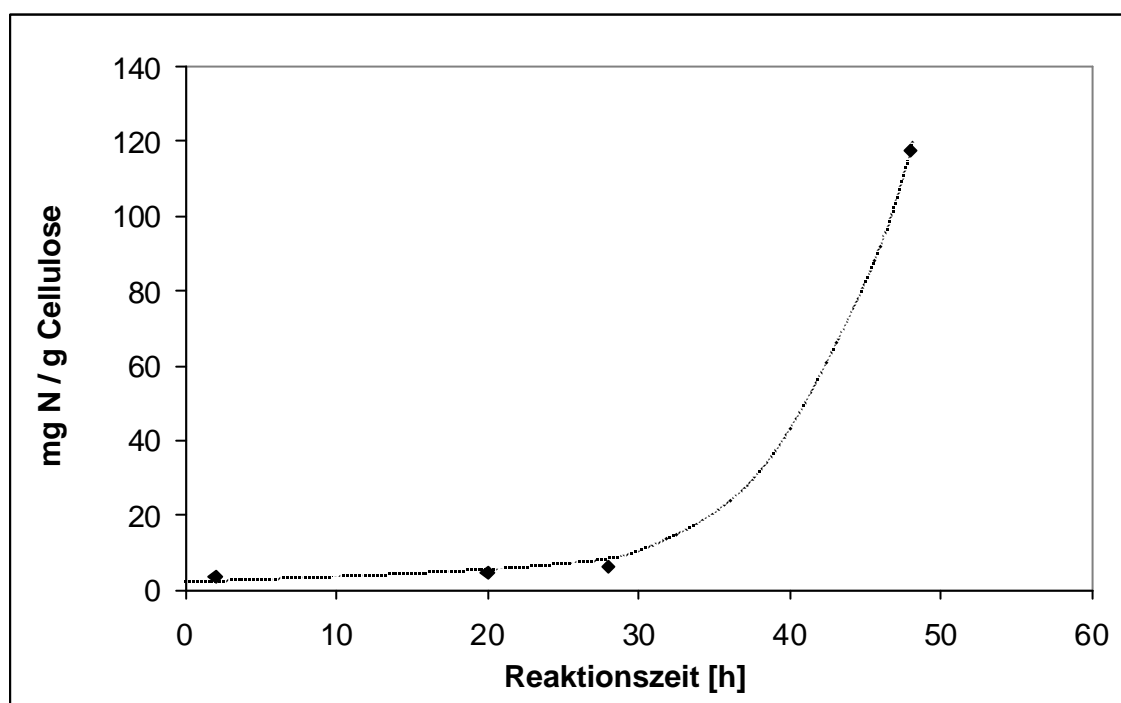
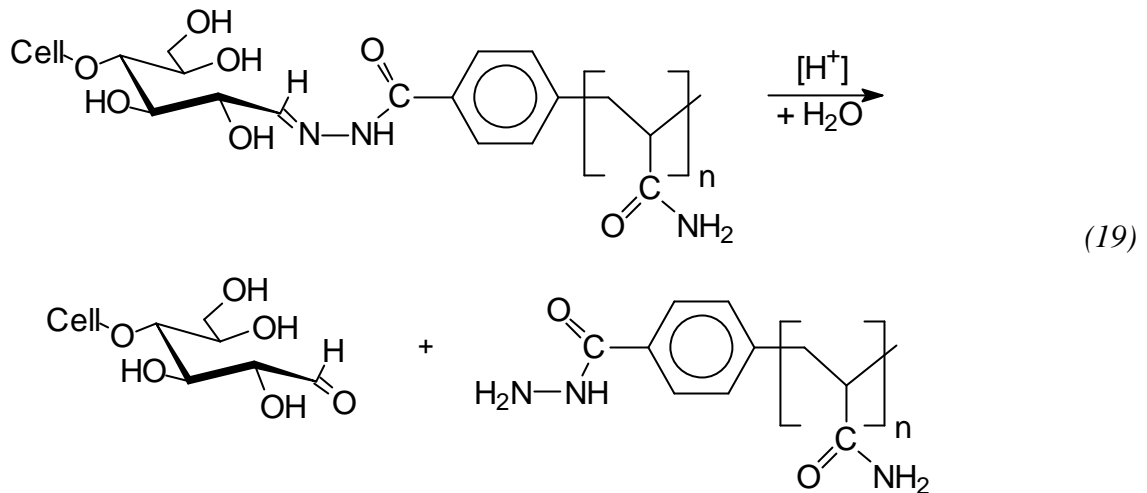


Abbildung 45: Stickstoffgehalt der gepfropften Cellulose als Funktion der Polymerisationszeit

Als weiteres wurde nach 48 Stunden Polymerisationszeit die Molmasse der gebundenen Polymere bestimmt, um Informationen über Kettenlänge und Anzahl deren zu erhalten. Für diese Messungen mussten zuerst die gebundenen Polymere aus der Cellulose abgespalten werden. Dies erfolgte durch Hydrolyse der säurelabilen Hydrazonbindungen zwischen den reduzierenden Endgruppen der Cellulose und den Hydrazidgruppen, die in der Gleichung (19) gezeigt ist.



Das aus GPC-Messungen resultierende Elugramm wurde nach Kalibrierung der GPC mit Pullulan Standards in die jeweilige Molmassenverteilung umgerechnet (siehe Abbildung 46).

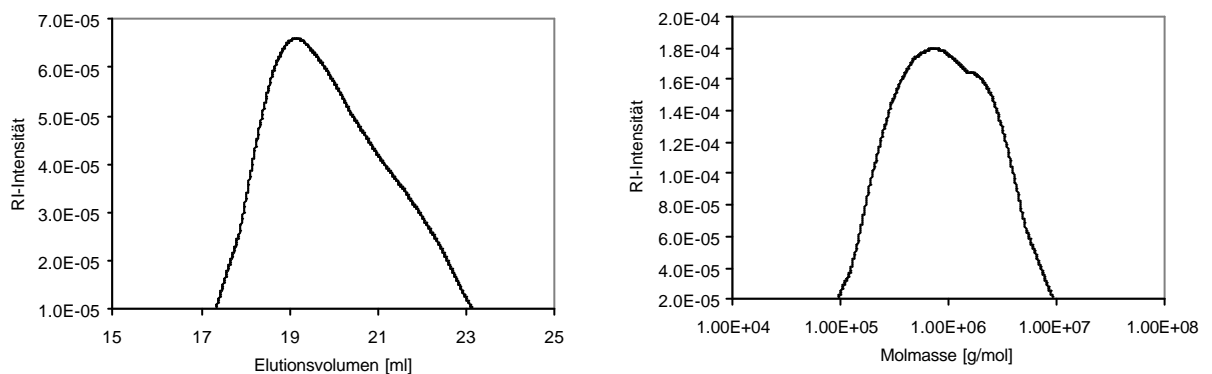


Abbildung 46: Elugramm und Molmassenverteilung des aus dem Celluloseprodukt (Cell-RS-PAM) abgespaltenen Polyacrylamids

Man erkennt aus der Abbildung 46 eine breite Molmassenverteilung von  $10^5$ - bis  $10^7$  g/mol der an die Cellulose gebundenen Polymere. Die Homopolymere zeigen dagegen eine noch breitere Verteilung, wobei auch Moleküle mit relativ kleineren Molekulargewichten entstehen (siehe Abbildung 47).

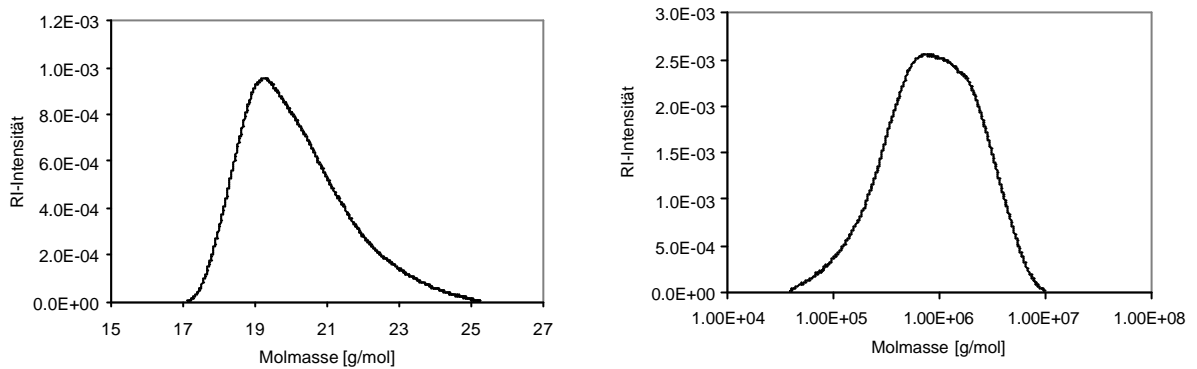


Abbildung 47: *Eluogramm und Molmassenverteilung des homopolymeren Polyacrylamids*

Es wurde in der Literatur [38] davon berichtet, dass bei solchen radikalischen Pfropfpolymerisationen die auf die Oberfläche gebundenen Polymere eine sterische Hinderung verursachen. Besonders bei hoher Belegungsichte der gebundenen Polymere nimmt die Zugänglichkeit der Monomere auf die Oberfläche wegen lokaler Viskositätserhöhung ab und verursacht eine niedrigere Anzahl an gepfropften Polymeren (Abbildung 48). Aus diesem Grund sollte auch das Wachsen der größeren Moleküle noch wahrscheinlicher sein als die aktivierten Radikalzentren oder kleineren Moleküle, die sich im Inneren befinden. Durch Pfropfung mit symmetrischen Radikalstartern [35-37] hat man wegen diesem Effekt im Vergleich zu Homopolymeren viel niedrigere Molekulargewichte erhalten, wobei es hierbei möglicherweise wegen der höheren Aktivität des aromatischen Bruchstücks nicht der Fall war.

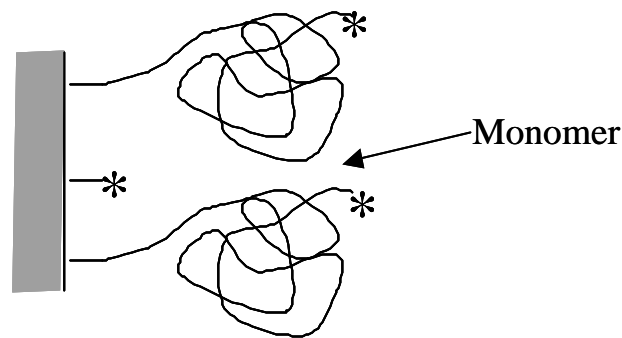


Abbildung 48: Schematische Darstellung der sterischen Hinderung durch gefropfte Polymere auf eine nachfolgende Kopplung der Monomere an die modifizierte (Radikalstarter) Oberfläche

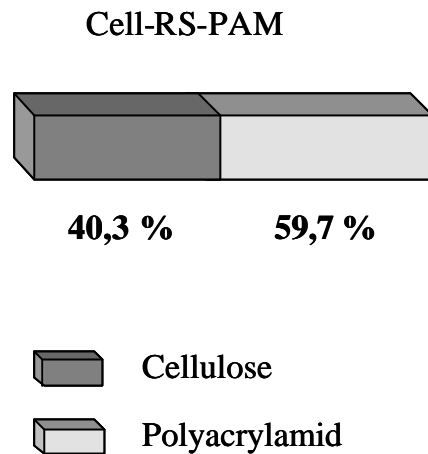
Die aus den GPC-Messungen resultierenden charakteristischen Daten der PAM-Homopolymere und an die Cellulose gebundenen Polymere nach der Abspaltung sind in der Tabelle 5 dargestellt. Man erkennt eine hohe Polydispersität von 2,59, wobei diese bei den Homopolymeren etwas höher ist.

Tabelle 5: Charakteristische Molekulargewichtsdaten nach GPC-Messungen

	Gebundenes PAM	PAM-Homopolymer
$M_n$ [g/mol]	553310	506770
$M_w$ [g/mol]	1431600	1347800
$M_w / M_n$	2,59	2,66

Als weiteres konnte man aus den mittleren Molekulargewichten ( $M_n$ ) den molaren Anteil der Pfropfpolymeren berechnen. Daraus ergab sich ein Wert von 1,1 mmol PAM-Moleküle pro Kilogramm Cellulose. Das bedeutet, in 28,9 mol Cellulose befand sich 1 mol gefropftes PAM-Molekül.

Wenn man den Gewichtsanteil an gefropften Polymeren betrachtet, erkennt man aufgrund des hohen Molekulargewichts des Polyacrylamids relativ hohe Werte (siehe Abbildung 49).



*Abbildung 49: Prozentualer Gewichtsanteil an Polyacrylamid in den Celluloseblock-copolymeren*

Die spontane Polymerisation und die hohe Aktivität des Radikalstarters könnte ein solches Verhalten verursachen, wobei gebildete relativ hochmolekulare Polymere weitere mögliche Polymerisationsstellen abdecken (in der Abbildung 48 dargestellte sterische Hinderung). Dadurch konnte möglicherweise nur eine geringe Anzahl an Polymerketten gepfropft werden, die hohe Molekulargewichte haben.

#### **4.4 Mikroskopische Untersuchungen an Pffropfprodukten**

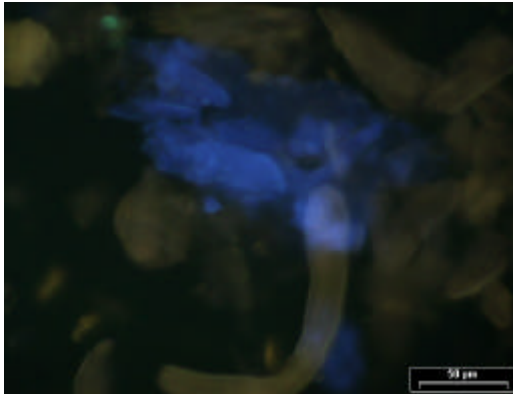
Weiterhin wurden an den Cellulosepfropfprodukten mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Da man die gepfropften Polymere unter dem Lichtmikroskop nicht direkt sehen kann, wurden Methoden zur Markierung des Polyacrylamids bewertet.

In der Literatur wurden die primären Amine der Proteine erfolgreich markiert und sogar die Konzentration dieser Gruppen auf diese Weise analytisch bestimmt [78]. Durch den Einsatz des Reagenzes 4-Phenylspiro[furan-2(3H),1'-phthalan]-3,3'-dione (Fluorescamine) erhielt man Fluorophore, wobei die resultierende Fluoreszenz proportional zur Konzentration der primären Amine war.

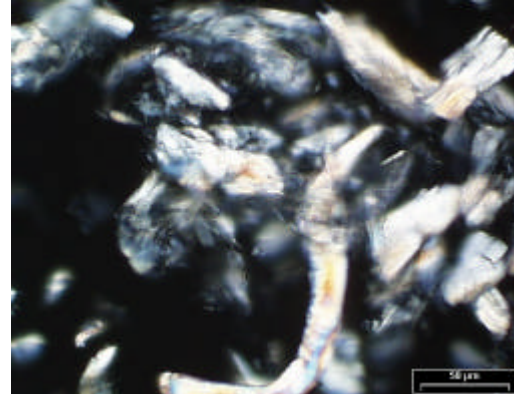
In den Arbeiten von Tanaka et al. [79] konnten durch Einsatz von 5-Dimethylaminonaphthalin-1-Sulfochlorid (Dansylchlorid) Polyacrylamide markiert werden. Auf diese Weise konnte während der Papierherstellung die Flockenbildung und Adsorption der Polyacrylamide auf die Celluloseoberflächen untersucht werden.

---

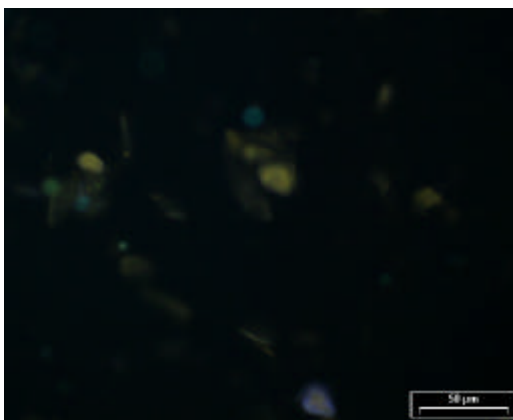
Um an die reduzierenden Endgruppen der Cellulose eingeführte Polyacrylamide sichtbar zu machen, wurde hierbei auch Dansylchlorid zur Fluoreszenzmarkierung eingesetzt. Auch die milden Reaktionsbedingungen wie z.B. Temperatur (Raumtemperatur) und kurze Reaktionszeit waren der Grund für diese Auswahl. Um zu überprüfen, ob die Cellulose sich auch markieren lässt, wurden Referenzversuche mit ungepfropfter Cellulose unter gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Anschließend wurden diese Proben unter UV-Licht mikroskopisch untersucht. Diese Aufnahmen sind in der Abbildung 50 dargestellt. Auf dem ersten Bild **(1)** (Cell-RS-PAM) unter UV-Licht kann man aus der blauen Färbung sehr gut erkennen, dass das Polyacrylamid selektiv an den Stirnflächen der mikrokristallinen Cellulose gepfropft ist. Zum Vergleich ist die gleiche Aufnahme unter polarisiertem Licht **(2)** gezeigt, um die Cellulose und Polyacrylamid unterscheiden zu können. Nach Zusatz des Dansylchlorids zur ungepfropften Cellulose **(3)** kann man keine Färbung erkennen, wobei sich reines Polyacrylamid markieren lässt **(4)**.



(1) Cell-RS-PAM (UV-Licht)



(2) Cell-RS-PAM (polarisiertem Licht)



(3) Referenz-Cellulose (UV-Licht)

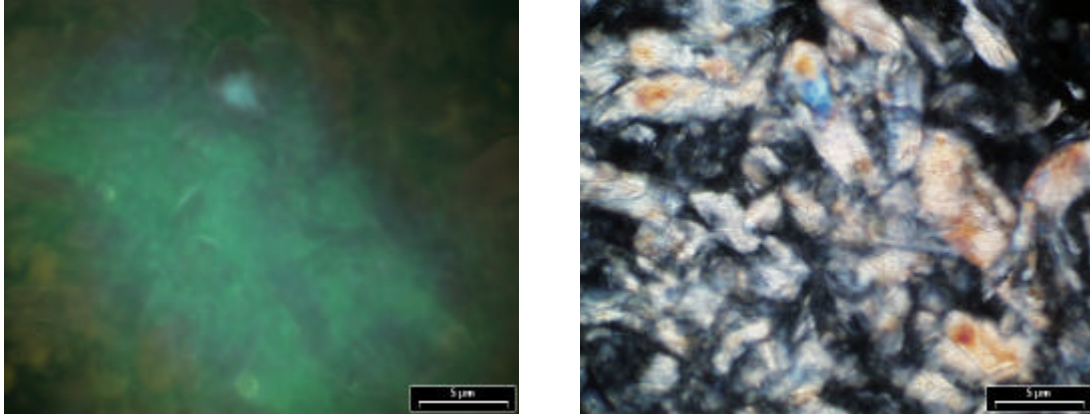


(4) Polyacrylamid (UV-Licht)

*Abbildung 50: Mikroskopische Aufnahmen der gepfropften und ungepfropften Cellulose und Polyacrylamid nach Dansylchlorid-Färbung*

Nach der selektiven radikalischen Pfropfpolymerisation der mikrokristallinen Cellulose konnten keine übermolekularen Strukturen erhalten werden. Der Grund dafür könnte der geringe Solvatationsunterschied zwischen Cellulose und gepfropftem Polyacrylamid darstellen, da beide hydrophile Eigenschaften besitzen. Die breite Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 46) kann auch für die Bildung solcher Strukturen als nachteilig gesehen werden. Außerdem muss beachtet werden, dass nur ein verhältnismäßig kleiner Bereich an den Oberflächen der Substrate für die Bildung der Polymere zur Verfügung stand. Aufgrund der nah aneinander liegenden reaktiven Stellen an den Oberflächen könnte es zu einer sterischen Hinderung der Zugänglichkeit von Monomeren kommen, was zu größeren Molekulargewichten führen würde. Dadurch ist auch eine Vernetzung der Teilchen untereinander denkbar, die eine Strukturbildung verhindern können.

Tatsächlich wurden neben den einzelnen gefropften Produkten auch Klumpen beobachtet, die auch durch Fluoreszenzmarkierung bestätigt werden konnten (siehe Abbildung 51).



*Abbildung 51: Darstellung der Vernetzung der gefropften Polyacrylamide durch Dansylchlorid-Färbung*

## 5 Pfropfung nach der „grafting to“-Methode

Aufgrund der in Kapitel 4.4 erwähnten Nachteile der radikalischen Pfropfpolymerisation wurde die „grafting to“-Methode zur Pfropfung von Polymeren an die reduzierenden Endgruppen der Cellulose angewendet.

In den früheren Arbeiten [1] waren Polyethylenglycole wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit und geringen Adsorptionsneigung zur Cellulose für Pfropfreaktionen eingesetzt worden. Doch auf diese Weise gelang es nicht, übermolekulare Strukturen zu bilden, da die Cellulosemikrokristallite nicht gut definiert waren. Ein anderer Grund dafür war auch der geringe Polaritätsunterschied zwischen Cellulose und Polyethylenglycol.

In dieser Arbeit sollten daher solche Pfropfreaktionen mit einer besser definierten mikrokristallinen Cellulose (Kapitel 3) unter Einsatz von hydrophoben Polymeren durchgeführt werden.

In der Literatur [80] wurden auf Oberflächen von Russteilchen mit funktionellen Gruppen wie Carboxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen hydrophobe Prepolymere nach der „grafting to“-Methode gepfropft. Die eingesetzten Polymere hierbei waren Polydimethylsiloxane mit reaktiven Endgruppen.

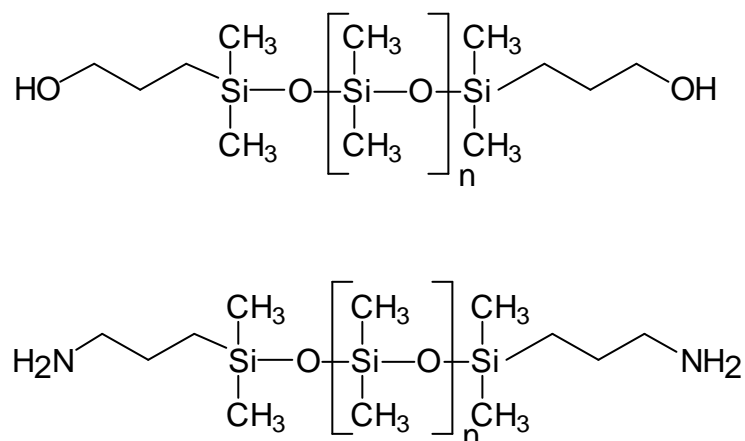


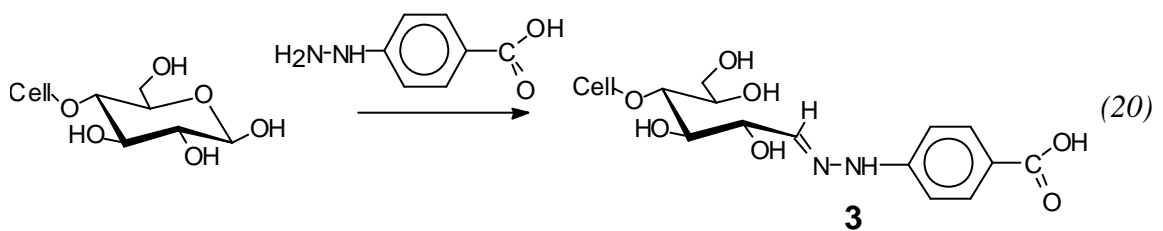
Abbildung 52: Chemische Struktur der hydroxyl- und aminoterminierten Polydimethylsiloxane

Die in der Abbildung 52 dargestellten Strukturen wurden durch direkte Kondensation mit Hilfe von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid auf den Russoberflächen fixiert. Man hatte

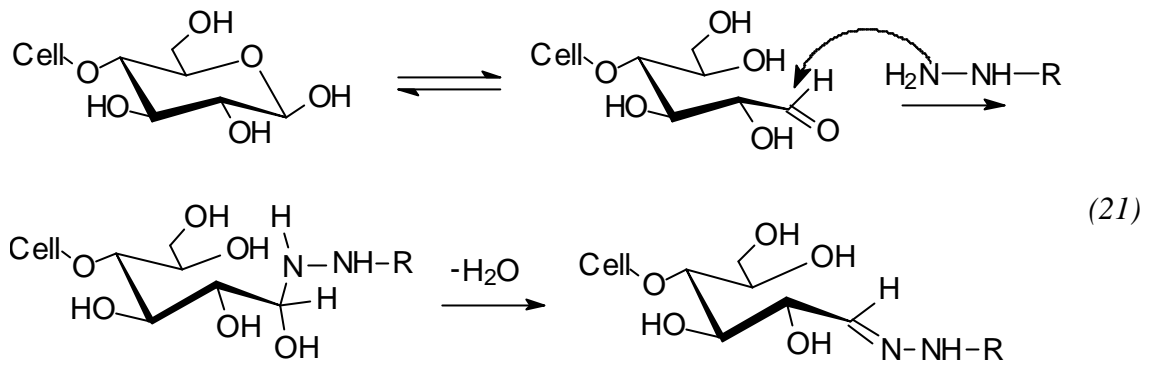
dabei den höchsten Pfropfgehalt (42,1 % Gew.) mit einem aminoterminierten Polydimethylsiloxan erreicht.

## 5.1 Selektive Modifikation der Endruppen der Cellulose

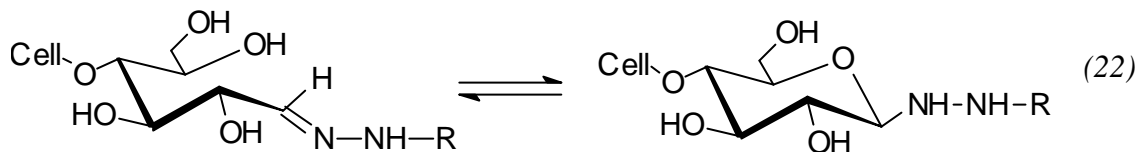
Um die obigen Prepolymere an die mikrokristalline Cellulose zu koppeln, mussten zuerst die reduzierenden Endgruppen selektiv modifiziert werden. Solche Reaktionen an mikrokristalliner Cellulose wurden schon untersucht [1, 54] und es wurde festgestellt, dass die reduzierenden Endgruppen sich mit Hydrazinen sehr gut umsetzen lassen. Auf diese Weise wurden carboxylterminierte Cellulosen hergestellt (siehe Kapitel 2.5), wobei man den höchsten Umsatz mit 4-Hydrazinbenzoesäure erhielt. Daher wurden in dieser Arbeit zunächst unter Verwendung der angegebenen Reaktionsbedingungen die reduzierenden Endgruppen der nach Kapitel 3 hergestellten mikrokristallinen Cellulosen mit 4-Hydrazinbenzoesäure (HBS) umgesetzt. Diese Reaktion ist in der Gleichung (20) dargestellt.



Es geht hierbei um Additions-Eliminations-Reaktionen, bei denen tetraedrische Zwischenstufen auftreten [81, 82]. Zunächst wird nach dem Einsatz von Hydrazinen durch nukleophile Addition ein Halbaminal gebildet. Durch anschließende Abspaltung des Wassers über  $\beta$ -Eliminierung kommt man zur Bildung eines Imins nach Gleichung (21).



Es ist auch anzunehmen, dass das offenkettige Imin zu einem Glycosilamin (N-Glycosid) cyclisieren kann.



Diese Reaktion wurde in Boratpuffer (pH9) durchgeführt, wobei die Borsäure im Vergleich zur Durchführung dieser Reaktion in schwach sauren Lösungen zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung beiträgt [83]. Das mit Carboxylgruppen funktionalisierte Produkt (Cell-HBS) wurde mit einer Calciumacetatlösung gewaschen, um das nicht umgesetzte Reagenz aus der Probe herauszulösen.

### 5.1.1 Umsatzbestimmung der Funktionalisierungsreaktion

Um den Umsatz dieser Reaktion zu bestimmen, wurde für die mikrokristalline Cellulose ein Referenzversuch (Ref-Cell-HBS) durchgeführt, bei dem die Cellulose ohne Zugabe von 4-Hydrazinobenzoesäure unter gleichen Reaktionsbedingungen behandelt worden war. Durch Bestimmung der Anzahl der reduzierenden Endgruppen dieser Referenzprobe konnte der Einfluss der Reaktionsbedingungen ermittelt und berücksichtigt werden.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der in Kapitel 4.2 erwähnten Kjeldahl-Methode für das Produkt und für die Referenz-Probe durchgeführt. Die Differenz der beiden Ergebnisse entspricht dem Gehalt an umgesetzten Stickstoff ( $n_N$ ). Dieser wird in mmol N pro/kg

Cellulose (mmol/kg) angegeben. Der Umsatz konnte aus dem Verhältnis dieses Wertes zur Anzahl der reduzierenden Endgruppen der Referenzprobe berechnet werden (siehe Gleichung (18)).

Als weitere quantitative Bestimmung wurde die Zunahme an Carboxylgruppen durch die Endfunktionalisierung untersucht, wobei die Methylenblau-Methode angewendet wurde (vergleiche Kapitel 3). Der Umsatz konnte ebenfalls aus der Differenz zur Referenzprobe nach Gleichung (23) berechnet werden.

$$U_{\text{MB}} = (n_{\text{MB}} / n_{0, \text{red}}) \cdot 100 \% \quad (23)$$

In der Tabelle 6 sind die Analysenergebnisse beider Methoden dargestellt. Durch die Verwendung dieser voneinander unabhängigen Methoden resultieren im Rahmen der Fehlergrenze annähernd vergleichbare Umsätze. Das unterstützt auch die Annahme, dass die durchgeführte Reaktion in der beschriebenen Art und Weise abgelaufen ist.

Tabelle 6: Umsatzbestimmung nach Carboxylfunktionalisierung

	n [mmol/kg]	$n_{0, \text{red}}$	U [%]
Kjeldahl- Methode	40,0	73,4	54,5
Methylenblau- Methode	37,1	73,4	50,5
Arithmetischer Mittelwert	38,6	73,4	52,5

Der mittlere Umsatz nach beiden Methoden beträgt 52,5%, wobei dieser Wert bei den von Gelbrich et al. [1] durchgeführten Untersuchungen mit nur hydrolysiertem Linters einen Wert von 45,3 % hatte. Das könnte mit der besseren Zugänglichkeit der mikrokristallinen Cellulose nach Ultraschallbehandlung begründet werden.

### 5.1.2 IR-Untersuchungen

Zusätzlich wurden für eine qualitative Identifizierung IR-Untersuchungen durchgeführt. Das IR-Spektrum der Referenzprobe und der funktionalisierten Cellulose ist in der Abbildung 53 dargestellt. Dieses Spektrum zeigt Signalunterschiede im Vergleich zur nicht modifizierten Cellulose bei einer Wellenzahl von  $1595\text{ cm}^{-1}$  (Aromatenschwingung) und bei  $1755\text{ cm}^{-1}$  (aromatische Carbonsäure). Weitere charakteristische Banden der Aromaten werden durch die zahlreichen Schwingungssignale der Cellulose überdeckt.

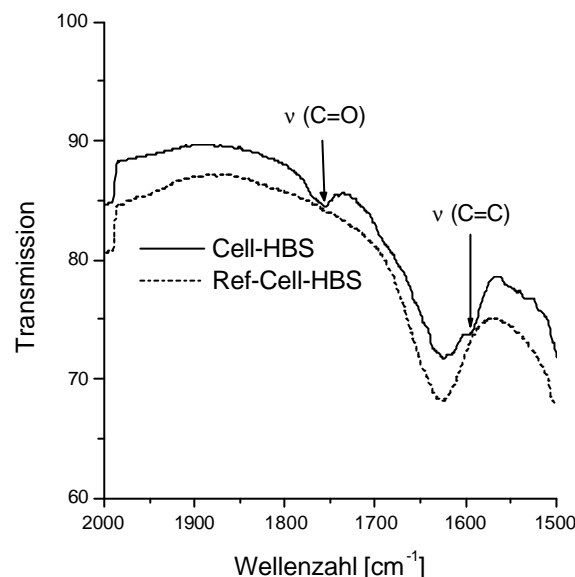
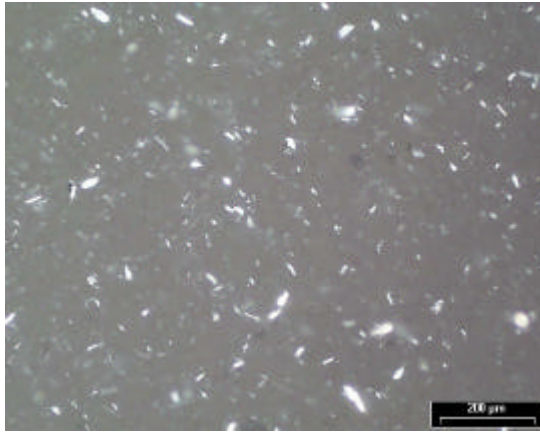


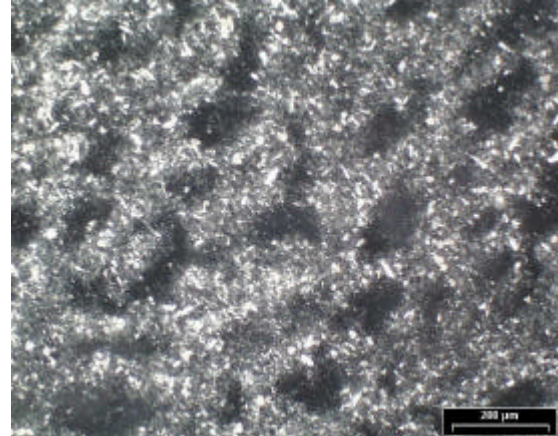
Abbildung 53: IR-Spektren der carboxylfunktionalisierten und der Referenz-Cellulose

### 5.1.3 Optische Eigenschaften

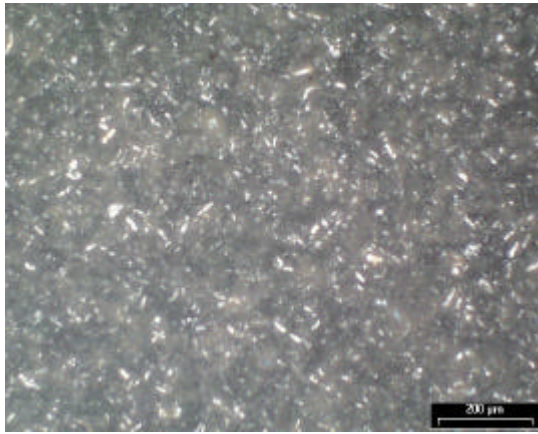
Vor der Pfropfung durch Polydimethylsiloxane sollten die modifizierten Celluloseprodukte optisch untersucht werden, um festzustellen, ob diese schon nach der Modifizierung strukturbildende Eigenschaften zeigen. Nach den Aufnahmen in Abbildung 54 konnte man bei Bild-1 in Wasser keine Strukturbildung erkennen, wobei der getrocknete Film (Bild-2) von dieser Probe durch Bildung ringförmiger Strukturen eine Neigung dazu zeigt.



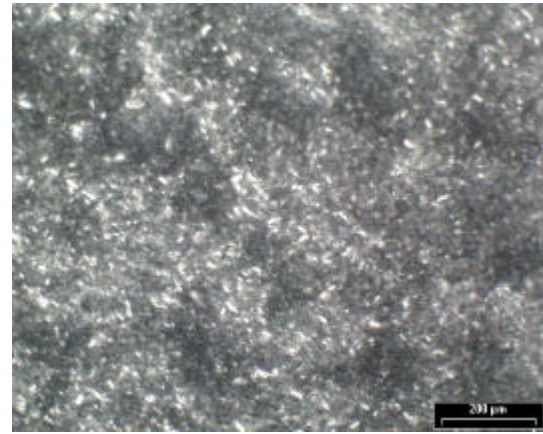
(1) wässrige Suspension,  
nach Modifizierung mit 4-HBS



(2) getrocknete Probe,  
nach Modifizierung mit 4-HBS



(3) wässrige Suspension,  
ohne Modifizierung

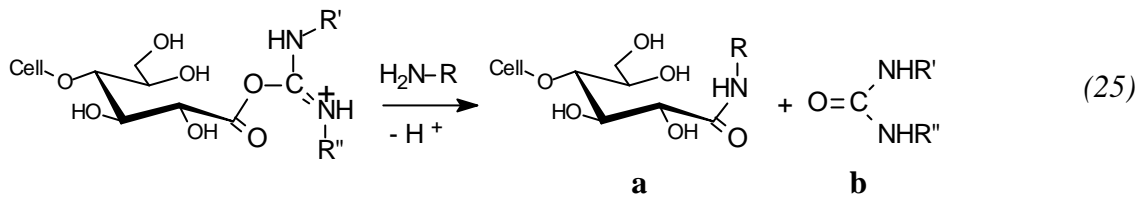


(4) getrocknete Probe,  
ohne Modifizierung

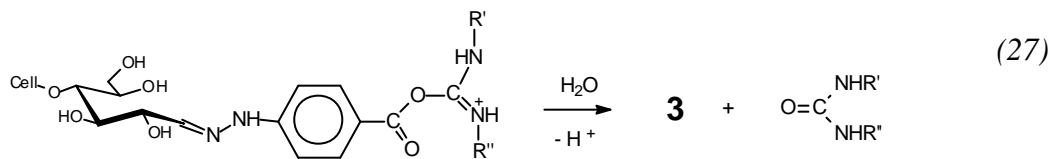
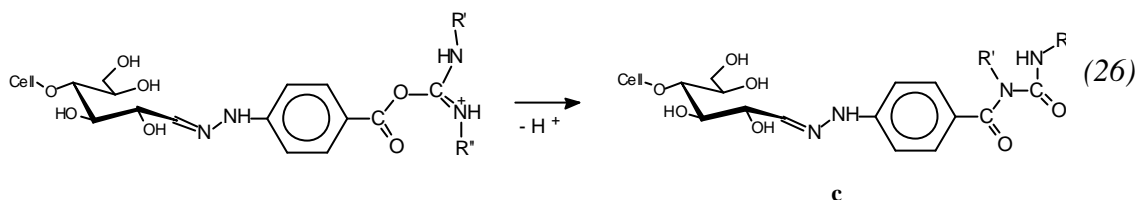
*Abbildung 54: Mikroskopische Aufnahmen der nicht gepfropften Celluloseprodukte*

An den Aufnahmen der gefriergetrockneten Proben in der Abbildung 55 kann ebenfalls keine Strukturbildung der mit 4-HBS modifizierten Cellulose (Bild-2) erkannt werden. Man erkennt aber einen durch die Modifizierung hervorgerufenen Farbunterschied, vergleicht man mit der nicht modifizierten Referenzcellulose in Bild-1.





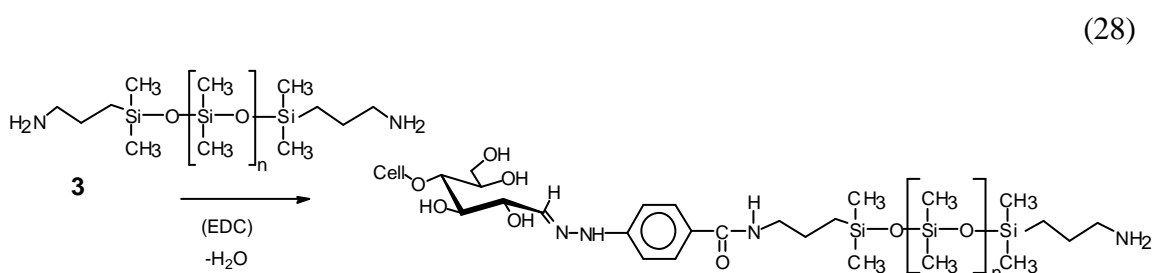
Es treten auch Nebenreaktionen auf, wobei sich die Zwischenstufe nach Gleichung (26) in einen N-Acylharnstoff (c) umlagert. Diese Reaktion kommt vorwiegend nur bei Abwesenheit von starken Nukleophilen vor. Als eine weitere Nebenreaktion kann die Carboxylgruppe zurückgebildet werden. Hierbei kommt es nur zu einem Verbrauch der Aktivierungskomponente ohne weitere Nebenprodukte.



(3 siehe Gleichung (20))

Doch wenn die Reaktion bei pH5 durchgeführt wird, soll die Bildung der Säureamide nach Gleichung (25) aus dem O-Acylisourea bevorzugt in hohen Ausbeuten auftreten [84].

Auf diese Weise wurden die carboxylfunktionalisierten Cellulosemikrokristallite mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Molekulargewichte nach Gleichung (28) gekoppelt.



Hierbei eingesetzte Polydimethylsiloxane hatten mittlere Molekulargewichtswerte von 830 (PDS830), 1600 (PDS1600) und 4380 g mol<sup>-1</sup> (PDS4380).

### 5.2.1 Umsatzbestimmung der Pfpfropreaktionen

Die Umsätze der Kopplungsreaktionen konnten wie bisher aus der Zunahme des Gesamtstickstoffgehalts durch stickstoffhaltige, gepfpfropfte Polydimethylsiloxane und aus der Abnahme an sauren Gruppen aufgrund der Amidbildung bestimmt werden.

Zu allen Reaktionen wurden wieder Referenzversuche durchgeführt, wobei die modifizierten Cellulosen mit den Polymeren unter gleichen Reaktionsbedingungen, allerdings ohne Zugabe von Carbodiimid als Kopplungsreagenz eingesetzt wurden (Ref-Cell-HBS-PDS). Unter diesen Bedingungen war eine Kopplung über Amidbildung nicht möglich. Ausserdem konnte auf diese Weise ausgeschlossen werden, dass die nur adsorptiv an die Cellulose gebundenen Polydimethylsiloxane zu fehlerhaften Analyseergebnissen führten. Den Pfpfropfgehalt konnte man aus der Differenz der Probe und der Referenz berechnen.

Die bei diesen Reaktionen erreichten Pfpfropfausbeuten sind in der Tabelle 7 dargestellt. Hier bedeutet n wiederum den molaren Anteil an gekoppelten Polymeren und U den Umsatz der Pfpfropreaktionen.

*Tabelle 7: Umsatzbestimmung nach Pfpfropreaktionen der carboxylterminierten mikrokristallinen Cellulose mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen unterschiedlicher Molekulargewichte*

Kürzel der Reaktion	Kjeldahl-Methode		Methylenblau-Methode		Mittelwert	
	$n_N$ [mmol/kg]	$U_N$ [%]	$n_{MB}$ [mmol/kg]	$U_{MB}$ [%]	n [mmol/kg]	U [%]
Cell-HBS-PDS830	31,4	64,1	29,6	60,4	30,5	62,3
Cell-HBS-PDS1600	23,3	51,8	26,4	58,7	24,9	55,3
Cell-HBS-PDS4380	17,3	50,1	22,0	63,8	33,7	57,0

Die Umsätze wurden auf der Basis der Anzahl an sauren Gruppen der entsprechenden Referenzproben berechnet (siehe Gleichungen (29) und (30)).

$$U_N = (n_N / n_{0,MB}) \cdot 100 \quad (29)$$

$$U_{MB} = (n_{MB} / n_{0,MB}) \cdot 100 \quad (30)$$

Die molaren Anteile an gepfropften Polydimethylsiloxanen sind in der Abbildung 56 graphisch dargestellt. Hier kann man sehr gut erkennen, dass mit zunehmender Kettenlänge der eingeführten Polydimethylsiloxane eine Abnahme der molaren Gesamtmenge resultiert. Mit zunehmender Kettenlänge erhöht sich möglicherweise die Belegungsdichte der gebundenen Polydimethylsiloxane und somit wird die Zugänglichkeit zur Oberfläche sterisch beeinträchtigt. Bei der Cell-HBS-PDS4380 beispielsweise finden sich durchschnittlich 19,7 mmol PDS-Moleküle pro Kilogramm Cellulose. Das bedeutet, in 1,6 mol Cellulose ( $DP_{Cuen}:198$ , Molekulargewicht: 32076 g/mol) befand sich 1 mol gepfropftes PDS-Molekül.

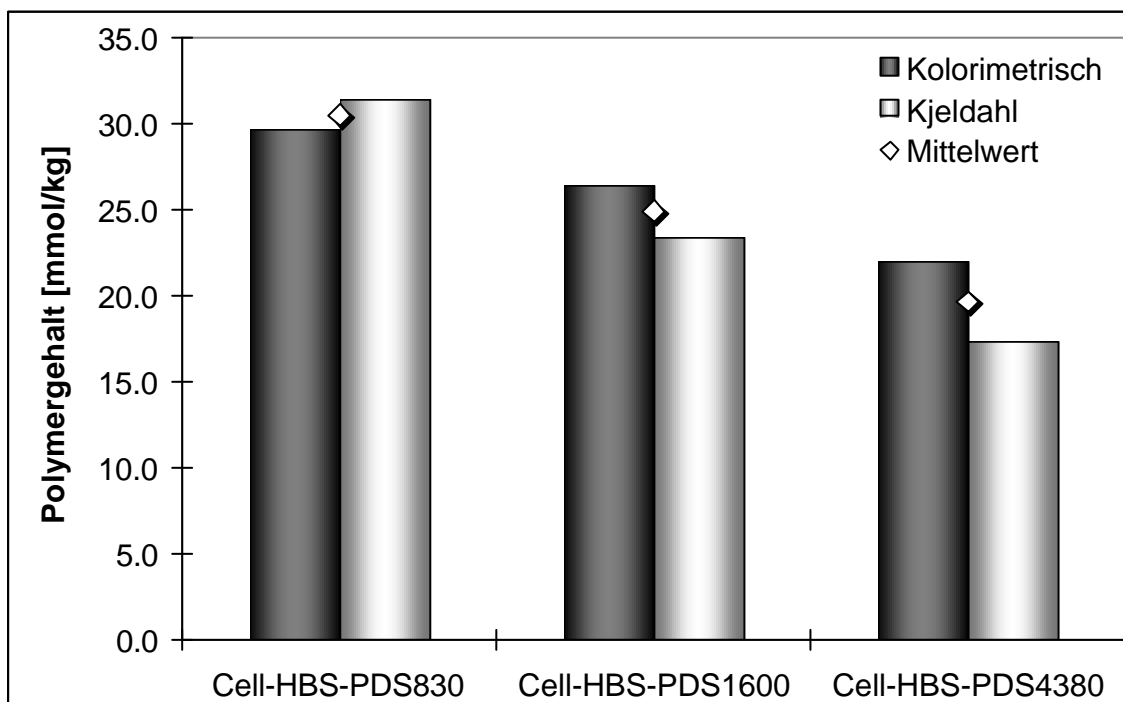


Abbildung 56: Molarer Anteil der auf Cell-HBS gepfropften Polydimethylsiloxane nach Kjeldahl (Stickstoffanalyse) und kolorimetrische Analyse (Methylenblau-Methode)

Die nach beiden Methoden bestimmten Pfropfgehalte korrelieren bei der Kopplung mit relativ niedermolekularem Polydimethylsiloxan (PDS-830) gut, wobei die Differenz mit zunehmendem Molekulargewicht etwas ansteigt.

In der Literatur wurde für solche Pfropfungsreaktionen von einer Doppelsubstitution berichtet [1]. Wenn je ein Molekül entsprechend mit zwei Carboxylgruppen der oxidierten Cellulose reagierte, würde der Stickstoffgehalt nicht im gleichen Maße zunehmen, wie aus der Abnahme an sauren Gruppen zu erwarten wäre. Wegen der guten Wasserlöslichkeit der gepfropften Polymere (Polyethylenglykol) war eine solche Doppelsubstitution, wie in Abbildung 57 gezeigt ist, nach deren Ergebnissen gut vorstellbar.

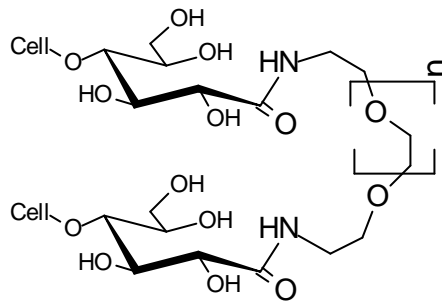


Abbildung 57: Schematische Darstellung einer Doppelsubstitution der endständigen Aminogruppen von Polyethylenglykol bei der Umsetzung mit endoxidierten Cellulosen

So eine Substitution war nach den Ergebnissen in der Tabelle 7 bei der Pfropfung mit Polydimethylsiloxan mit niedrigerem Molekulargewicht nicht der Fall, wobei bei den mit PDS1600 und PDS4380 gepfropften Proben eine höhere Zunahme an Stickstoff resultierte. Aufgrund des größeren ausgeschlossenen Volumens der schon einseitig gepfropften Moleküle erhöht sich möglicherweise mit zunehmender Molmasse die Wahrscheinlichkeit einer solchen Doppelsubstitution.

$$D = ((n_{MB} - n_N) / n_N) \cdot 100 \quad (31)$$

Nach Gleichung (31) kann man den prozentualen Anteil an Doppelsubstitution (D) berechnen. Bei der Probe Cell-HBS-PDS1600 findet man einen Wert von 13,3 % an Doppelsubstitution, wobei dieser Wert bei der Cell-HBS-PDS4380 bis zu 27,2 % steigt. Bei der Cell-HBS-PDS830 dagegen rechnet man einen geringen negativen D-Wert aus.

Im Hinblick auf die Fehlerbreite (Methylenblau:  $29,6 \pm 0,4$  mmol/kg und Kjeldahl-Methode:  $31,4 \pm 1,5$  mmol/kg) kann man davon ausgehen, dass fast keine Doppelsubstitution bei dieser Probe auftritt.

Die Gewichtsanteile der gepfropften Polydimethylsiloxane konnten jeweils aus dem molaren Gehalt (siehe Tabelle 7) und der entsprechenden Molmasse der gepfropften Polymeren in mg Polymer pro g Cellulose berechnet werden. Diese Werte sind in der Abbildung 58 graphisch dargestellt.

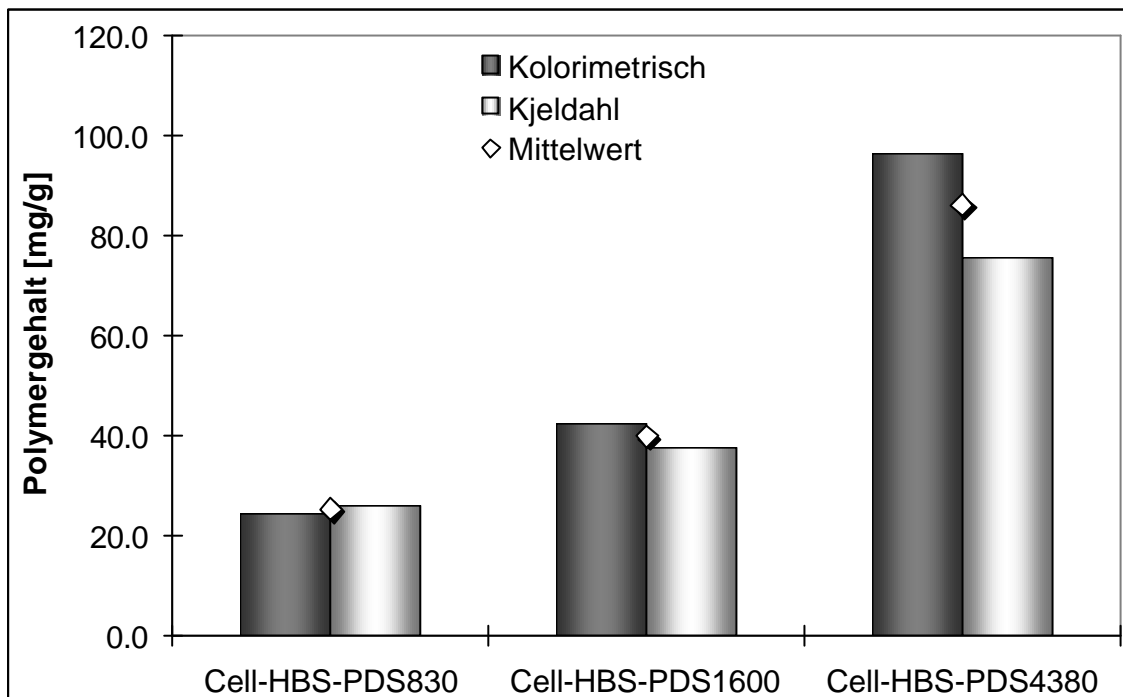


Abbildung 58: Gewichtsanteil der auf Cell-HBS gepfropften Polydimethylsiloxane nach Kjeldahl (Stickstoffanalyse) und kolorimetrische Analyse (Methylenblau-Methode)

Werden diese berechneten Gewichtsanteile der gepfropften Polymeren aus der Abbildung 58 betrachtet, so geht daraus hervor, dass diese mit steigender Molmasse signifikant zunehmen. Es wurden bei der Kopplung mit PDS4380 durchschnittlich 86,1 mg/g Polydimethylsiloxanmoleküle gepfropft. Das entspricht 8,6 Gew.-% gepfropftes Polymer bezogen auf Cellulose (siehe Abbildung 59), wobei der molare Umsatz dagegen durch den Raumbedarf der schon gepfropften Polymere beeinträchtigt wird. Bei den Proben Cell-HBS-PDS1600 und Cell-HBS-PDS830 liegen diese Werte bei etwa 4,0 Gew.-% bzw. 2,5 Gew.-%.

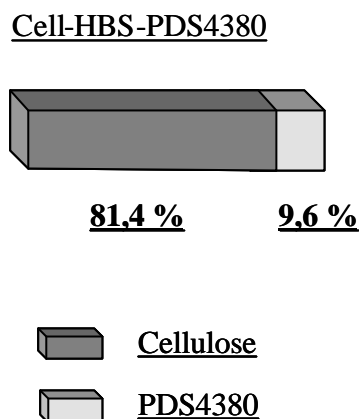


Abbildung 59: *Prozentualer Gewichtsanteil an Polydimethylsiloxan ( $M_n=4380$  g/mol) in einem Cellulose-block-Copolymer*

### 5.2.2 IR-Untersuchungen

Für qualitative Untersuchungen wurde Cellulose-block-Polydimethylsiloxan weiterhin mittels IR-Spektroskopie untersucht. Das Spektrum des mit PDS4380 gepfropften und nach der Reaktion gereinigten Produkts ist in der Abbildung 60 dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum der entsprechenden Referenzprobe, die zuvor mit 4-Hydrazinobenzoesäure behandelt worden war, und dasjenige von mikrokristallinen Linters ohne Behandlung gezeigt.

Bei dem Spektrum des Pfropfproduktes sind im Unterschied zur Referenzprobe, die unter gleichen Reaktionsbedingungen, aber ohne Zugabe von Carbodiimid behandelt worden war, deutliche (Si-CH<sub>3</sub>) und (Si-O)-Banden zu erkennen. Das Spektrum dieser Referenzprobe ist auch ein Nachweis dafür, dass ohne Zugabe des Carbodiimids keine Säureamidbildung und somit keine Pfropfung stattfindet. Ausserdem ist trotz der Reaktionsbedingungen (Reaktionsmedium: Tetrahydrofuran) noch ein Signalunterschied zur unbehandelten Cellulose bei 1755 cm<sup>-1</sup> zu sehen. Dies weist darauf hin, dass die säureempfindlichen Hydrazonbindungen zwischen Cellulose und 4-Hydrazinobenzoesäure die Reaktionsbedingungen in Tetrahydrofuran aushalten können.

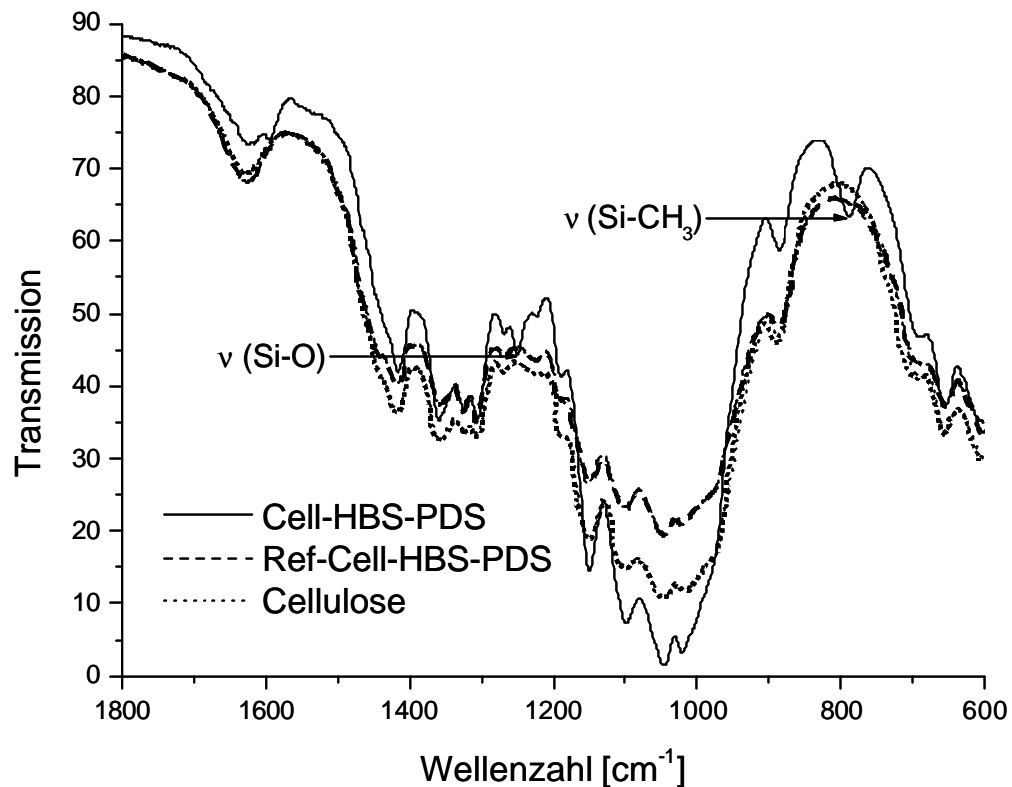


Abbildung 60: IR-Spektren der mit 4-Hydrazinbenzoesäure modifizierten Cellulosen vor (Referenz) und nach der Pfropfung mit Polydimethylsiloxan ( $M_n=4380$ ) und von unbehandelter Cellulose

### 5.3 Strukturbildung der Pfropfprodukte

Um die Bildung von übermolekularen Strukturen aus heterogenen Cellulosepartikeln zu fördern, sollte insgesamt ein möglichst hoher Gewichtsanteil an gepfropftem Polydimethylsiloxan erreicht werden. Durch Pfropfung des aminoterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Molmasse von 4380 g/mol wurde bei den Untersuchungen der höchste Gewichtsanteil erreicht und daher in folgenden Untersuchungen schwerpunktmäßig untersucht.

### 5.3.1 Optische Eigenschaften

Die nach der Reaktion sorgfältig gereinigten Pfropfprodukte aus 5.2 wurden mikroskopisch untersucht. Da die Größe dieser Partikel im Micron-Bereich liegt, war die Vergrößerung des Lichtmikroskops für diese Untersuchungen ausreichend.

Zuerst wurden alle Pfropfprodukte aus der Suspension bei Raumtemperatur getrocknet und daraus entstandene Filme unter polarisiertem Licht betrachtet. In der Abbildung 61 sind diese Filme der einzelnen gepfropften Produkte und deren Referenzproben dargestellt.

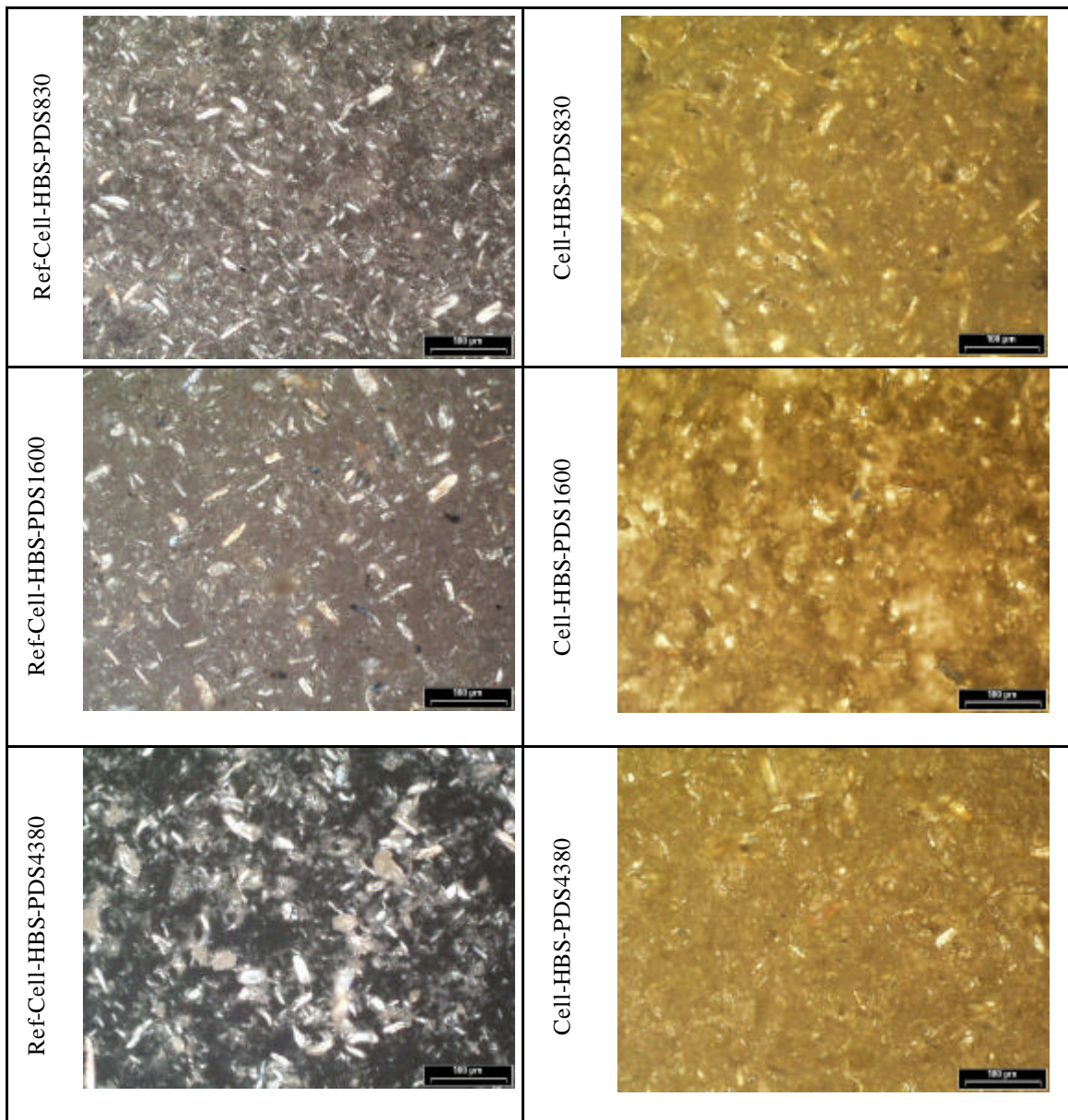
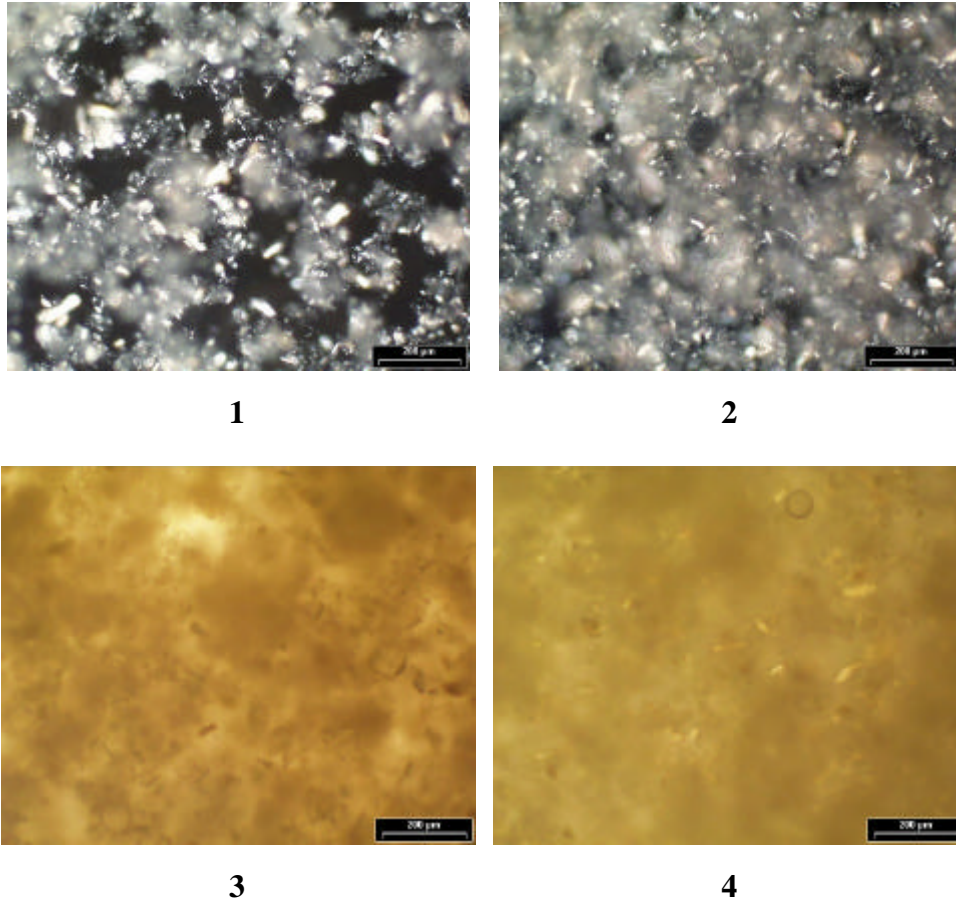


Abbildung 61: Mikroskopische Aufnahmen der mit Polydimethylsiloxan gepfropften Produkte und deren Referenzen nach Trocknung

---

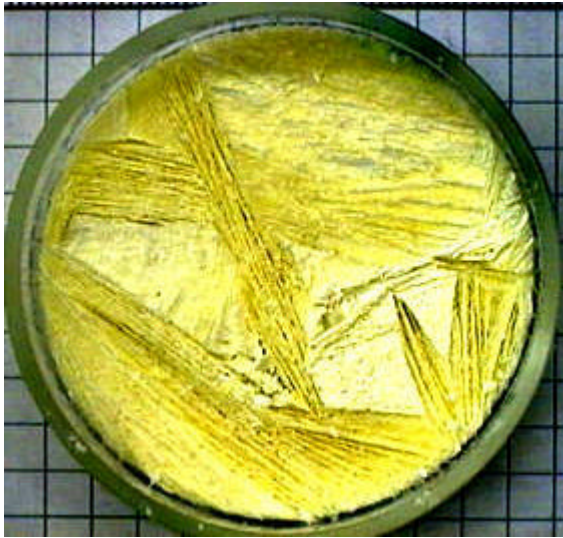
Auf den Bildern der Pfropfprodukte ist eine orange-gelbe Färbung der Filme erkennbar, wobei bei den Referenzproben dies nicht der Fall ist. Um sicher zu gehen, ob diese Färbung durch Polydimethylsiloxan zustande gekommen ist, wurde auch reines Polydimethylsiloxan unter gleichen Bedingungen mikroskopisch untersucht und eine solche Färbung wurde nicht gesehen. Die Gelbfärbung durch die Funktionalisierung mit 4-Hydrazinobenzoesäure (siehe Abbildung 55) ist nur mit bloßem Auge zu sehen, wobei bei den Aufnahmen unter Lichtmikroskop diese Farbe nicht zu erkennen ist (Abbildung 54, Bild 2). Ausserdem sind die Referenzproben Ref-Cell-HBS-PDS830, -PDS1600 und -PDS4380 wie in Kapitel 5.2.1 erwähnt auch bereits mit 4-Hydrazinobenzoesäure modifiziert und mit Polydimethylsiloxanen, jedoch ohne Zugabe von Carbodiimid, unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Proben Cell-HBS-PDS830, -PDS1600 und -PDS4380 eingesetzt. Da diese Referenzproben keine Färbung unter dem Lichtmikroskop zeigen, ist die Möglichkeit, dass die in Abbildung 61 gesehenen Gelbfärbungen von 4-Hydrazinobenzoesäure verursacht sind, auszuschließen.

Zusätzlich wurden die selben Proben ohne vorige Trocknung als Suspension unter dem Lichtmikroskop untersucht. Auch an diesen Proben war eine solche Färbung festzustellen. Es war sogar möglich, die Strukturbildung nach dem Tropfen der Probe innerhalb 10 Sekunden im Mikroskop zu beobachten. In der Abbildung 62 ist diese Strukturbildung bei der Probe Cell-HBS-PDS4380 beim Stehen gezeigt. Man kann aus diesen Bildern erkennen, dass die zuerst aufgetropften Partikel auf dem Bild-1 als Einzelteilchen vorliegen und dass diese langsam durch Bildung ringartiger Strukturen aggregieren. Auf dem Bild-2 sind die Partikel schon aggregiert und bilden Flocken. Nach 10 Sekunden sieht man erst die Färbung (Bild-3), wobei dies nach einer Minute (Bild-4) noch deutlicher wird.

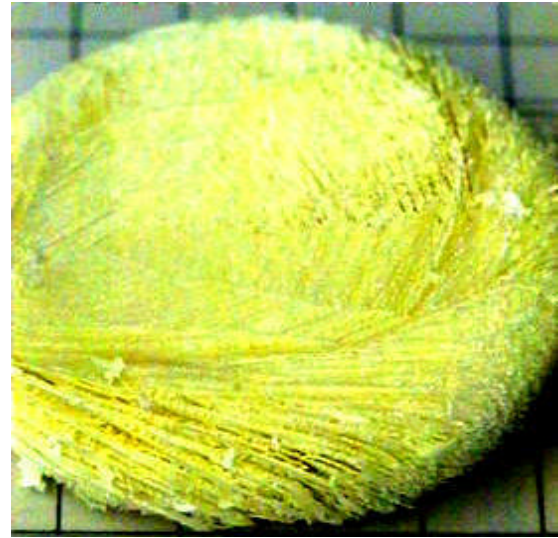


*Abbildung 62: Strukturbildung der Pfropfprodukte innerhalb einer Minute (1→4 ansteigende Wartezeit).*

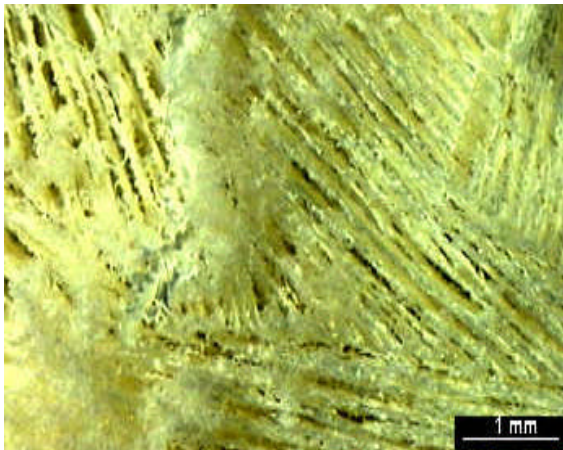
Weiterhin wurde das Pfropfprodukt Cell-HBS-PDS4380 in einer Petrischale gefriergetrocknet, um den Zustand der Partikel in Wasser besser betrachten zu können. Zum Vergleich wurde wieder die Referenzprobe unter gleichen Bedingungen gefriergetrocknet.



1



2



3

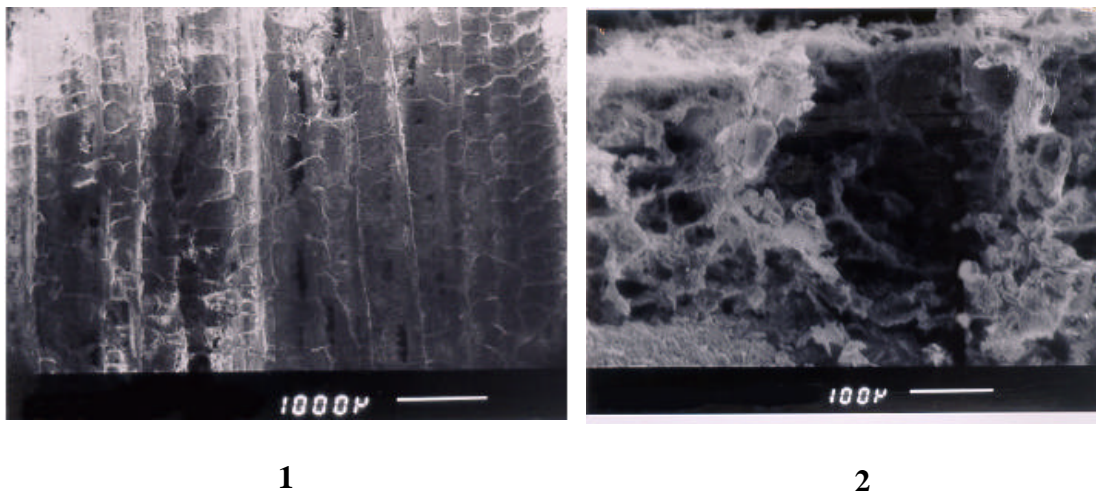


4

Abbildung 63: 1, 2 und 3: Schichtstrukturen nach Pfropfung mit PDS4380,  
4: Referenzprobe

Nach diesem Vorgang waren Schichtstrukturen in der Petrischale sogar mit bloßem Auge, wie auf dem Bild-1 in der Abbildung 63 gezeigt, sichtbar. Diese Schichten entstanden nicht nur auf dem Boden der Petrischale, sondern waren innerhalb der ganzen Schale dreidimensional strukturiert (siehe Bild-2). Die watteartigen Flocken über den Schichtstrukturen auf dem Bild-3 könnte der nicht gepfropfte Anteil an Cellulosekristalliten sein, die auch an einer solchen Strukturbildung nicht teilhaben sollten. Bei der Referenzprobe im Bild-4 waren dagegen keine Schichtstrukturen festzustellen.

Um diese Strukturen genauer zu betrachten, wurden auch elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Auf dem Bild-1 in der Abbildung 64 ist zu sehen, dass die einzelnen Schichten lateral vernetzt und teilweise fixiert sind. Auf dem Bild-2 bei höherer Vergrößerung kann man diese Vernetzung genauer sehen.



*Abbildung 64: Schichtstrukturen nach Pfropfung mit PDS4380 unter Rasterelektronenmikroskop*

Die Bildung einer solchen Morphologie beim Trocknen kann man am besten mit einer erfolgreichen selektiven Pfropfung an den reduzierenden Endgruppen der mikrokristallinen Cellulose unter Bildung einer kolloidalen Blockstruktur erklären. Durch eine generelle Oberflächenpfropfung der mikrokristallinen Cellulose könnten keine Polaritätsmuster erzeugt werden, die zur Bildung solcher Strukturen fähig sind. Dass es sich hier um eine selektive Pfropfung handelt, wurde auch durch quantitative Untersuchungen (siehe Kapitel 5.2.1) unterstützt.

### **5.3.2 Induzierte Micellenbildung**

Da die mit Polydimethylsiloxan gepfropften mikrokristallinen Cellulosen sich in Schichtstrukturen organisieren, könnten diese auch dazu fähig sein, Micellen zu bilden. Doch von sich allein ohne Hilfe haben diese Pfropfprodukte keine Micellen gebildet. Daher wurden Versuche durchgeführt, wobei eine Micellenbildung induziert wurde.

Zu diesem Zweck wurde eine Suspensionspolymerisation durchgeführt, bei der Styrol in einer wässrigen Suspension von gepfropfter Cellulose (Cell-HBS-PDS4380) polymerisiert wurde. Die radikalische Polymerisation wurde durch Zugabe von

Dibenzoylperoxid gestartet. Als Referenzversuch wurde dieselbe Polymerisation unter gleichen Bedingungen auch in der Ref- Cell-HBS-PDS4380/Wasser-Mischung durchgeführt.

Bei den Aufnahmen in der Abbildung 65 sieht man auf dem zweiten Bild (2) eine micellenähnliche Struktur, wobei sich die gepfropften Cellulosemikrokristallite an den Styroltropfen gesammelt und sich darauf organisiert haben. Bei der ungepfropften Referenzprobe waren solche Micellenstrukturen nicht zu sehen (Bild-1).

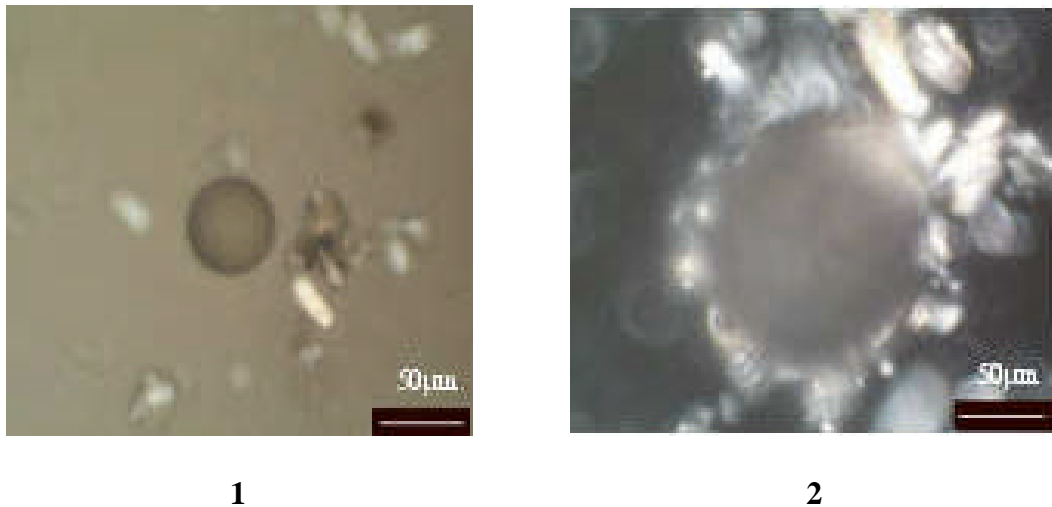


Abbildung 65: Mikroskopische Aufnahmen der nicht gepfropften (1) und gepfropften Cellulose (2) mit den durch Suspensionspolymerisation entstandenen Polystyroltropfen

### 5.3.3 Phasenreicherung

Das Pfropfprodukt Cell-HBS-PDS4380 wurde weiterhin im hydrophoben Milieu untersucht. Dabei wurde ein charakteristisches Verhalten des Produkts mit dem lipophilen Farbstoff Sudanrot-III beobachtet. Dieser Farbstoff hatte sich in einer Silikonöl-Wasser-Mischung, wie auf dem Bild-1 in der Abbildung 66 gezeigt, nur im Silikonöl gelöst.

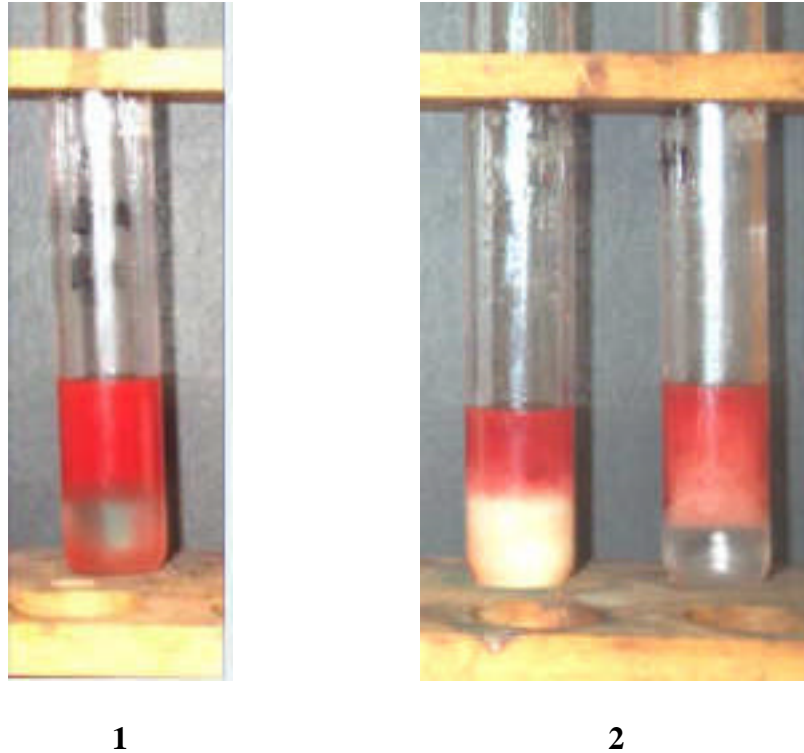


Abbildung 66: Untersuchungen an gepfropfter und ungepfropfter Cellulose in Wasser-Silikonöl-SudanrotIII-Mischung(2) und Wasser-Silikonöl-SudanrotIII-Mischung (1)

Anschließend wurden das Pfropfprodukt und die ungepfropfte Referenzprobe als Suspension in Wasser mit SudanrotIII-Lösung im Silikonöl gemischt. Wie man auf dem Bild-2 in der Abbildung 66 sieht, haben sich die gepfropften Cellulosemikrokristallite in der mit Sudanrot III gefärbten Ölphase angereichert (rechts), wobei die Referenzprobe in der Wasserphase geblieben ist (links).

Anhand dieser Untersuchung konnte man Hinweise über die teilweise Hydrophobisierung der Cellulosekristallite durch die Pfropfung mit Polydimethylsiloxan erhalten. Ausserdem ist dies auch ein indirekter qualitativer Nachweis für die erfolgte Pfropfung der Polydimethylsiloxane an die mikrokristalline Cellulose.

### 5.3.4 Rheologische Eigenschaften

#### 5.3.4.1 Sedimentationsuntersuchungen

Als weiteres wurde das Sedimentationsverhalten des gepfropften Produkts (Cell-HBS-PDS4380) und zum Vergleich auch der nur mit 4-Hydrazinbenzoesäure modifizierten

Cellulose (Cell-HBS) und die jeweiligen Referenzproben untersucht. Für diese Untersuchung wurde die optische Dichte als Maß für die örtliche Teilchenkonzentration herangezogen und die Extinktionswerte der Proben in Wasser als Funktion der Zeit gemessen. Dividiert man jeden Extinktionswert durch die Anfangsextinktion (Nullextinktion) der jeweiligen Proben, erhält man die relative Dichte der Proben zum entsprechenden Zeitpunkt.

Nach den in der Abbildung 67 dargestellten Sedimentationskurven zeigen die gepfropften Cellulosekristallite wiederum ein deutlich unterschiedliches Verhalten, indem sie viel schneller als die anderen ungepfropften Proben sedimentieren. Das kann man mit dem in der Abbildung 62 gezeigten Strukturbildungsprozess erklären, wobei die gepfropfte mikrokristalline Cellulose zuerst aggregieren, anschließend wolkenartige Flocken bilden und letztlich strukturbildend sedimentieren.

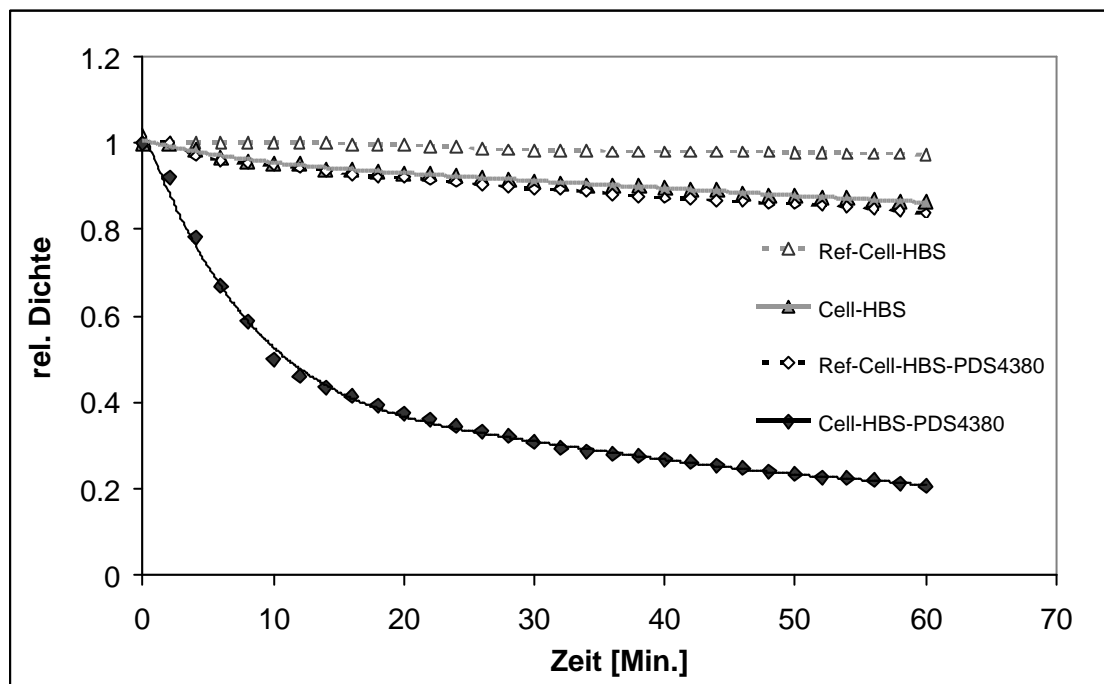


Abbildung 67: Sedimentation des Pfropfprodukts und der nicht gepfropften Vergleichsproben

Diese Sedimentationskurven konnten mit hohen Bestimmtheitsmaßen an polynomische Kurven angepasst werden. Anschließend konnten aus diesen Kurven die in der Tabelle 8 dargestellten initialen Sedimentationsgeschwindigkeiten herausgefunden werden.

*Tabelle 8: Initiale Sedimentationsgeschwindigkeiten der gepfropften Cellulose und der nicht gepfropften Vergleichsproben nach der polynomischen Kurvenanpassung*

Kürzel der Proben	Sedimentations- geschwindigkeit [s <sup>-1</sup> ]	Bestimmtheitsmaß (R <sup>2</sup> )
Ref-Cell-HBS	-0,0009	0,9884
Cell-HBS	0,0076	0,9945
Ref-Cell-HBS-PDS4380	0,0094	0,9954
Cell-HBS-PDS4380	0,0808	0,9969

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass sich die funktionalisierte Cellulose und die beiden Referenzproben sehr ähnlich verhalten haben, kann für diese eine durchschnittliche initiale Sedimentationsgeschwindigkeit von  $0,0053 \text{ s}^{-1}$  angesetzt werden. Das gepfropfte Produkt dagegen hat nach der Tabelle 8 eine 15-fach höhere Geschwindigkeit.

#### 5.3.4.2 Viskositätsuntersuchungen

Wie bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 erwähnt, wurden die reduzierenden Endgruppen zuerst über Hydrazonbindungen mit Carboxylgruppen funktionalisiert und anschließend mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen gepfropft. Eine Viskositätsmessung im gelösten Zustand der Pfropfprodukte war hierbei nicht möglich, da die Hydrazonbindungen gegen die aggressiven Cellulose-Lösungsmittel nicht beständig sind. Daher wurden nur Viskositätsmessungen von Suspensionen in Wasser mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt. Auf diese Weise sollten mehr Informationen über die Fließeigenschaften des gepfropften Produkts und der nicht gepfropften Referenzproben in Wasser gewonnen werden.

Mit einem Brookfield-Viskosimeter wurden die Viskositätswerte bei konstanter Probenkonzentration (0,015 g/ml) gemessen. Wie in Kapitel 5.3.4.1 bereits erwähnt, bestand der Gefahr, dass die Proben, insbesondere Cell-HBS-PDS4380, während den

---

Messungen sedimentieren könnten. Aus diesem Grund wurde die Abhängigkeit der Viskositätswerte mit der Messzeit von allen Proben untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wurde allerdings keine Abnahme an Viskositätswerten mit der Zeit bzw. keine Sedimentation während die Messungen festgestellt. Die bei der Viskositätsmessung zwangsläufig angewandte Scherung reichte aus, um die Sedimentation der Teilchen zu verhindern. Daher waren die Bedingungen geeignet, um die Fließeigenschaften der Suspension zu untersuchen, wobei die mittleren Viskositätswerte als Funktion der angelegten Scherrate betrachtet wurden.

Nach den in der Abbildung 68 dargestellten Ergebnissen sieht man fast keinen Unterschied zwischen den Fließkurven der Proben Cell-HBS, Ref-Cell-HBS und Ref-Cell-HBS-PDS4380. Das gepfropfte Produkt Cell-HBS-PDS4380 verhält sich bis zu einer Scherrate von  $90 \text{ sec}^{-1}$  auch ganz ähnlich wie die anderen Proben, wobei ab diesem Wert ein deutlicher Unterschied der Fließeigenschaften festzustellen ist. Die Fehlerbalken bei allen Proben sind bei niedrigen Scherraten größer und verkleinern sich mit erhöhten Scherraten.

Der Verlauf dieser Fließkurven ist auch ein Hinweis dafür, dass es sich hier um anisotrope Partikel handelt, die bei niedrigen Scherraten hohe und mit der Erhöhung der Scherrate geringere Viskositätswerte ergeben. Bei dem gepfropften Produkt dagegen sind diese Werte bei hohen Scherraten etwas höher, was auf eine etwas geringere gesamte Teilchenanisotropie hinweist.

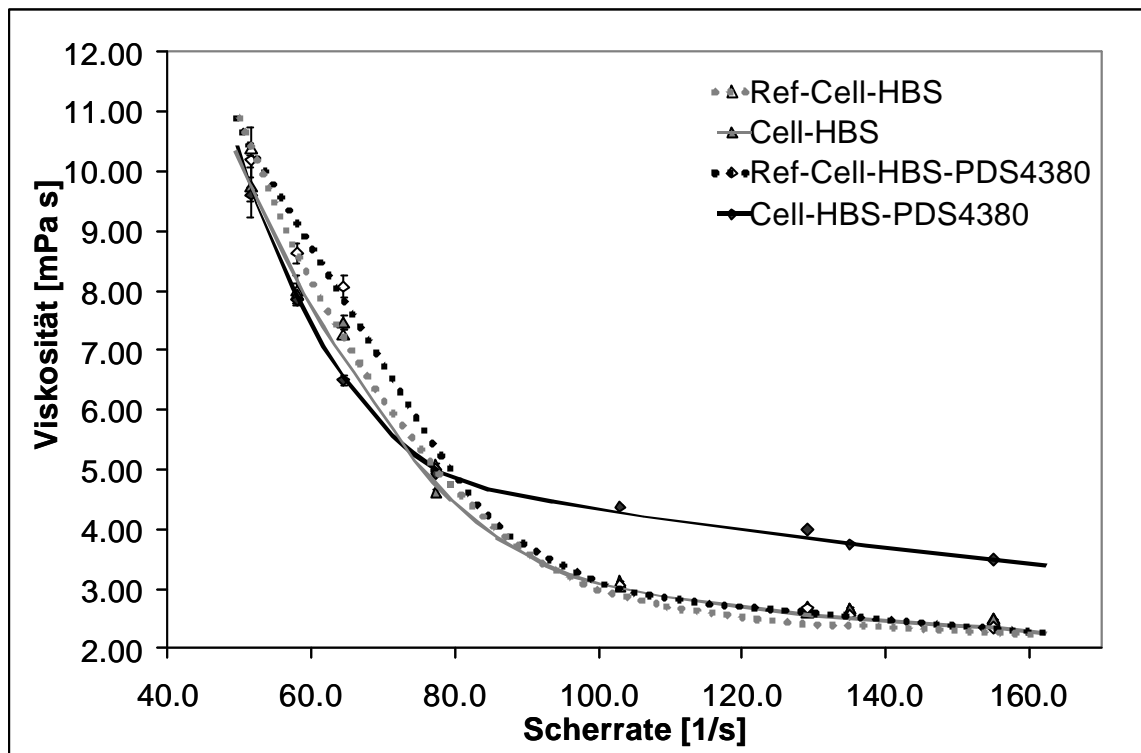


Abbildung 68: Scherabhängigkeit der Viskositätswerte von gepfropfter Cellulose und nicht gepfropften Vergleichsproben

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Verwendete Chemikalien

#### 6.1.1 Cellulosesubstrate

Um die Bildung gezielter übermolekularer Strukturen zu ermöglichen, sollten einheitliche, gut charakterisierte Cellulosen als Ausgangssubstrate für die Modifizierungsreaktionen verwendet werden. Dazu war ein sehr reines, möglichst nicht scharf getrocknetes Cellulosematerial erforderlich, da starke Trocknung zur Bildung sogenannter verhornter Bereiche und zu irreversiblen Aggregaten führt.

Als Ausgangsmaterial standen Baumwollinters 4230/150 der Firma Buckeye zur Verfügung, welche während und nach dem technischen Herstellungsprozess zu keiner Zeit stark getrocknet worden waren und so einen Trockengehalt von etwa 55 % aufwiesen.

Zur Isolierung der mikrokristallinen Bestandteile in den Lintersfasern mussten diese vor deren Verwendung bis zum Level-off-DP abgebaut werden. Dazu wurden sie nach einem Verfahren von Dong et al. [28] behandelt:

In einem 3 l Reaktionsgefäß mit Rückflusskühler, Rührer und Innenthermometer wurden 437,5 ml 64 % w/V Schwefelsäure auf etwa 45 °C vorgeheizt. Nach Zugabe von 50,0 g der Buckeye Linters wurde die Reaktionsmischung unter Rückfluss 60 Minuten bei 45°C gerührt. Nach Ablauf der Hydrolysezeit wurde der Reaktionsansatz in Eiswasser gekühlt und über eine G1 Glasfritte abfiltriert. Nach dieser Reaktionszeit wurde das Produkt mit deionisiertem Wasser (ca. 2,5 l) gewaschen und mit 0,1 n Natronlauge neutralisiert. Anschließend wurde es nochmal mit deionisiertem Wasser (ca. 1 l) gewaschen und abfiltriert. Das erhaltene Produkt wurde in 500 ml deionisiertem Wasser suspendiert und in der Regel in nicht getrockneter Form weiter verarbeitet.

Da die verwendeten Cellulosesubstrate jeweils einen Restfeuchtegehalt an Wasser besaßen, wurde zur genauen Bestimmung der Einwaage an Festsubstanz der Wassergehalt mit der Trocknungswaage Moisture Analyzer MA 30 der Fa. Satorius ermittelt. Die im folgenden angeführten Einwaagen beziehen sich dabei jeweils auf den eigentlichen Feststoffgehalt der Substrate.

Anschließend wurde die 10 %-ige Suspension der mikrokristallinen Cellulose mit Ultraschall (Branson Ultrasonic Disruptor, Sonifier II/W450) bei ~200 W behandelt. Die Behandlung wurde in einem 100 ml Reagenzglas in 50 ml Portionen durchgeführt, wobei es vom Aussen mit Eiswasser gekühlt wurde. Nach jeweils 10 Minuten Behandlung wurde eine 10 minütige Pause eingehalten, um eine Überhitzung der Suspension zu vermeiden.

### 6.1.2 Chemikalien für Analysen

Zur Herstellung der EWNN-Lösung für die Grenzviskositätsmessungen wurden Natriumtartrat, Eisen(III)chlorid, 1,5 n Natronlauge und Sorbit jeweils vom Reinheitsgrad „reinst“ oder „zur Analyse“ der Fa. Merck verwendet. Für die Grenzviskositätsmessungen wurde noch Kupferethylendiamin-Lösung (Cuen) von der Fa. Merck verwendet.

Methylenblauchlorid („für die Mikroskopie“) als basischer Farbstoff, Borsäure („zur Analyse“) und 0,1 n Natronlauge-Maßlösung für die kolorimetrische Bestimmung der sauren Gruppen waren von der Fa. Merck.

Das für die kolorimetrische Bestimmung der reduzierenden Gruppen benötigte 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) und die 0,1 n Kalilauge-Maßlösung waren von der Fa. Merck, Methanol „zur Analyse“ von der Fa. Fluka.

Für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wurden 98 %-ige Schwefelsäure, 32 %-ige Natronlauge (jeweils „zur Analyse“), Kjeldahl-Tabletten (quecksilber- und selenfrei), je 0,1 n Salzsäure- und Natronlauge-Maßlösungen und Mischindikator 5 für Ammoniaktitrationen benutzt. Alle diese Chemikalien stammten ebenfalls von der Fa. Merck.

Das für sämtliche Analysen verwendete Wasser war durch drei Ionentauscher deionisiert und hatte eine Leitfähigkeit von 0,5 - 5,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 6.1.3 Chemikalien für die Polymerreaktionen

Borsäure, Calciumacetat und die verwendeten Maßlösungen und Lösungsmittel stammten entweder von der Fa. Fluka oder Grüssing und waren vom Reinheitsgrad „zur Synthese“ bzw. „zur Analyse“. Das für die Darstellung der Säureamidbindungen eingesetzte N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) war von Merck.

Die für die Pfpoffreaktionen benötigten aminoterminierten Polydimethylsiloxane waren bei der Firma Shin Etsu erhältlich. Das Acrylamid („zur Synthese“) stammte von der Fa. Fluka und wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt zur Pfpoffpolymerisation eingesetzt.

Bei der Modifizierungsreaktion und bei der radikalischen Polymerisation mit Acrylamid wurde deionisiertes Wasser verwendet, wobei die Kopplung von Polydimethylsiloxanen und des Radikalstarters in THF „zur Synthese“ stattfand.

#### **6.1.4 Chemikalien zur Synthese des Radikalstarters**

Diethylmethylmalonat zur Synthese des Methylmalonamids und 4-Aminobenzoesäure waren von Fa. Fluka. Methanol und Petrolether „zur Synthese“ sowie Ethanol und Diethylether „zur Analyse“ waren nicht herkunftsmäßig spezifizierte Chemikalien der Fa. Labor-Service. Ethanol und Methanol wurden vor dem Einsatz mit Molekularsieben 0,3 nm getrocknet.

Phosphorpentoxid und Natriumacetat stammten von Fluka.

Auch hierbei wurde, falls benötigt, deionisiertes Wasser verwendet.

## **6.2 Pfpoffpolymerisation nach der „grafting to“-Methode**

### **6.2.1 Funktionalisierung mit 4-Hydrazinobenzoesäure**

Für die Kopplung von Polydimethylsiloxanen wurden zuerst die reduzierenden Endgruppen der Cellulose mit 4-Hydrazinobenzoesäure nach folgender Vorschrift funktionalisiert:

Zunächst mussten die Pufferlösungen angesetzt werden. Zur Vor- und Nachbehandlung der Cellulosen wurde eine 0,02 molare Calciumacetat-Lösung (3,16 g/l) verwendet. Die Reaktionen erfolgten in einer 0,2 molaren Boratpufferlösung (12,37 g/l), die mit 1 n Natronlauge (ca. 10 ml) auf pH 9,0 eingestellt wurde.

Zur Vorbehandlung wurden 17 g mikrokristalline Cellulose in 300 ml Calciumacetat-Lösung 16 h bei Raumtemperatur unter Rühren suspendiert. Das so vorbereitete Ausgangsmaterial wurde bei  $6000 \text{ sec}^{-1}$  abzentrifugiert, mit etwas Boratpuffer gespült (zweimal in 150 ml Boratpuffer suspendiert und wieder abzentrifugiert) und mit den

300 ml Boratpuffer in einen Rundkolben überführt. Nach Zugabe von 3,8 g (25,1 mmol) 4-Hydrazinbenzoesäure wurde der Kolben verschlossen und 48 h in einem auf 35 °C temperierten Wasserbad geschüttelt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Produkt abzentrifugiert, nochmals bei Raumtemperatur 2 h mit 300 ml Acetatpuffer behandelt und erneut abzentrifugiert. Anschließend wurde die Cellulose zweimal mit 100 ml Tetrahydrofuran und zweimal mit deionisiertem Wasser (500 ml) gewaschen. Anschließend wurde das modifizierte Produkt in deionisiertem Wasser suspendiert und als Suspension aufbewahrt.

Parallel dazu wurden auch 5 g der Ausgangscellulose entsprechend behandelt, jedoch ohne Zugabe der 4-Hydrazinbenzoesäure. Durch die anschließende Bestimmung der reduzierenden Endgruppen an diesen Referenzproben konnte ein möglicher Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Gehalt der Endgruppen bei den Umsatzberechnungen berücksichtigt werden.

Die Einwaage der Amine bzw. Hydrazine und Hydrazide richtete sich jeweils nach der Anzahl der in den Substraten vorhandenen reduzierenden Endgruppen, die zuvor mit der Formazan-Methode bestimmt wurden (siehe Kapitel 6.4.3). Der ermittelte Endgruppengehalt lag bei 73,8 mmol/kg. Das Reagenz wurde dazu im etwa 20-fachen molaren Überschuss eingesetzt.

### 6.2.2 Kopplung mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen

Die Pfropfreaktionen der carboxylfunktionalisierten Cellulosen mit aminoterminierten Polydimethylsiloxanen bezog sich auf eine Celluloseeinwaage von 5 g mit 0,193 mmol Carboxylgruppen. Diese wurden in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert. In einem Becherglas wurden 1,445 mmol an Polydimethylsiloxan in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Danach wurden 1,445 mmol N-3-Dimethylaminopropyl-N'-ethylcarbodiimidhydrochlorid in 10 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Beide Ansätze wurden im Erlenmeyerkolben vermischt und bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer unter Rückfluss gerührt.

Nach 16 h wurde das Produkt abzentrifugiert und insgesamt in 500 ml Tetrahydrofuran 1 h suspendiert und wieder abzentrifugiert. Anschließend wurde das Produkt 1 h mit 50 ml 0,02 n Calciumacetatlösung nachbehandelt. Nach erneutem Zentrifugieren und

Waschen mit 500 ml Wasser wurde das resultierende Produkt in deionisiertem Wasser als Suspension aufbewahrt.

Die Polydimethylsiloxane und Carbodiimid wurden dazu jeweils im fünffachen molarem Überschuss eingesetzt.

Parallel zu allen Umsetzungen wurden jeweils Referenzversuche mit den entsprechenden Polydimethylsiloxanen bei gleicher Einwaage durchgeführt, jedoch ohne Zugabe von Carbodiimid. Bei den anschließenden Analysen zur Umsatzbestimmung dieser Reaktionen wurden sowohl die Proben als auch die Referenzproben herangezogen, um somit auch hier mögliche Einflüsse der Reaktionsbedingungen bzw. eventuell adsorbierte Diaminrückstände bei der Auswertung mit einbeziehen zu können.

## 6.3 Pffropfpolymerisation nach der „grafting from“-Methode

### 6.3.1 Synthese des Azoinitiators

#### 6.3.1.1 Methylmalonamid

16 ml (93 mmol) an Diethylmethylmalonat in 60 ml Methanol wurden mit wasserfreiem Ammoniak in einer 300 ml Gaswaschflasche bei 0 °C gesättigt (ca. 6 h). Diese Lösung wurde anschließend in einem dichten Zellstoffaufschlussrohr aus Stahl auf 110 °C erhitzt. Nach 16 h Reaktionszeit wurde das kristalline Methylmalonamid abfiltriert und aus einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) umkristallisiert (10,6 g, 98 %).

#### 6.3.1.2 Methylmalonodinitril

9 g an Methylmalonamid (78 mmol) wurden mit 18 g Phosphorpentoxid (127 mmol) gemischt. Diese Mischung wurde in einem 500 ml Reaktionskolben mit einem Claisen Destillationsansatz bis auf 160 °C im Ölbad erhitzt. Das destillierte Produkt kristallisierte als farblose lange Nadeln aus (4,65 g, 75 %).

#### 6.3.1.3 4-Carboxyphenylmethylmalonodinitril

0,05 mol 4-Aminobenzoesäure (6,86g) wurden in 75 ml Wasser und 15ml konzentrierter (5N) HCl gelöst. Diese Lösung wurde bei 0°C zur Lösung von 3,657g (53 mmol) NaNO<sub>2</sub> in 50 ml Wasser zugesetzt. (NaNO<sub>2</sub>-Lösung wurde vorher ebenfalls auf 0°C gekühlt und zu dieser p-Anisidin-Lösung zugetropft.) Die Diazoniumsalzlösung wurde

abfiltriert. Das Filtrat wurde zu einer ebenfalls eisgekühlten Mischung von 4 g (0,05 mol) Methylmalonodinitril in 75 ml Ethanol und 50 g Natriumacetat in 125 ml Wasser als Puffer tropfenweise zugegeben. Dabei fiel das Produkt in gelben Nadeln aus, die aus Petrolether/Diethylether (Volumenverhältnis 3:2) umkristallisiert wurden (7,98 g, 70 %).

### 6.3.2 Bindung des Radikalstarters

Die Bindung des Azoinitiators an die mikrokristallinen Linters erfolgte nach der in Kapitel 6.2.2 beschriebenen allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kopplung aminoterminierter Polydimethylsiloxane an die carboxyfunctionalisierten Endgruppen. Hierfür wurden zunächst 12,5 g Ausgangscellulose mit 1,8 ml Hydraziniumhydroxid mit einer Ausbeute von 97,3 % modifiziert. Auf diese Weise konnten 0,33 g (1,4 mmol) an 4-Carboxyphenylazomethylmalonodinitril mit 10 g an hydrazinfunctionalisierter Cellulose über EDC gekoppelt werden.

### 6.3.3 Durchführung der radikalischen Pfropfpolymerisation mit Acrylamid

5,0 g der modifizierten Cellulose (Cell-RS) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitung in 200 ml Acrylamid/Wasser-Lösung (1/10 w/V) suspendiert. Diese Menge an Cell-RS entsprach nach den Ergebnissen der Kjeldahl-Methode 0,16 mmol Initiator. Die Pfropfpolymerisation wurde durch Erhöhung der Temperatur auf 70 °C gestartet. Das Reaktionsmedium wurde zuvor im Vakuum entgast. Während der Polymerisation wurde der Ansatz ständig gerührt und mit Stickstoff gespült. Mit Hilfe einer Injektionsspritze wurden jeweils nach 2, 20 und 28 h kleine Probenmengen aus dem Reaktionsgefäß gezogen, bevor die gesamte Reaktion nach 48 h abgebrochen wurde.

Zur Aufbereitung der Proben und des gesamten Polymerisationsansatzes wurden die Reaktionen jeweils durch Verdünnen mit einem Überschuss an Eiswasser beendet und die verdünnte Reaktionslösung mit den Restmonomeren anschließend durch Abzentrifugieren entfernt. Dabei wurde ein Teil des Überstands (ca. 20 ml) zur Isolierung der gelösten Homopolymeren tropfenweise in 300 ml Ethanol gefällt, das

ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, mit je 100 ml Ethanol gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Reinigung der Cellulose mit dem gebundenen Polyacrylamid erfolgte durch sukzessive Extraktion mit Wasser. Dazu wurde das Produkt jeweils eine Stunde bei Raumtemperatur in 100 bzw. 500 ml Wasser suspendiert und anschließend abzentrifugiert. Dieser Waschprozess wurde solange wiederholt, bis in dem Überstand keine Homopolymeren durch Ausfällen in Ethanol mehr festgestellt werden konnten. Hierzu waren meist fünf Zyklen notwendig. Nach einem erneuten Extraktionsdurchgang wurden die Proben bzw. das Produkt (Cell-RS-PAM) in deionisiertem Wasser aufbewahrt.

## 6.4 Analytische Untersuchungen

### 6.4.1 Grenzviskositätsmessungen

Das Prüfverfahren zur Bestimmung der Grenzviskositätszahl der mikrokristallinen Cellulosen wurde nach der Zellchemig-Vorschrift IV/50/69 durchgeführt [57]. Zur Probenvorbereitung wurden je zweimal etwa 25 mg der im Vakuum bei 40 °C getrockneten (24 h) Cellulosen auf zwei Kommastellen genau eingewogen und mit je 50 ml der EWNN-Lösung versetzt. Die hellgrüne Suspension wurde dann in einer Schüttelmaschine bei ca. 4 °C 16 h geschüttelt. Danach wurde in einem Ubbelohde-Viskosimeter Nr. Ia, das sich in einem Thermostat (20 °C) befand, die klare Lösung temperiert und deren Auslaufzeit  $t$  gemessen, bis sie nur noch um eine Zehntel Sekunde differierte. Ebenso wurde die Auslaufzeit des reinen Lösungsmittels  $t_0$  durch mehrmaliges Messen bestimmt.

Die Bestimmung der Grenzviskositätszahl nach der Cuen-Methode wurde nach ISO Standard 5351/1 durchgeführt [59]. Zur Messung der reinen unbehandelten Linters wurden ~120 mg und der behandelten (Hydrolyse bzw. Ultraschall) Linters ~250 mg Probe in 50 ml Kulturflaschen eingewogen. Nach der Zugabe von 25 ml deionisiertem Wasser und 2-3 Stück Kupfer wurden diese ca. 10 Minuten in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend wurden zu den Flaschen 25 ml Kupferethyldiamin-Lösung zugegeben und diese wurden gründlich mit Stickstoff gespült. Die Deckel mit Gummidichtung wurden vorsichtig verschlossen und 2 h in der Schüttelmaschine

geschüttelt. Danach wurden die Auslaufzeiten in einem Ubbelohde-Viskosimeter Nr. 1c bei 20 °C gemessen. Ebenso wurde die Auslaufzeit des reinen Lösungsmittels  $t_0$  durch mehrmaliges Messen bestimmt.

Berechnung der Grenzviskositätszahl:

Nach dem Gesetz von Hagen und Poiseuille ist die Viskosität einer Lösung proportional zur Durchlaufzeit durch eine Kapillare. Bei gleichen Durchflussvolumina von Polymerlösung und reinem Lösungsmittel ergibt sich aus dem Verhältnis der Viskosität der Polymerlösung  $\eta$  zur Viskosität des reinen Lösungsmittels  $\eta_0$  die sogenannte relative Viskosität  $\eta_{\text{rel}}$ . Da solche Viskositätsmessungen bei so starker Verdünnung der Lösungen vorgenommen werden, wo Auslaufzeit und Viskosität proportional sind, können zur Bestimmung von  $\eta_{\text{rel}}$  die Viskositäten  $\eta$  und  $\eta_0$  auch durch die Auslaufzeiten  $t$  und  $t_0$  entsprechend Gleichung (32) ersetzt werden.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (32)$$

Als spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}}$  einer Lösung bezeichnet man die Viskositätserhöhung bezogen auf die Viskosität des reinen Lösungsmittels:

$$\eta_{\text{spez}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (33)$$

Dividiert durch die Polymerkonzentration in der Lösung ergibt sich hieraus die reduzierte spezifische Viskosität  $\eta_{\text{spez}} / c$ . Da diese aber konzentrationsabhängig ist, wird zur Charakterisierung des viskosimetrischen Verhaltens der Polymeren nach der Aufnahme einer Konzentrationsreihe auf die Konzentration von  $c = 0$  extrapoliert und man erhält so die Grenzviskositätszahl  $[\eta]$ , die durch Gleichung (34) definiert ist.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad (34)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Cellulose- EWNN- Lösungen kann gut mit der Schulz-Blaschke-Gleichung (35) beschrieben werden. Ist die system-spezifische Konstante  $k_\eta$  bekannt (hier  $k_\eta = 0,339$ ), kann damit eine rechnerische Bestimmung der Grenzviskositätszahl auch aus Einpunktmessungen erfolgen.

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{spez}} / c}{1 + k_\eta \cdot \eta_{\text{spez}}} \quad (35)$$

Bei der Cuen-Methode konnte der  $[\eta]$ -c-Wert direkt aus der in ISO 5351/1 [59] gegebenen  $[\eta]$ -c gegen  $\eta/\eta_0$ -Tabelle abgelesen werden.

#### 6.4.2 Kolorimetrische Analyse der sauren Gruppen

Diese Bestimmung wurde nach einer in der Literatur angegebenen Vorschrift durchgeführt [61]. Zuerst wurde die Konzentration der wässrigen Suspensionen der Proben mit einer Trockengehaltswaage bestimmt. Eine etwa 0,5 g Probe enthaltende Menge dieser Suspensionen wurde in einen 300 ml Erlenmeyerkolben gegeben. Diese Konzentrationsbestimmung wurde nach gutem Schütteln und zweimal für jede Probe durchgeführt, um eine Genauigkeit bis auf drei Kommastellen zu erhalten. Der Verdünnungsfaktor wurde für jede Probe nach der Zugabemenge in ml berechnet. Hierzu wurden exakt 50 ml 0,02 n Boratpuffer zugegeben, der zuvor mit 1 n Natronlauge auf pH 8,5 eingestellt wurde. Zu dieser Suspension dosierte man exakt 50 ml der 1 n Methylenblauschlorid-Lösung. Gleichzeitig wurden für eine Blindprobe ebenfalls je 50 ml Boratpuffer und Methylenblauschlorid-Lösung in einen weiteren Erlenmeyer ohne Probe pipettiert. Die Kolben wurden verschlossen und auf einem Laborschüttler bei Raumtemperatur geschüttelt.

Nach einer Stunde wurde ein Teil (ca. 80 ml) der Suspension entnommen und 30 min bei 5000 U/min zentrifugiert. Von der überstehenden Lösung wurden genau 10 ml aus den Zentrifugenröhrchen in einen 250 ml Messkolben überführt, dieser mit 10 ml 0,1 n Salzsäure und deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und die Adsorption dieser Lösung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 663 \text{ nm}$  in einer 1 cm Küvette gegen Wasser als Referenz gemessen. Ebenso wurde mit der Blindprobe verfahren.

Die durch die sauren Gruppen der Cellulose adsorbierte Menge an Methylenblau errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Konzentration an Methylenblau. Durch die Kalibrierung mit einer Reihe verschieden konzentrierter Methylenblauschlorid-Lösungen lässt sich nach Gleichung (1) der Gehalt an sauren Gruppen  $n_{\text{MB}}$  in  $\text{mmol kg}^{-1}$  Cellulose bestimmen.

$$n_{\text{MB}} = \frac{(E_0 - E) \cdot x}{m \cdot g \cdot \frac{\text{TG}}{100}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

$E_0$  = Extinktion der Blindprobe

- E = Extinktion des Probenüberstandes  
x = Verdünnungsfaktor  
m = Steigung der Kalibrierungsgeraden =  $72,59 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$   
g = Einwaage der Probe (feucht) / g

### 6.4.3 Kolorimetrische Analyse der reduzierenden Gruppen

Diese Bestimmung erfolgte nach der Formazan-Methode nach Szabolcs [63]. Es wurden jeweils 5 ml einer 1 %igen TTC-Lösung (1 g 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid auf 100 ml deionisiertes Wasser) und 5 ml 0,1 n Kaliumhydroxid-Lösung in einen 25 ml Rundkolben pipettiert und ca. 2 min in einem auf 90 °C vorgeheizten Wasserbad temperiert. Die vorgewärmte Lösung wurde anschließend in einen weiteren Rundkolben überführt, in den zuvor eine etwa 0,1 g Probe enthaltende Menge an Suspension (siehe 6.4.2) zugegeben war (Genauigkeit: bis auf drei Kommastellen). Dieser Kolben wurde nun 15 min unter Rückfluss auf 90 °C gehalten. Dazu parallel wurde ein Blindversuch ohne Celluloseprobe, jedoch mit Zugabe einer der Probensuspension entsprechenden Menge an deionisiertem Wasser durchgeführt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Kolben kurz in Eiswasser abgekühlt und der Kolbeninhalt jeweils über eine G3 Glasfritte mit einem Witt'schen Topf direkt in einen 100 ml Messkolben abgesaugt. In kleinen Portionen wurde bei der Probe der Rückstand auf dem Frittenfilter mit insgesamt ca. 85 ml Methanol gewaschen, bis sich der rote Farbstoff vollständig herausgelöst hatte und der Rückstand farblos war. Beide Messkolben wurden bis kurz vor der Eichmarke mit Methanol aufgefüllt, kräftig geschüttelt und bis zum Eichstrich aufgefüllt. In einer 1 cm Küvette wurde die Extinktion der Lösungen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 492 \text{ nm}$  gegen Methanol als Referenz gemessen. Dies sollte relativ zügig geschehen, da der Formazan-Farbstoff auch in Methanol nur eine begrenzte Haltbarkeit besitzt.

Die Bestimmung der Steigung der Kalibrierungsgerade zur Konzentrationsbestimmung der Formazan-Lösungen erfolgte durch Messungen mit verschiedenen konzentrierten Glucose-Lösungen, die entsprechend den Blindproben nach der Analysenvorschrift behandelt und vermessen wurden. Auch hierbei waren jeweils Blindwertbestimmungen notwendig.

Der Gehalt an reduzierenden Gruppen in der Cellulose  $n_{\text{red}}$  ergibt sich letztendlich aus der Menge an entstandenem Formazan, wobei in diesem Fall bei der Berechnung die in der Blindprobe ermittelte Extinktion nach Gleichung (2) abgezogen werden muss.

$$n_{\text{red}} = \frac{(E - E_0) \cdot x}{m \cdot g \cdot \frac{\text{tG}}{100}} \quad (2)$$

Hierbei bedeuten:

$E_0$  = Extinktion der Blindprobe

$E$  = Extinktion des Probenfiltrats

$x$  = Verdünnungsfaktor

$m$  = Steigung der Kalibrierungsgeraden =  $29,01 \text{ l} \cdot \text{mmol}^{-1}$

$g$  = Einwaage der Probe (feucht) / g

#### 6.4.4 Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Bei der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in den Cellulosen wurden die vorher 24 h bei  $40^\circ\text{C}$  getrockneten Proben auf eine genau bekannte Menge (etwa 1g) in den Aufschlusskolben eingewogen. Dabei wurde bei jeder Messreihe einer der sechs Kolben leer gelassen, um den Blindwert zu bestimmen. Nach der Zugabe von je zwei Kjeldahl-Tabletten, einigen Siedesteinen und 15 ml konzentrierter Schwefelsäure wurden die Proben in einer speziellen Apparatur (System Kjeltex der Firma Tector) bei ca.  $380^\circ\text{C}$  aufgeschlossen, wobei die entstehenden Gase über eine Wasserstrahlpumpe abgesaugt wurden, der Stickstoff hingegen in Form von Ammoniumionen zurückblieb. Nach etwa 2 h wurden die Kolben aus dem Thermoblock genommen und zum Abkühlen mindestens 10 min stehen gelassen, bevor vorsichtig jeweils 50 ml Wasser zugegeben werden konnten. Falls sich dabei keine klare Lösung ergab, wurde der Kolben nochmals kurz bis zur vollständigen Lösung aller Substanzen im Aufschlussblock erhitzt.

Als Vorlage für die Wasserdampfdestillation wurden mit einem Dosimaten je 50 ml deionisiertes Wasser und exakt 10 ml 0,1 n Salzsäure in 200 ml Erlenmeyerkolben vorgelegt. Aufschlusskolben und Vorlage wurden in die Destillationseinheit eingesetzt, 50 ml 32 %iger Natronlauge zudosiert und der Dampfahn geöffnet. Das sich dabei bildende Ammoniak wurde solange mit dem Wasserdampf in die Vorlage destilliert, bis sich etwa 200 ml Wasserdampfkondensat angesammelt hatten. Anschließend wurden

die durch das Ammoniak nicht verbrauchten Mengen an Salzsäure in den Vorlagekolben mit 0,1 N Natronlauge zurücktitriert.

Der Stickstoffgehalt  $n_N$  in den Cellulosen in mmol/kg errechnete sich nach Gleichung (3) aus der Differenz der bei der Titration der Blindprobe und der zu analysierenden Probe verbrauchten Menge an Natronlauge.

$$n_N = \frac{(V_0 - V) \cdot c \cdot 1000}{g \cdot \frac{TG}{100}} \quad (3)$$

Hierbei bedeuten:

- $V_0$  = Laugenverbrauch bei der Blindtitration / ml
- $V$  = Laugenverbrauch bei der Probestitration / ml
- $c$  = Konzentration der Salzsäure (hier 0,1 mol/l)
- $g$  = Einwaage der Probe (feucht) / g
- TG = Trockengehalt der Probe / %

#### 6.4.5 GPC-Untersuchungen

Zur GPC-Messung wurden die Proben mindestens 10 h im Eluenten (0,05 n Phosphatpuffer, pH = 6,86) gelöst und durch einen 0,45  $\mu\text{m}$  Membranfilter filtriert. Das gebundene Polymer wurde zunächst säurehydrolytisch abgespalten, indem etwa 0,25 g des Pfropfproduktes Cell-RS-PAM in 10 ml 2,5 n Salzsäure 5 h bei 80 °C gerührt wurde. Auf diese Weise wurden säurelabile Hydrazonbindungen gespalten. Der Überstand mit Polymeren wurde nach dem Zentrifugieren isoliert und anschließend mit Natronlauge neutralisiert. Nach der Gefriertrocknung wurden diese in 6 ml Eluenten gelöst und über einen Autosampler auf die Säulen (drei hintereinandergeschaltete TSK-Gel-Säulen der Firma TosoHaas, G3000 PW<sub>XL</sub>, G4000 PW<sub>XL</sub> und G6000 PW<sub>XL</sub>) injiziert. Das Injektionsvolumen war 100  $\mu\text{l}$  und die Messungen erfolgten mit einem RI-Detektor (Bischoff RI-Detektor) bei einer Flussrate von 0,6 ml/min.

Mit Hilfe der Software WINGPC 4 der Firma PSS GmbH konnten die Molekulargewichtsverteilung sowie die statistischen Mittelwerte und die Polydispersität der Proben ermittelt werden. Die Kalibrierung der GPC-Apparatur wurde mit Pullulan-Standards vorgenommen. Mit den Mark-Houwink-Konstanten  $K = 97,8 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$ ,  $a = 0,52$  für Pullulane (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw.  $K = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ ml g}^{-1}$ ,  $a = 0,82$  für Polyacrylamid (in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und der Eichkurve wurden dann die Messdaten online jeweils direkt in die

entsprechende Molmasse der Polyacrylamid-Moleküle nach Gleichung (36) umgerechnet.

$$\lg M_2 = \frac{1}{1+a_2} \cdot \lg \frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \cdot \lg M_1 \quad (36)$$

Die statistischen Mittelwerte der Molekulargewichtsverteilungen ergaben sich nach Gleichung (37) und (38) aus der Stoffmenge  $n$ , der Molmasse  $M$  und der Masse  $m$  der jeweiligen Polymere  $i$ . Aus dem Verhältnis  $M_w/M_n$  wurde die Polydispersität berechnet.

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \quad (37)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} \quad (38)$$

## 6.5 Rheologische Untersuchungen

Die als Suspension aufbewahrten Proben Cell-HBS, Ref-Cell-HBS, Cell-HBS-PDS4380 und Ref-Cell-HBS-PDS4380 wurden auf 0,015 g/ml mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Viskositätswerte dieser Proben wurden in einem Brookfield-Viskosimeter (Brookfield DVII) mit der Spindel 85 bei unterschiedlichen Scherraten gemessen. Diese Daten wurden für alle Proben 100 Sekunden lang alle 10 Sekunden aufgenommen. Es wurde keine Änderung der Viskositätswerte mit der Zeit bzw. keine Sedimentation festgestellt. Daher konnte direkt der Mittelwert dieser Werte gegen die bei der Messung herrschende Scherrate aufgetragen werden.

## 6.6 Sedimentationsuntersuchungen

Für die Sedimentationsmessungen wurden dieselben Proben wie in 6.5 bei gleicher Konzentration untersucht. Die Veränderung der transversalen Lichtabsorption bis 60 Minuten wurde mit einem UV-Vis Spektrometer (Perkin Elmer Lambda 2) bei einer

Wellenlänge von 500 nm gemessen. Die relativen optischen Dichten konnten daraus durch Division durch den Nullabsorptionswert (Anfangsabsorption) berechnet werden.

### **6.7 Induzierte Micellenbildung**

Die Suspensionpolymerisation verlief insgesamt in 50 ml Flüssigkeit. 5 ml der Suspension von Cell-HBS-PDS4380 (Konzentration: 0,0284 g/ml) wurden in einen 100 ml Erlenmeyerkolben mit 40 ml deionisiertem Wasser zugegeben. Dazu wurden in 2 g Styrol gelöstes 25 mg Benzoylperoxid tropfenweise zugegeben, wobei die Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer bei der zweiten Stufe gerührt wurde. Die Reaktion wurde bei 80 °C unter Rückflusskühlung und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung in 100 ml Methanol gegeben. Das Produkt wurde zweimal mit Methanol und zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Zum Vergleich wurde die gleiche Menge an Referenzprobe entsprechend behandelt.

### **6.8 Mikroskopische Untersuchungen**

Die mikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Lichtmikroskop der Firma Olympus BX60 durchgeführt. Die getrockneten Proben sowie die Proben im wässrigen Milieu wurden bei gleicher Probenkonzentration wie bei den jeweiligen Referenzproben untersucht.

## 7 Zusammenfassung

Cellulose, einer der ältesten Polymerrohstoffe der chemische Industrie, ist heute noch eine wichtige nachwachsende Rohstoffquelle. Dabei wird das Potenzial der Cellulose mit ihren ungewöhnlichen Eigenschaften, insbesondere die Möglichkeiten der direkten Verwendung ihrer übermolekularen Strukturen, nur unzureichend ausgeschöpft. Aufgrund der zahlreichen Hydroxylgruppen, die fähig sind Wasserstoffbrücken zu bilden, bildet die Cellulose bei der Entstehung in der Pflanze von Natur aus besondere supramolekulare Strukturen und Morphologien.

Ziel dieser Arbeit war es, durch Verwendung solcher natürlich vorgebildeter Strukturen von Cellulosekristalliten neuartige Cellulosematerialien herzustellen, die nach selektiven Pfropfpolymerisationen an den Stirnflächen der Kristallite dazu fähig sind, übermolekulare Strukturen in kolloidalen bzw. feindispersen Dimensionen aufzubauen.

Um das zu ermöglichen, wurden zuerst gut definierte Strukturelemente der Cellulose isoliert. Um den nicht-kristallinen Anteil von Baumwollcellulose (Linters) zu entfernen, wurde dieser durch eine milde Hydrolyse bis zum „level off DP“ abgebaut. Der Verlauf der Hydrolyse wurde durch viskosimetrische Untersuchungen und Partikelgrößenanalysen kontrolliert. Die daraus resultierende mikrokristalline Cellulose war aufgrund der Dimensionen (Partikelgrößen bis 150  $\mu\text{m}$ ) und der Inhomogenitäten bezüglich ihrer morphologischen Beschaffenheit für einen Aufbau von geordneten Strukturen noch nicht direkt geeignet. Daher wurden diese Kristallagglomerate durch Ultraschallbehandlung zerkleinert und vereinheitlicht.

Nach Viskositätsmessungen und Partikelgrößenanalysen wurde die optimale Behandlungsdauer ausgewählt. Dabei wurde auch festgestellt, dass die Viskositätsmessungen in Kupferethylendiamin (Cuen) als Lösungsmittel vernünftiger Werte als in Eisen(III)-Weinsäure-Natrium-Komplex (EWNN) lieferten. Anhand von mikroskopischen Untersuchungen wurde die Bildung von Fransen und Defekte an ultraschallbehandelten Cellulosekristalliten ersichtlich. Es wurde versucht, diese Fransen durch milde Hydrolyse mit Enzymen zu entfernen. Dabei stellte sich aber eine starke Zunahme an reduzierenden Endgruppen heraus, die auf unerwünschte Reaktionen entlang der Cellulosekette hinweist. Daher wurde auf die Enzymbehandlung verzichtet

und die nur ultraschallbehandelte und fraktionierte Baumwoll-Cellulose als Ausgangsmaterial verwendet.

Als weiteres mögliches Ausgangsmaterial wurde Bakteriencellulose untersucht. Zur Isolierung der kristallinen Anteile wurde die Bakteriencellulose unter gleichen Reaktionsbedingungen wie Linters hydrolysiert und anschließend mit Ultraschall behandelt. Dabei konnten allerdings nur Gele und keine isolierten Mikrokristallite erhalten werden, so dass Bakteriencellulose nicht weiter Verwendung fand.

Ausgehend von den teil-abgebauten Baumwoll-Linters wurde zunächst deren Reaktivität durch selektive Modifizierung der reduzierenden Endgruppen erhöht und anschließend wurden diese mit synthetischen Prepolymeren gekoppelt. Zur direkten Pfropfung von Polymeren nach der sogenannten „grafting-to Methode“ wurden zuerst die reduzierenden Endgruppen der Cellulose selektiv mit 4-Hydrazinbenzoesäure umgesetzt. Anschließend wurden an die so eingeführten Säurefunktionen aminoterminierte Polysiloxane gebunden. Die Umsatzbestimmung dieser Pfropfreaktionen erfolgte aus dem gesamten Stickstoffgehalt und dem Gehalt an sauren Gruppen in den Pfropfprodukten.

Als eine andere Möglichkeit zur Pfropfung, wurde auch eine radikalische Polymerisation durch selektiv gebundene Radikalstarter durchgeführt. Für die Synthese eines asymmetrisch spaltenden Radikalstarters, p-Carboxyphenylazomethylmalonodinitril, wurde das Edukt 4-Aminobenzoessäure zuerst diazotiert und anschließend mit Methylmalonodinitril gekoppelt.

Nach Bindung dieses Starters an die Cellulose konnte daran durch thermisch initiierte Polymerisation Polyacrylamid gepfropft werden, ohne dass dabei nennenswerte Mengen an Homopolymeren entstanden.

Für eine quantitative Auswertung der Gewichtsanteile der an die Cellulose gebundenen Polyacrylamide wurde der Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse ermittelt. Für die Bestimmung des Polymerisationsgrads wurden zuerst die gebundenen Polymere durch Hydrolyse der säurelabilen Hydrazonbindungen aus der Cellulose abgespalten und anschließend mittels GPC untersucht.

## 7.1 Untersuchungen der Eigenschaften von Pffropfprodukten

Die nach der „grafting from“-Methode an die reduzierende Endgruppen der Cellulose eingeführten Polyacrylamide wurden mit Dansylchlorid zur Fluoreszenzmarkierung behandelt. Unter UV-Licht konnte eine blaue Färbung des an den Stirnflächen der mikrokristallinen Cellulose gepfropften Polyacrylamids erkannt werden, wobei die ungepfropfte Cellulose keine Färbung zeigte.

Diese durch selektive radikalische Pffropfpolymerisation der mikrokristallinen Cellulose erhaltenen Pffropfcopolymere zeigten allerdings keine deutliche Tendenz zur Ausbildung von übermolekularen Strukturen. Als Gründe dafür wurden die geringen Polaritätsunterschiede zwischen Cellulose und gepfropftem Polyacrylamid und mögliche Vernetzungen während der Polymerisation vermutet, die eine Bildung einer mehr oder weniger geordneten kolloidalen Überstruktur verhindern können.

Dagegen konnten an Produkten, die durch direkte Kopplung von Polydimethylsiloxan-Prepolymeren („grafting to“) erhalten worden waren, deutliche Unterschiede in ihren rheologischen und optischen Eigenschaften im Vergleich zu den entsprechend behandelten ungepfropften Referenzproben gesehen.

Bei den viskosimetrischen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die gepfropften Produkte bei Scherraten ab  $77 \text{ sec}^{-1}$  höhere Viskositätswerte als die Referenzproben hatten. Auch die Sedimentationsgeschwindigkeiten waren bei den gepfropften Cellulosen deutlich höher.

Im wässrigen Milieu wurden im Mikroskop unter polarisiertem Licht Interferenzfarben beobachtet, wobei dies bei der ungepfropften Referenzprobe nicht der Fall war. Nach der Gefriertrocknung wässriger Suspensionen von Pffropfprodukten konnten sogar mit bloßem Auge geordnete Schichtstrukturen erkannt werden.

Als weiteres wurden an denselben Produkten Versuche durchgeführt, bei denen eine Micellenbildung induziert wurde. Zu diesem Zweck wurde eine Suspensionspolymerisation durchgeführt, bei der Styrol in einer wässrigen Suspension von gepfropfter Cellulose (Cell-HBS-PDS4380) radikalisch durch Zugabe von Dibenzoylperoxid polymerisiert wurde. Nach diesem Vorgang wurden micellenähnliche Strukturen durch mikroskopische Aufnahmen beobachtet, wobei sich die gepfropften

Cellulosemikrokristallite an den Styroltropfen gesammelt und sich darauf organisiert hatten.

Das Pfropfprodukt Cell-HBS-PDS4380 wurde weiterhin im hydrophoben Milieu untersucht. Dafür wurde ein lipophiler Farbstoff in Silikonöl gelöst, und dieses wurde mit dem Pfropfprodukt als Suspension in Wasser gemischt. Nach wenigen Minuten war die Phasentrennung zwischen Wasser- und Öl-Phase ersichtlich, und die gepfropften Cellulosemikrokristallite reicherten sich in der mit Sudanrot III gefärbten Ölphase an, wobei die Referenzprobe in der Wasserphase blieb.

## 7.2 Ausblick

Diese Arbeit hat gezeigt, dass sich aus Baumwollcellulose isolierte Kristallitaggregate selektiv an den endständigen reduzierenden Gruppen pfpfen lassen. Solche Produkte sind stark anisotrop und asymmetrisch gepfropft. Sie zeigen eine deutliche Tendenz zur Ausbildung mehr oder weniger geordneter kolloidaler Überstrukturen.

Um Produkte zu erhalten, die zu hoch geordneten Überstrukturen mit besonderen Eigenschaften führen können, sind allerdings noch einige Probleme zu lösen, die in der vorliegenden Arbeit noch nicht befriedigend gelöst werden konnten:

Es sollten weitere Fraktionierungsmethoden entwickelt werden, die die Isolierung gleichmäßigerer Kristallitgrößen ermöglichen.

Da die bisher benutzten Hydrazonbindungen in sauren Milieus und bei hohen Temperaturen nicht stabil sind und sich leicht spalten lassen, sollten andere Reaktionswege zu einer selektiven Polymeranbindung untersucht werden.

Um die gebildeten Strukturen zu stabilisieren, ist es auch möglich, Vernetzungsreaktionen durchzuführen. Für diesen Zweck könnten beispielsweise die bei niedermolekularen Zuckern und Polysacchariden typisch verwendeten Vernetzungsmittel wie Epichlorohydrin oder Divinylsulfon [85] eingesetzt werden.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Gelbrich, M., *Untersuchungen zur Synthese neuartiger Cellulosematerialien durch topochemische Polymerreaktionen an mikrokristallinen Cellulosen*, in *Department of Macromolecular Chemistry/ Institute of Renewable Materials*. 1999, Technical University of Darmstadt: Darmstadt. p. 146.
- [2] Blackwell, J., F.J. Kolpak, and K.H. Gardner, *The structures of Celluloses I and II*. Tappi, 1978. **61**(1): p. 71-72.
- [3] Kroon-Batenburg, L.M.J., J. Kroon, and M.G. Nordholt, *Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibres*. Polymer Communications, 1986. **27**: p. 290.
- [4] Meyer, K.H. and L. Misch, *Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose*. Helv. Chim. Acta, 1937. **31**: p. 232-245.
- [5] Atalla, R.H. and D.L. VanderHart, *Studies of microstructure in native celluloses using solid state <sup>13</sup>C NMR*. Macromolecules, 1987. **17**: p. 1465-1472.
- [6] Atalla, R.H. and D.L. VanderHart, *Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state <sup>13</sup>C NMR*, in *Cellulose and Wood: Chemistry and Technology*, C. Schuerch, Editor. 1989, John Wiley and Sons: New York. p. 169-187.
- [7] Naegli, C., *Die Stärkekörner, Pflanzenphysiologische Untersuchungen*, ed. K. Schultness. 1858, Zürich.
- [8] Staudinger, H., *Über den micellaren oder makroskopischen Bau der Cellulosen*. Das Papier, 1951. **21/211**: p. 438-445.
- [9] Hess, K., *Die Ultratextur von Faserstoffen*. Das Papier, 1957. **11**(23/24): p. 553-562.
- [10] Hearle, J.W.S., *The Fine Structure of Fibres and Crystalline Polymers*. J. Appl. Polymer Sci., 1963. **7**: p. 1175-1192.
- [11] Hearle, J.W.S. and R.H. Peters, *Fibre Structure*. 1963, Butterworth: London, Manchester. p. 209.

- 
- [12] Temming, H., H. Grunert, and H. Huckfeldt, *Temming-Linters:Technische Informationen über Baumwollcellulose*. 2 ed. 1972, Glückstadt: Peter Temming AG.
- [13] Fengel, D. and G. Wegener, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1984, Berlin, New York: Walter de Gruyter.
- [14] Schramm, M., Z. Gromet, and S. Hestrin, *Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum. IV Enzyme systems present in a crude extract of glucose grown cells*. *Biochem. J.*, 1957. **67**: p. 679.
- [15] Schramm, M. and S. Hestrin, *Factors affecting Production of Cellulose at the Air/Liquid interface of a culture of Acetobacter xylinum*. *Journal of General Microbiology*, 1954. **11**: p. 123-129.
- [16] Hestrin, S. and M. Schramm, *Synthesis of cellulose by Acetobacter xylinum: preparation of freeze dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose*. *Biochem. J.*, 1954. **58**: p. 345.
- [17] Fan, L.T., M.M. Gharpuray, and Y.-H. Lee, *Cellulose Hydrolysis*. 1987, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [18] Philipp, B., et al., *Plaste Kautsch.*, 1981. **28**(9): p. 481-485.
- [19] Wood, T.M., *Enzymatic Conversion of Cellulose into D-Glucose*, in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, J.N. BeMiller, D.J. Manners, and R.J. Sturgeon, Editors. 1994, John Wiley & Sons: New York. p. 219-229.
- [20] Krässig, H.A., *Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity*. *Polymer Monographs*, ed. M.B. Huglin. Vol. 11. 1993, Berlin: Gordon and Breach Science Publishers.
- [21] Battista, O.A., *Hydrolysis and crystallization of cellulose*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1950. **42**(3): p. 502-507.
- [22] Ahlgren, P., *The application of microcrystalline cellulose in pharmaceutical tablet making*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1995. **1**: p. 12-16.
- [23] Baehr, M.U.E., *Untersuchungen zur Struktur und zum Bindemechanismus von Cellulosepulvern unter besonderer Berücksichtigung mechanisch zerkleinerter Produkte*. 1990, TU Braunschweig: Braunschweig.

- 
- [24] Morehead, F.F., *Ultrasonic disintegration of cellulose fibers before and after acid hydrolysis*. Textile Research Journal, 1950: p. 549-553.
- [25] Ranby, B.G., *The cellulose micelles*. Tappi, 1952. **35**(2): p. 53.
- [26] Dong, X.M., J.-F. Revol, and D.G. Gray, *Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites*. Langmuir, 1996. **12**: p. 2076-2082.
- [27] Dong, X.M. and D.G. Gray, *Effect of counterions on ordered phase formation in suspensions of charged rodlike cellulose crystallites*. Langmuir, 1997. **13**: p. 2404-2409.
- [28] Dong, X.M., J.-F. Revol, and D.G. Gray, *Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose*. Cellulose, 1998. **5**: p. 19-32.
- [29] Hieta, K., S. Kuga, and M. Usuda, *Electron Staining of Reducing Ends Evidences a Parallel-Chain Structure in Valonia Cellulose*. Biopolymers, 1984. **23**: p. 1807-1810.
- [30] Kuga, S. and R.M. Brown Jr., *Silver labeling of the reducing ends of bacterial cellulose*. Carbohydr. Res., 1988. **180**: p. 345-350.
- [31] Maurer, A. and D. Fengel, *Parallel orientation of the molecular chains in cellulose I and cellulose II deriving from higher plants*. Holz, Roh-, Werkst., 1992. **50**: p. 493.
- [32] Meyer, T., *Synthesewege zu neuen Hybridmaterialien aus stickstoffhaltigen Monomeren und silikatischen Partikeln*. 2001, TU Chemnitz: Chemnitz. p. 182.
- [33] Minko, S., et al., *Synthesis of Adaptive Polymer Brushes via "Grafting To" Approach from Melt*. Langmuir, 2002. **18**: p. 289-296.
- [34] Laible, R. and K. Hamann, *Formation of chemically bond polymer layers on oxide surfaces and their role in colloidal stability*. Adv. Colloid Interface Sci., 1980. **13**: p. 65.
- [35] Rühle, J., *Maßgeschneiderte Oberflächen*. Nachr. Chem. Tech. Lab., 1994. **42**(12): p. 1237-1246.

- 
- [36] Prucker, O. and J. Ruhe, *Mechanism of radical chain polymerizations initiated by azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles*. *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 602-613.
- [37] Prucker, O. and J. Ruhe, *Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators*. *Macromolecules*, 1998. **31**: p. 592-601.
- [38] Ruhe, J., *Polymers grafted from solid surfaces*. *Macromolecular Symposia*, 1997. **126**: p. 215-222.
- [39] Garnett, J.L., et al., *Significance of grafting in curing processes initiated by UV, excimer and ionising radiation sources*. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000. **57**(3-6): p. 355-359.
- [40] Gruber, E., C. Granzow, and T. Ott, *Neue Wege zur Kationisierung von Cellulose*. *Das Papier*, 1996. **50**(12): p. 729-734.
- [41] Hassanpour, S., *Radiation grafting of styrene and acrylonitrile to cellulose and polyethylene*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999. **55**(1): p. 41-45.
- [42] Kubota, H. and S. Suzuki, *Comparative examinations of reactivity of grafted celluloses prepared by u.v.- and ceric salt-initiated graftings*. *European Polymer Journal*, 1995. **31**(8): p. 701-704.
- [43] Kubota, H. and N. Shiobara, *Photografting of N-isopropylacrylamide on cellulose and temperature-responsive character of the resulting grafted celluloses*. *Reactive and Functional Polymers*, 1998. **37**: p. 219-224.
- [44] Ha, H., et al., *Study on radiation grafting of styrene on cotton cellulose*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1995. **46**(4-6): p. 823-827.
- [45] Jianqin, L., Z. Maolin, and H. Hongfei, *Pre-irradiation grafting of temperature sensitive hydrogel on cotton cellulose fabric*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999. **55**(1): p. 55-59.
- [46] Dessouki, A.M., et al., *Chemical reactive filter paper prepared by radiation-induced graft polymerization—I*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999. **54**(6): p. 627-635.

- 
- [47] Philipps, R.B., G.G. Quere, and V.T. Stannett, *Modification of Pulp and Paper by Graft Copolymerization*. Tappi, 1972. **6**: p. 858-867.
- [48] Nakatsuka, T., et al., *Graft Polymerization of Styrene on Phosphate-Modified Calcium Carbonate*. J. Colloid Interface Sci., 1983. **93**(1): p. 277-280.
- [49] Andresz, H., G.C. Richter, and B. Pfannemüller, *Chemische Synthese verzweigter Polysaccharide, Kopplung von Oligosacchariden und Amylose an verschiedene Träger durch Hydrasonbindung*. Makromolekulare Chemie, 1978. **179**: p. 301-312.
- [50] Beck, R.H., N.J. Klaff, and H.P.W. Röper, *Process for the production of amino-polyols*. 1996.
- [51] Beck, R.H., *The rise of renewable surfactants*. Specialty Chemicals, 1997. **6/7**: p. 153-156.
- [52] Green, J.W., *The Halogen Oxidation of simple Carbohydrates, excluding the action of Periodic Acid*. Adv. Carbohydr. Chem., 1948. **3**: p. 129-184.
- [53] Pfannemüller, B., G. Richter, and H. Andreß, *Synthese verzweigter Polysaccharide auf Amylosebasis*. Starch/Stärke, 1973. **25**(612): p. 396-402.
- [54] Gruber, E. and M. Gelbrich, *Kolloid-Strukturen nach topochemischer Umsetzung von Cellulose*. Das Papier, 1998. **52**(12): p. 755-758.
- [55] Geiger, E. and A. Wissler, *Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III. Die quantitative Bestimmung der Carbonylgruppen in Hydrocellulosen*. Helv. Chim. Acta, 1945. **28**: p. 1638-1647.
- [56] Wennerblom, A., *Determination of Carbonyl Groups in Hydrocellulose*. Svensk Papperstidning, 1961. **64**(14): p. 519-523.
- [57] Zellcheming-Merkblatt, *Prüfung der Cellulose Bestimmung der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  in Eisen III-Weinsäure-Natriumkomplex,  $EWNN_{mod(NaCl)}$* . 1969, Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.
- [58] Gruber, E., *Microgel particles in solutions of cellulose and cellulose derivatives*. Cellulose Chemistry and Technology, 1979. **13**: p. 259-278.
- [59] *International Standard, in ISO 5351/1*.

- 
- [60] Kurata, M. and Y. Tsunashima, *Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules*, in *Polymer Handbook*, I. Brandrup, Grulke, Editor. 1999, J. Wiley.
- [61] Philipp, B., W. Rehder, and H. Lang, *Zur Carboxylbestimmung in Chemiezellstoffen*. Das Papier, 1965. **19**(1): p. 1-9.
- [62] Davidson, G.F., *The Acidic Properties of Cotton Cellulose and Derived Oxycelluloses; Part II: The Absorption of Methylene Blue*. J. Text. Inst., 1948. **39**: p. T65-T86.
- [63] Szabolcs, O., *Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der reduzierenden Carbonylgruppen in der Cellulose*. Das Papier, 1961. **15**(2): p. 41-44.
- [64] Nuyken, O., J. Gerum, and R. Steinhausen, *Differentialkalorimetrie (DSC) einiger monomerer und polymerer Azo-Verbindungen*. Makromolekulare Chemie, 1979. **180**: p. 1497-1507.
- [65] Nuyken, O. and R. Kerber, *Über die Eigenschaften einiger wasserlöslicher Azo-Initiatoren*. Makromolekulare Chemie, 1978. **179**: p. 2845-2857.
- [66] Nuyken, O., M. Dorn, and R. Kerber, *Co- und Terpolymerisation von Butadien und Styrol mit Phenyl(3-vinylphenylazo)sulfid*. Makromolekulare Chemie, 1979. **180**: p. 1651.
- [67] Nuyken, O., et al., *Core-shell-polymers based on polymeric azo initiators*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994. **47**(12): p. 903.
- [68] Nuyken, O., et al., *Core-shell polymers as reinforcing polymeric fillers for elastomers*. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995. **48**(11): p. 784.
- [69] Smith, C.E., *Cross-linking polymeric materials*. 1964, Hercules Powder Company: Wilmington, Del.
- [70] Ham, G.E., *Method of preparing polymers*. 1954, The Chemstrand Corporation: Decatur, Ala.
- [71] Kerber, R. and O. Nuyken, *Substituenteneinfluss auf die Kinetik des thermischen Zerfalls von unsymmetrischen Azonitrilen und Azodinitrilen*. Die Makromolekulare Chemie, 1973. **164**: p. 183-202.

- 
- [72] Kerber, R., O. Nuyken, and V. Pasupathy, *Der asynchrone Zerfall einiger Arylazomalodinitrile*. Die Makromolekulare Chemie, 1973. **170**: p. 155-164.
- [73] Means, G.E. and R.E. Feeney, *Chemical modification of proteins*. 1971, San Francisco, California: Holden-Day, Inc.
- [74] Hu, H.-Y. and A.M. Gold, *Kinetics of Glycogen Phosphorylase a with a series of Semisynthetic, Branched Saccharides. A Model for Binding of Polysaccharide Substrates*. Biochemistry, 1975. **14**(10): p. 2224-2230.
- [75] Isogai, A., C. Kitaoka, and F. Onabe, *Effects of Carboxyl Groups in Pulp on Retention of Alkylketene Dimer*. J. Pulp Paper Sci., 1997. **23**(5): p. J215-J219.
- [76] Kunze, U.R., *Grundlagen der quantitativen Analyse*. 2 ed. 1986, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- [77] Albertsson, U. and F. Nordung, *Bestimmung von Carbonylgruppen in technischen Zellstoffen mit der Hydrazinmethode*. Faserforschung und Textiltechnik, 1967. **18**(9): p. 445-446.
- [78] Stocks, S.J., et al., *A fluorometric assay of the degree of modification of protein primary amines with poly(ethyleneglycol)*. Anal. Biochem., 1986. **154**: p. 232-234.
- [79] Tanaka, H. and L. Ödberg, *Preparation of cationic polyacrylamides by a modified Hofmann reaction: Fluorescent labeling of cationic polyacrylamides*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1989. **27**: p. 4329-4339.
- [80] Tsubokawa, N., M. Hosoya, and J. Kurumada, *Grafting reaction of surface carboxyl groups on carbon black with polymers having terminal hydroxyl or amino groups using N,N'-dicyclohexylcarbodiimide as a condensing agent*. Reactive and Functional Polymers, 1995. **27**(1): p. 75-81.
- [81] Sykes, P., *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*. 9 ed. 1988, Weinheim: VCH.
- [82] Carey, F.A. and R.J. Sundberg, *Organische Chemie*. 1995, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH.

- 
- [83] Geiger, E., *Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose (I). Nachweis von Carboxyl- und Carbonylgruppen in Oxycellulose und von Carbonylgruppen in Hydrocellulose.* Helv. Chim. Acta, 1945. **28**: p. 283-291.
- [84] Hoare, D.G. and D.E. Koshland, *A method for the quantitative modification and estimation of carboxylic acid groups in proteins.* J. Biol. Chem, 1967. **242**(10): p. 2447-2453.
- [85] Emmerling, W.N. and B. Pfannemüller, *Membrantrennschichten aus monomolekularen Filmen von synthetischen Glycolipiden.* Colloid & Polymer Sci., 1983. **261**: p. 677-687.

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben:

Name: Eray Sipahi Saglam  
Geburtsdatum: 07.06.1975  
Geburtsort: Ankara  
Familienstand: verheiratet

### Schulbildung:

1981 - 1983 Grundschule Mehmet Emin Yurdakul/Istanbul  
1983 - 1985 Grundschule Wesperloh/Hamburg  
1985 - 1986 Grundschule 12 Eylül/Istanbul  
1986 - 1990 Ankara Anatolisches Gymnasium/Ankara  
1990 - 1992 Bornova Anatolisches Gymnasium/Izmir

### Studium:

1992 - 1999 Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Hacettepe und  
Master in Polymerforschung und Technologie an der Universität  
Ortadogu Teknik/Ankara  
1997 - 1999 Diplomarbeit zum Thema: „Studies on Epoxy Modified by Recycled  
Rubber“ bei Prof. Dr. Güneri Akovali  
am Institut für Polymerforschung und Technologie/Ankara  
seit 12/1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiterin und Promotionsarbeit  
bei Prof. Dr. phil. E. Gruber  
an der Technischen Universität Darmstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 03.12.2002

Eray Sipahi Saglam