

Zur Morphologie und Gitterumwandlung bei der Alkalisierung von Cellulose

H. J. PURZ und H.-P. FINK

Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, DDR-1530 Teltow-Seehof

Mittels Elektronenmikroskopie und Röntgenweitwinkelstreuung werden an unterschiedlichen Cellulosearten Veränderungen der Morphologie in Verbindung mit dem Gitterumwandlungsprozeß infolge Einwirkung wäßriger und ethanolischer NaOH-Lösungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß mit der Gitterumwandlung von Cellulose I in Cellulose II generell Veränderungen der mikrofibrillaren morphologischen Struktur der Cellulose verbunden sind, wobei Unterschiede zwischen Bakterienzellulose (BC) und Fichtensulfatzellstoff (FSZ) einerseits und Baumwoll-Linters (BWL) andererseits bestehen. Durch Einwirkung wäßriger NaOH wird die mikrofibrillare Struktur von BC und FSZ zerstört, während bei BWL feinfibrillare, flexible Strukturelemente verbleiben. Unter speziellen Behandlungsbedingungen mit ethanolischer NaOH werden bei BC und FSZ im Zusammenhang mit der Gitterumwandlung shish-kebab-Strukturen ausgebildet.

О морфологии и структурных превращениях при мерсеризации целлюлозы

Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы изменения морфологии различных типов целлюлозы, связанные с процессом перестройки решетки, в зависимости от воздействия растворов NaOH в воде или этаноле. Установлено, что перестройка решетки целлюлозы I в целлюлозу II всегда связана с изменениями микрофибрillярной морфологической структуры целлюлозы, причем наблюдаются различия между бактериальной целлюлозой (БЦ) и елевой сульфитной целлюлозой (ЕСЦ), с одной стороны, и хлопковым линтом (ХЛ), с другой стороны. Воздействием водных растворов NaOH разрушается микрофибрillярная структура БЦ и ЕСЦ, в то время, как у ХЛ сохраняются тонкофибрillярные гибкие структурные элементы. В специфических условиях обработки раствором NaOH в этаноле в случае БЦ и ЕСЦ образуются структуры типа „шиш-кеbab“ в связи с перестройкой решетки.

Morphology and lattice transitions during alkaline treatment of cellulose

By means of electron microscopy and wide angle X-ray scattering morphological changes in relation to the lattice transition process of different celluloses due to the effect of aqueous and ethanolic NaOH solutions are investigated. The lattice transition of cellulose I to cellulose II was found to be generally combined with changes of the microfibrillar morphological structure of cellulose being different in bacterial cellulose and spruce wood pulp and in cotton linters. By the effect of aqueous NaOH the microfibrillar structure of bacterial cellulose and spruce wood pulp is destroyed whereas the fine fibrillar flexible structural elements of cotton linters are maintained. Under particular conditions the treatment of bacterial cellulose and spruce wood pulp with ethanolic NaOH results in shish-kebab structures combined with lattice conversion.

1. Einleitung

Für viele chemisch-technische Prozesse der Celluloseverarbeitung stellt die Umsetzung der Cellulose mit Natronlauge eine wichtige Verfahrensstufe dar. Mit dieser Umsetzung einher gehen Veränderungen der physikalischen Struktur der Cellulose. Von einer bestimmten NaOH-Konzentration an erfolgt eine Gitterumwandlung, wobei nach Alkalisierung mit anschließender Neutralwäsche und Trocknung aus der Cellulose I die Cellulose II gebildet wird. Hiermit in Zusammenhang ist ebenfalls ein Einfluß der Natronlaugenbehandlung auf die morphologische (fibrillare) Struktur der Cellulose zu erwarten.

Die Frage der Gitterumwandlung infolge Natronlaugenbehandlung wurde mit Hilfe röntgenographischer Methoden in der Vergangenheit ausführlich untersucht (s. z. B. [1]). Neuere Erkenntnisse zur Kristallstruktur der Cellulosemodifikationen [2–5] werden im Zusammenhang mit der Cellulose I-II-Umwandlung nicht immer einheitlich diskutiert [5–7], wobei auch die Frage der Reversibilität einzelner Stufen dieses mehrstufigen Prozesses eine Rolle spielt [8].

Die morphologischen Veränderungen der fibrillaren Struktur per Cellulose durch eine Natronlaugenbehandlung fanden im Vergleich zum Gitterumwandlungsprozeß weniger Beachtung. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von KOLPAK et al. [9] ergaben, daß mercerisierte Baumwolle eine fibrillare Struktur aufweist, wobei die Mikrofibrillen im Vergleich zur nativen Baumwolle weniger steif und „glatt“ erscheinen. Von SARKO [7] wurde an Ramie nachgewiesen, daß die äußere Erscheinung der Fibrillarstruktur nach der Mercerisierung nahezu unverändert bleibt. CHANZY et al. [10–12] fanden an Valonia-Cellulose, daß die fibrillare Struktur des Ausgangsmaterials im Verlauf der Alkalisierung mit ethanolischer NaOH-Lösung zu einer shish-kebab-Morphologie umgewandelt wird. Elektronen-Beugungsaufnahmen ergaben, daß das Rückgrat (shish) dieser Struktur im Gitter der Cellulose I kristallisiert ist, während die

Seitenlamellen (kebab) als Cellulose II vorliegen. Voraussetzung für die Bildung der shish-kebab-Struktur war allerdings ein der Mercerisierung vorausgehender säurehydrolytischer Abbau der Valonia-Cellulose, durch den die vorliegenden Mikrofibrillen in kleinere fibrillare Untereinheiten aufgespalten werden können [13–16]. Zum anderen konnte durch morphologische Untersuchungen nachgewiesen werden, daß die Fibrillen der verschiedenen nativen Cellulosen unterschiedliche Größen besitzen [17]. Anhand der Beispiele Baumwolle und Valonia-Cellulose wird deutlich, daß die mit einer Alkalisierung einhergehenden morphologischen Veränderungen unterschiedlich sein können. Über die morphologische Veränderung und Zerstörung der mikrofibrillaren Struktur der Cellulose durch Einwirkung wäßriger NaOH-Lösungen ist bereits in einer früheren Arbeit [18] berichtet worden, wobei auch auf spezielle Probleme bei derartigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen hingewiesen wurde. Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist es, an den Cellulosearten Bakterienzellulose, Fichtensulfatzellstoff und Baumwoll-Linters in Abhängigkeit von der Behandlung mit NaOH auftretende morphologische Veränderungen elektronenmikroskopisch zu verfolgen und in Beziehung zum Gitterumwandlungsprozeß zu setzen. Neben dem Einfluß der Celluloseart selbst sollen dabei auch andere Einflußgrößen, wie die Trocknungsart bei Bakterienzellulose, der Konzentrationseinfluß von wäßriger und alkoholischer NaOH-Lösung und die Parameter Behandlungzeit und -temperatur, untersucht werden.

2. Experimentelles

2.1. Probenmaterial

Für die Untersuchungen wurden gebeuchte und gebleichte Baumwoll-Linters (BWL) mit einem DP von 1600, Bakterienzellulose (BC) vom Bakterienstamm Acetobacter xylinum

Tabelle 1. Einfluß wässriger NaOH-Lösungen auf Gittertyp und Morphologie unterschiedlicher Cellulosearten

Cellulosematerial	NaOH-Konz. wäßrig %	Zeit h	Temp. °C	Gittertyp	Morphologie
BC, initialfeuchte Dispersion	—	—	—	100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur 50 bis 100 nm Bandbreite
BC, initialfeuchte Dispersion	10	1	20	100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur erhalten
BC, initialfeuchte Dispersion	12	1	20	100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur stark angegriffen
BC, initialfeuchte Dispersion	15	1	20	80% Cellulose II	
BC, initialfeuchte Dispersion	17,5	1	20	> 90% Cellulose II	
BC, initialfeuchte Dispersion	20	1	20	—	
BC, initialfeuchte Dispersion	25	1	20	—	
FSZ, Blattbildnertrocknung (90°C, 5 min)	—	—	—	100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur: ca. 10 bis 20 nm
FSZ, Blattbildnertrocknung (90°C, 5 min)	10	1	20	nahezu 100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur erhalten
FSZ, Blattbildnertrocknung (90°C, 5 min)	11	1	20	nahezu 100% Cellulose II	nahezu vollständige Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur
FSZ, Blattbildnertrocknung (90°C, 5 min)	12	1	20	nahezu 100% Cellulose II	
FSZ, Blattbildnertrocknung (90°C, 5 min)	15	1	20	—	
BWL, lufttrocken	—	—	—	100% Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur: 50 bis 80 nm
BWL, lufttrocken	12	1	20	50% Cellulose II	Mikrofibrillarstruktur geringfügig verändert
BWL, lufttrocken	15	1	20	80% Cellulose II	Veränderung der Mikrofibrillarstruktur
BWL, lufttrocken	20	1	20	nahezu 100% Cellulose II	starke Veränderung der Mikrofibrillarstruktur
BWL, lufttrocken	22	1	20		feinfibrillare, flexible Strukturelemente (Netzwerk)
BWL, lufttrocken	22	6 × 4 h	20		
BWL, lufttrocken	25	1	20		

NCIB 8034 mit einem DP von 2000 und Fichtensulfatzellstoff (FSZ) mit einem DP von 468 verwendet. Die Bakterienzellulose wurde in mehreren Stufen gereinigt. Nach 24 h Wässerung wurde das Bakterieneiweiß durch eine Behandlung mit 1%iger Natronlauge (1 h, 100°C) entfernt. Die Bakterienzellulose wurde dann mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Für die weiteren Probenbehandlungen wurde sowohl initialfeuchte als auch nach unterschiedlichen Verfahren getrocknete BC eingesetzt. Bei BWL und FSZ wurde von einem getrockneten Vlies (Blattbildnertrocknung: 90°C, 5 min) ausgegangen.

2.2. Probenbehandlung

Bei der Behandlung der verschiedenen nativen Celluloseproben wurden die Alkalisierbedingungen schrittweise so verändert, bis eine vollständige Gitterumwandlung der Cellulose-I- in die Cellulose-II-Modifikation erreicht wurde. Die NaOH-Behandlung erfolgte generell bei hohem Flottenverhältnis (mindestens 1 : 500) in Polyethylengefäßen. Die mit wässriger NaOH unterschiedlicher Konzentration behandelten Proben wurden anschließend mit aqua dest. neutral gewaschen. Die Neutralwässer der in 5% bzw. 10% ethanolischer NaOH-Lösung (80 Vol.-% Ethanol) behandelten Proben erfolgte mit 80%igem Ethanol. Die so neutralisierten Proben wurden im allgemeinen an der Luft getrocknet. In den Tabellen 1 bis 4 sind die wichtigsten Behandlungsparameter explizit aufgeführt.

Neben dem Konzentrationseinfluß der NaOH (in wässrigen Lösungen) auf die verschiedenen Cellulosetypen wurde bei BC der Einfluß des Trocknungsverfahrens auf die Veränderung der physikalischen Struktur untersucht. Folgende Probenvarianten kamen zum Einsatz: Trocknung bei 90°C zur Blattbildung, Trocknung bei Raumtemperatur an der Luft (20°C), Trocknung durch Lösungsmittelaustausch (Methanol-Aceton-Cyclohexan), Gefriertrocknung, initialfeuchter nativer BC-Verbund nach Kultivierung und initialfeuchte Dispersion der BC. Die Einwirkzeit der NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration wurde von 1 h auf 22 h, 48 h bzw. 72 h erhöht, und es wurde bei Behandlungstemperaturen von 1°C bzw. 20°C gearbeitet. An allen drei Cellulosen wurde sowohl an unbehandeltem Probenmaterial geprüft, inwieweit mit 10%iger ethanolischer NaOH-Lösung in Abhängigkeit von der Einwirkzeit eine shish-kebab-Struktur ausgebildet wird.

2.3. Elektronenmikroskopische Präparations- und Untersuchungsmethodik (EM)

Für die morphologische Untersuchung der verschiedenen behandelten Celluloseproben wurde die Oberflächenabdrucktechnik und für die Direktdurchstrahlung die Suspensionsmethode eingesetzt. Zur Herstellung von Oberflächendirektabdruckfilmen erfolgte eine Pt-Ir/C-Schrägbeschattung. Danach wurde der Abdruckfilm durch eine H₂SO₄-Konzentrationsreihe von 70%,

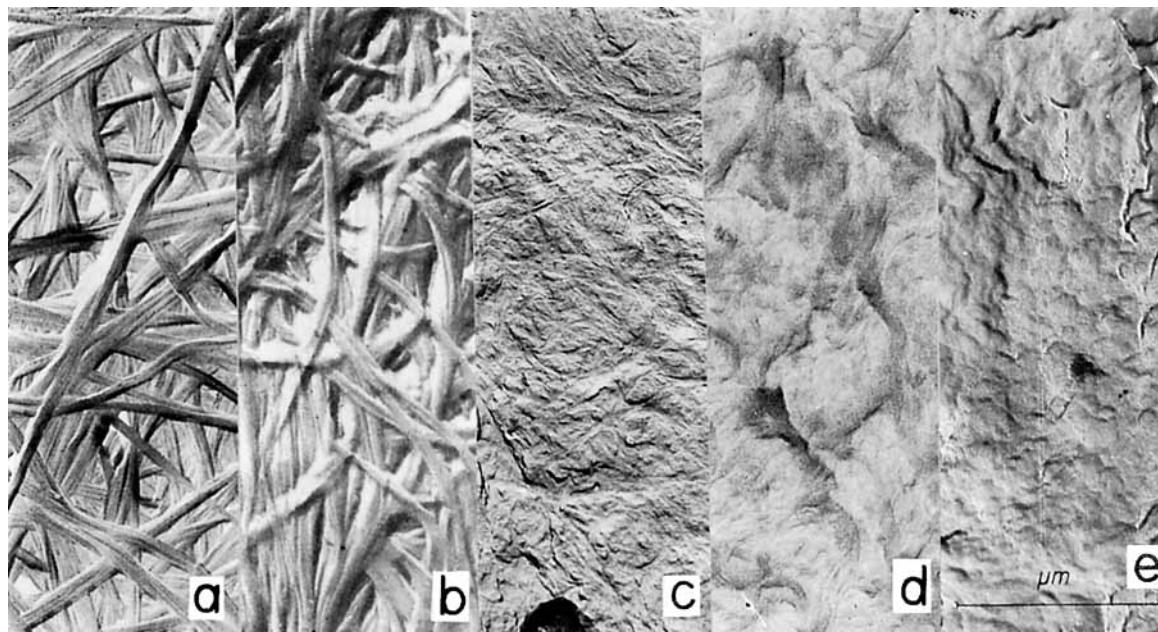


Bild 1. Veränderung der Mikrofibrillarstruktur von BC, Dispersion oder Verbund, initialfeucht. Einwirkung wässriger NaOH steigender Konzentration, $t = 1 \text{ h}$, $T = 20^\circ\text{C}$, Neutralwäsche, Lufttrocknung. a — unbeschädigte BC, b — 10% NaOH, c — 12% NaOH, d — 15% NaOH, e — 17,5% NaOH

50% und 20% von der Cellulose befreit und mit aqua dest. neutral gewaschen. Für die Direktdurchstrahlung des cellullosischen Materials wurde die Suspensionspräparation angewandt. Dazu wurde die in Wasser dispergierte Celluloseprobe entweder durch direktes Auftröpfen oder Ultraschallvernebelung auf C-befilmte Au-Objekträger netze aufgebracht und nach Lufttrocknung der entsprechenden Behandlung mit einer NaOH-Lösung unterzogen. Nach der Neutralwäsche in aqua dest. bzw. in 80%igem Ethanol wurden die Präparate getrocknet und zur Kontraststeigerung mit Pt-Ir/C schräg beschattet.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Transmissionselektronenmikroskop SEM 3-2 (Werk für Fernsehelektronik Berlin-Oberschöneweide) bei 60 kV.

2.4. Röntgenweitwinkelstreuung (RWWS)

Die röntgenographische Untersuchung des Gitterumwandlungsprozesses erfolgte mittels RWWS-Filmmethode. Dazu wurden Aufnahmen in Flachfilmtechnik bei einem Präparat-Film-Abstand von 60 mm angefertigt. Es wurde CuK α -Strahlung (40 kV, 35 mA) verwendet, zur Unterdrückung der K β -Linie befand sich ein Ni-Filter im Strahlengang. Zur Abschätzung von Modifikationsanteilen (Cellulose I/Cellulose II) wurden die Streubilder der zu untersuchenden Proben mit den RWWS-Aufnahmen einer definierten Mischungsreihe verglichen, wobei ein Fehler von etwa $\pm 10\%$ in Rechnung zu stellen ist.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Einwirkung wässriger NaOH-Lösungen

3.1.1. Einfluß der Konzentration der wässrigen NaOH-Lösungen (Tabelle 1)

Bakterienzellulose (BC)

Bei der Behandlung der nativen Cellulosen mit steigender Konzentration an NaOH (1 h Einwirkzeit und 20°C) wird die typische mikrofibrillare Struktur (Fibrillenband) verändert und schließlich zerstört. Dieser Konzentrationseinfluß soll an elektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen zunächst am Beispiel einer initial-

feuchten BC demonstriert werden. Wie aus Bild 1 durch Vergleich mit dem unbeschädigten Ausgangsmaterial (Mikrofibrillarstruktur: Bandbreite 50 bis 100 nm) zu entnehmen ist, zeigt sich nach der Behandlung mit 10%iger NaOH noch keine erkennbare Veränderung der mikrofibrillaren Struktur. Durch 12- bis 15%ige NaOH (1 h, 20°C) dagegen wird die Mikrofibrillarstruktur bereits stark angegriffen (Bild 1c, 1d). NaOH-Konzentrationen über 15% NaOH (z. B. 17,5%, vgl. Bild 1e) führen zu einer total zerstörten Mikrofibrillarstruktur, die auch durch höhere Konzentrationen in ihrer morphologischen Struktur nicht erkennbar weiter verändert wird.

Die Röntgenweitwinkeluntersuchungen ergaben, daß bei 20°C und einer NaOH-Konzentration von 15% bei der initialfeucht eingesetzten BC-Dispersion die Gitterumwandlung nur zu 80% in Cellulose II erfolgt, während bei 17,5% NaOH (1 h, 20°C) die Gitterumwandlung in Cellulose II nahezu vollständig vollzogen ist (Bild 2).

Fichtensulfatzellstoff (FSZ)

Für die Untersuchung des Konzentrationseinflusses der NaOH beim FSZ wurde von einem getrockneten Vlies (Blattbildnertrocknung: 90°C , 5 min) ausgegangen. Wie aus Bild 3 deutlich zu erkennen ist, erfolgt hier die Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur schon im Konzentrationsbereich von 10% bis 12% NaOH, indem die dominierende Individualität der Mikrofibrille verschwindet. Dieser Prozeß ist schon in 11%iger NaOH (1 h, 20°C) beinahe vollständig vollzogen, und parallel dazu läßt sich auch eine nahezu 100%ige Umwandlung in Cellulose II feststellen, wie aus den Röntgendiagrammen (Bild 4) hervorgeht. Höhere NaOH-Konzentrationen führen zu keinem wesentlich anderen Ergebnis.

Baumwoll-Linters (BWL)

Bei einstündiger Behandlung der BWL mit NaOH-Lösungen steigender Konzentration wurde ebenfalls von einem lufttrockenen Material ausgegangen. Aus der Gegen-

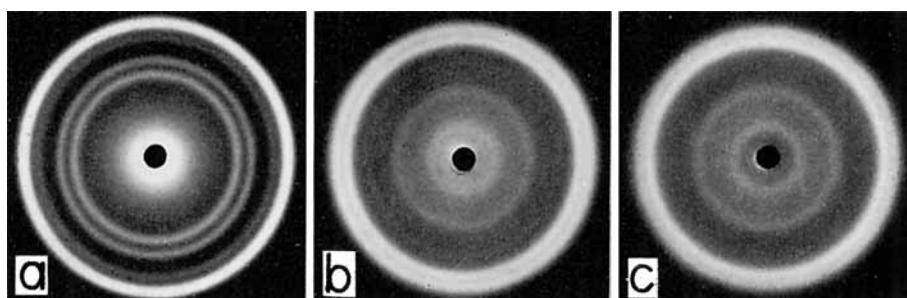


Bild 2. Röntgenweitwinkeldiagramme von BC in Abhängigkeit von der Natronlaugenkonzentration (initialfeuchte BC-Dispersion als Ausgangsmaterial, mit wässriger NaOH 1 h bei 20°C behandelt, neutral gewaschen und getrocknet). a — unbehandelte, getrocknete BC, b — 15% NaOH, c — 17,5% NaOH

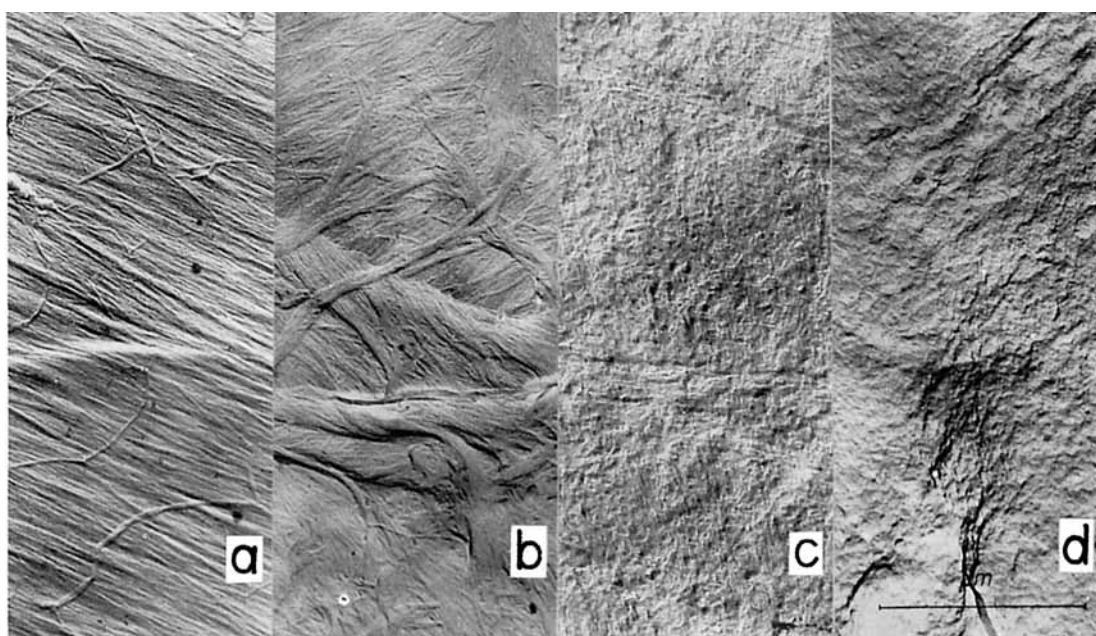


Bild 3. Veränderung der Mikrofibrillarstruktur von FSZ (Blattbildneretrocknung) in Abhängigkeit von der Einwirkung wässriger NaOH steigender Konzentration, 1 h bei 20°C, Neutralwäsche, Lufttrocknung, Oberflächenabdruck. a — unbehandelter FSZ, b — 10% NaOH, c — 11% NaOH, d — 12% NaOH

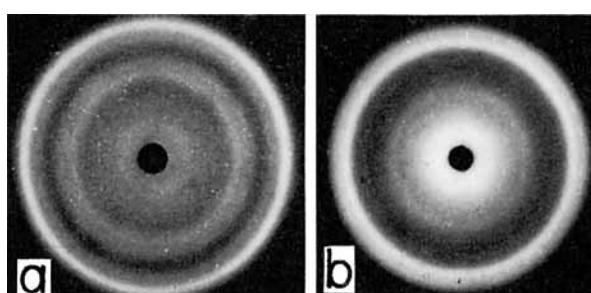


Bild 4. Röntgenweitwinkeldiagramme von FSZ in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration (Ausgangsmaterial am Blattbildner getrocknet, mit wässriger NaOH 1 h bei 20°C behandelt, neutral gewaschen und getrocknet). a — 10% NaOH, b — 11% NaOH

überstellung der verschiedenen Behandlungsstufen im Bild 5 geht hervor, daß eine 12%ige NaOH einen geringen Einfluß auf die Mikrofibrillarstruktur hat. Eine stärkere Veränderung setzt erst bei 15% (1 h, 20°C) ein, die dann mit 20% NaOH (1 h, 20°C) abgeschlossen zu sein scheint, denn auch die Behandlung mit 25% NaOH (1 h, 20°C)

führt zu keinem anderen morphologischen Erscheinungsbild als einer sehr feinfibrillaren Struktur mit flexiblen Strukturelementen, deren Bildung mit der Schrumpfung während des spannungslosen Trocknens zusammenhängen dürfte. Für einen Vergleich mit den in [9] mitgeteilten Ergebnissen an Baumwolle wurde eine Probe unter vergleichbaren Bedingungen (22% NaOH, 6 mal 4 h bei 20°C) behandelt. In Übereinstimmung mit [9] konnte gezeigt werden, daß bei BWL auch nach der Gitterumwandlung eine Fibrillarstruktur erhalten bleibt, jedoch sind Unterschiede zum Ausgangsmaterial in der Weise zu verzeichnen, daß die flexibleren, feinfibrillarer Strukturrelemente in einem untereinander verbundenen Netzwerk angeordnet sind (vgl. Bilder 3a bis d und [9]). In dem darüber liegenden Strukturniveau der Makrofibrillen von BWL sind infolge einer NaOH-Behandlung ein teilweises Glätten der Fibrillarstruktur sowie Korrosionserscheinungen zu verzeichnen, wie mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen gezeigt werden konnte [19, 20].

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben bei den BWL, daß oberhalb von 15% NaOH — bei 20% und 22% NaOH-Einwirkung — eine nahezu vollständige Umwandlung in Cellulose II erfolgt ist.

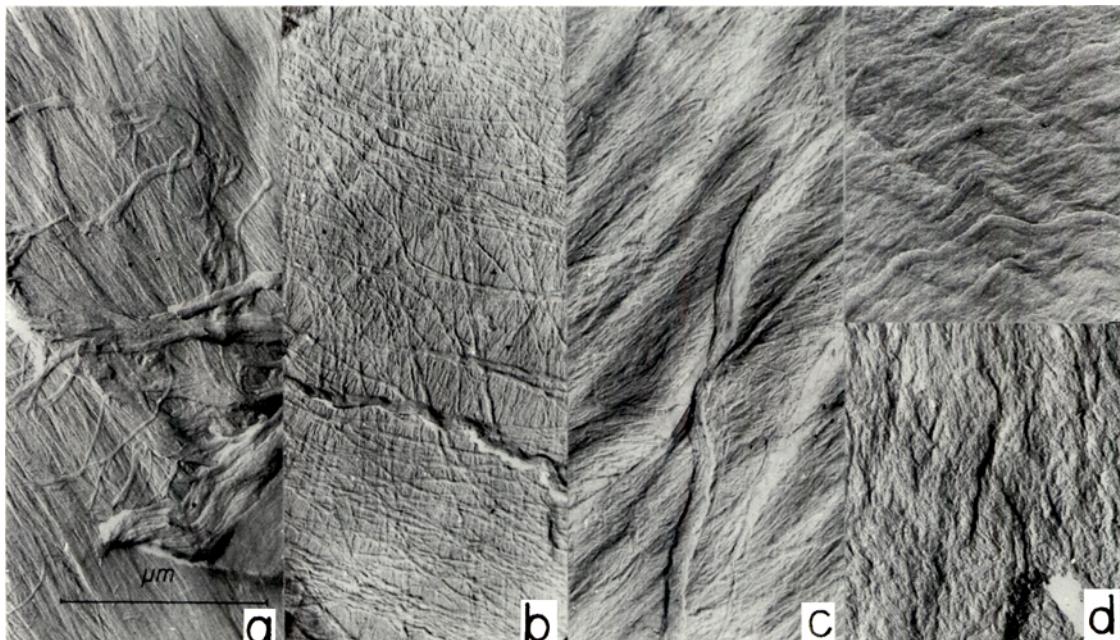


Bild 5. Einfluß wässriger NaOH auf die Mikrofibrillarstruktur von BWL in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration, 1 h bei 20°C, Neutralwäsche, Lufttrocknung, Oberflächenabdruck. a — unbehandelte BWL, b — 12% NaOH, c — 15% NaOH, d — 25% NaOH

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß für die Veränderung bzw. die Zerstörung der ursprünglichen mikrofibrillaren Struktur (Band bzw. Strang) eine bestimmte, von der Celluloseart abhängige Mindestkonzentration an NaOH erforderlich ist, ähnlich wie es für die Gitterumwandlung der Cellulose bekannt ist. Die Zerstörung der Mikrofibrillen erfolgt bei BC und FSZ von einer bestimmten NaOH-Konzentration an mit einem relativ scharfen morphologischen Übergang, wobei FSZ die geringere Beständigkeit aufweist. Die Aufhebung der mikrofibrillaren Strukturen verläuft in beiden Fällen symbiotisch mit der nahezu vollständigen Gitterumwandlung von Cellulose I in II.

3.1.2. Einfluß des Ausgangs- bzw. Trocknungszustandes von BC

Bakterienzellulose ist für die Untersuchung des Trocknungszustandes besonders geeignet, da sie im initialfeuchten Zustand (nativer Verbund) einen WRV-Wert

bis annähernd 1000% aufweist und beim Wasserentzug besonders starke strukturelle Veränderungen zu erwarten sind. Neben der initialfeuchten BC im nativen Verbund bzw. als Dispersion wurden Proben eingesetzt, die einer Trocknung bei höherer Temperatur, einer Lufttrocknung bei 20°C sowie einem Lösungsmittelaustausch unterzogen wurden (Tabelle 2).

Nach einer Behandlung der unterschiedlich getrockneten bzw. feuchten BC-Proben mit 17,5% wässriger NaOH (1 h, 20°C) ergibt sich folgendes Bild. Bei einer initialfeuchten Dispersion (aufgeschlagener BC-Vliesverbund) wird unter diesen Behandlungsbedingungen für die Oberflächenabdruckpräparation der elektronenmikroskopischen Untersuchung bzw. für die Röntgenweitwinkelauflnahmen eine vollständige Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur sowie eine nahezu vollständige (> 90%) Umwandlung in Cellulose II erreicht. Wird diesen Behandlungsbedingungen ein nativer Vliesverbund ausgesetzt, geht der Umwandlungsgrad geringfügig auf 80% bis 90% Cellulose

Tabelle 2. Einfluß des Trocknungsverfahrens von BC auf Gitter und Morphologie bei der Alkalisierung

BC, Trocknungsverfahren	NaOH-Konz. wäßrig %	Zeit h	Temp. °C	Gittertyp	Morphologie
initialfeuchte Dispersion	17,5	1	20	> 90% Cellulose II	
nativer Vliesverbund (initialfeucht)	17,5	1	20	80 bis 90% Cellulose II	
Gefrieretrocknung	17,5	1	20	50 bis 60% Cellulose II	
Lösungsmittelaustausch (MAC)	17,5	1	20	50 bis 60% Cellulose II	
Blattbildetrocknung, 90°C, 5 min	17,5	1	20	50 bis 60% Cellulose II	
Lufttrocknung, 20°C	17,5	1	20	20 bis 40% Cellulose II	Mikrofibrillarstruktur weitgehend erhalten, zum Teil angegriffen

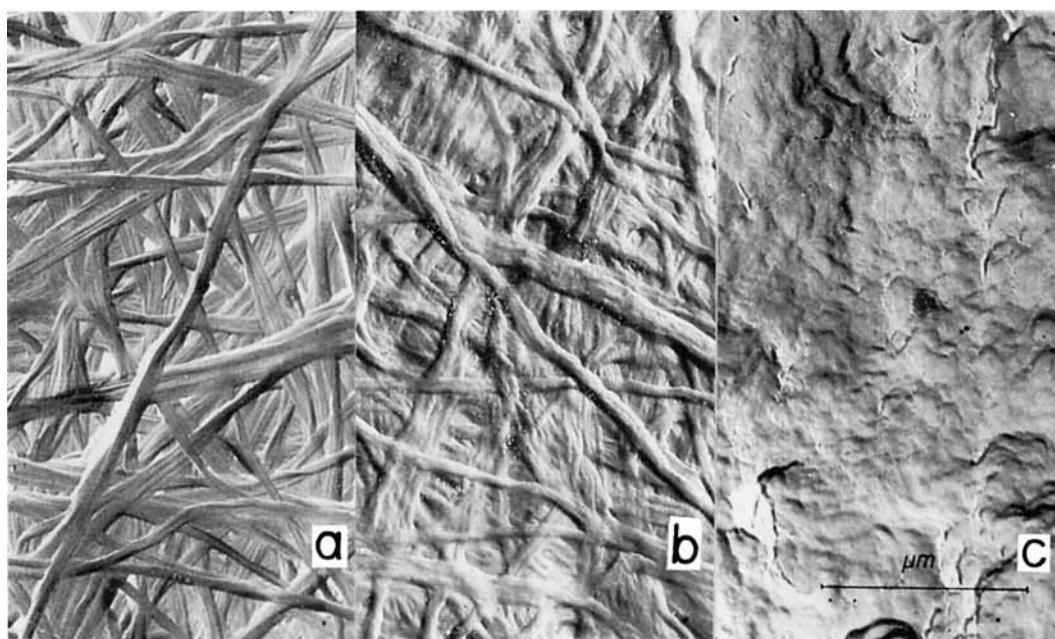


Bild 6. Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Mikrofibrillarstruktur der BC bei Einwirkung von 17,5% wäßriger NaOH, 1 h bei 20°C, Neutralwäsche, Lufttrocknung, Oberflächenabdruck. a — unbehandelte BC, b — luftgetrocknete BC, c — initialfeuchte BC-Dispersion

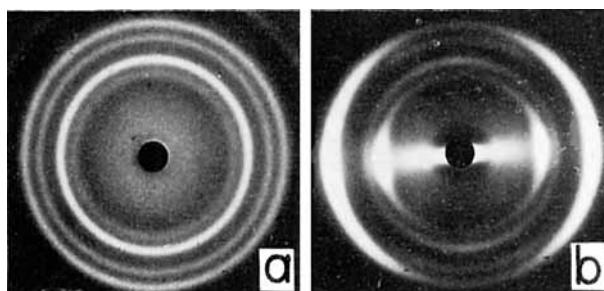


Bild 7. Röntgenweitwinkeldiagramme von BC (natives Vlies), die am Blattbildner getrocknet wurde und eine uniplanare Vorzugsorientierung der (101)-Netzebenen (Netzebenenbezeichnung nach MEYER/MISCH [21]) aufweist. a — senkrecht zur Vliesfläche durchstrahlt, b — parallel zur Vliesfläche durchstrahlt

II zurück. Unter Verwendung eines gefriergetrockneten Vliesverbundes, eines am Blattbildner getrockneten Vlieses (90°C, 5 min) bzw. einer lösungsmittelausgetauschten Dispersion (MAC) sinkt der Umwandlungsgrad weiter auf 50% bis 60% Cellulose II. Am niedrigsten ist der Umwandlungsgrad, wenn von einer luftgetrockneten Probe (unter geringer Spannung bei 20°C) ausgegangen wird; er beträgt hier nur 20 bis 40% Cellulose II. Unter den zuletzt genannten Bedingungen ist im EM-Bild auch keine deutlich sichtbare Veränderung der mikrofibrillaren Struktur erkennbar, wie im Bild 6 in Gegenüberstellung zum unbehandelten Ausgangszustand und zur zerstörten mikrofibrillaren Struktur beim Einsatz einer initialfeuchten Dispersion gezeigt wird. Diese Ergebnisse weisen nach, daß die Art des Wasserentzugs auf die Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur sowie den Phasenübergang von Cellulose I in Cellulose II von großer Bedeutung ist. Festzustellen ist auch, daß nach der Trocknung des nativen BC-Vlieses eine uniplanare Vorzugsorientierung der (101)-Netzebenen (Indizierung gemäß

[21]) zur Vliesoberfläche vorliegt (Bild 7). Während in senkrechter Durchstrahlung (Bild 7a) das isotrope Röntgendiagramm einer BC nur relative Intensitätsverschiebungen der Reflexe aufweist, wird das Vorliegen einer Vorzugsorientierung aus dem Röntgendiagramm (Bild 7b) einer parallel zur Vliesoberfläche durchstrahlten Probe deutlich sichtbar. In Anlehnung an TAKAI et al. [22] kann davon ausgegangen werden, daß es zur Ausbildung der uniplanaren Vorzugsorientierung infolge anisotropen Schrumpfens der BC während des Trocknungsprozesses kommt, wobei die Mikrofibrillen bereits im nativen Zustand bevorzugt parallel zur Vliesfläche angeordnet sind.

3.1.3. Einfluß von Behandlungszeit und -temperatur

Eine Zusammenstellung der Experimente zum Einfluß von Behandlungszeit und -temperatur ist in Tabelle 3 gegeben. Die Versuche zur Umwandlung von Cellulose I (BC bei 90°C getrocknet) mit niedrigen NaOH-Konzentrationen (10% NaOH, 20°C) und unterschiedlich langen Einwirkeiten (1 h, 48 h, 72 h) haben ergeben, daß die Modifikation I und die mikrofibrillare Struktur vollständig erhalten bleiben. Bei einer Behandlung von initialfeuchtem Material mit 15%iger NaOH (1 h, 20°C) werden etwa 75% bis 80% Cellulose II gebildet. Eine Erhöhung der Behandlungszeit auf 22 h bewirkt keine Veränderung im Umwandlungsgrad. Die Mikrofibrillarstruktur ist unter diesen Bedingungen weitgehend zerstört. Eine weitere Konzentrationsanhebung auf 17,5% NaOH bei 20°C und 1 h Behandlungszeit bewirkt dagegen eine Erhöhung des Umwandlungsgrades auf > 90% Cellulose II, der sich auch nach 22 h Behandlungszeit nicht verändert. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration in wäßrigem Medium erreichbaren morphologischen Veränderungen sowie Gitterumwandlungen bereits nach einer Einwirkezeit von 1 h vollzogen sind.

Die Untersuchungen zur Umwandlung haben weiter

Tabelle 3. Einfluß von Behandlungszeit und -temperatur bei der Alkalisierung von Bakterienzellulose auf Gitter und Morphologie

Bakterien-Cellulose	NaOH-Konz. %	Zeit h	Temp. °C	Gittertyp	Morphologie
Blattbildner-Trocknung, 90°C, 5 min	10	1	20	100% Cell. I	Mikrofibrillarstruktur erhalten
dgl.	10	48	20	100% Cell. I	
dgl.	10	72	20	100% Cell. I	
initialfeuchter BC-Vlies-verbund	1	1	100	100% Cell. I	
dgl.	5	1	100	100% Cell. I	
initialfeuchte BC-Dispersion	15	1	20	75 bis 80% Cell. II	
dgl.	15	22	20	75 bis 80% Cell. II	
dgl.	15	1	1	nahezu 100% Cell. II	
dgl.	15	22	1	nahezu 100% Cell. II	
dgl.	17,5	1	20	> 90% Cell. II	
dgl.	17,5	22	20	> 90% Cell. II	vollständige Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur
dgl.	17,5	1	1	nahezu 100% Cell. II	
dgl.	17,5	22	1	nahezu 100% Cell. II	

gezeigt, daß die Behandlungstemperatur von erheblichem Einfluß ist. Dabei führt eine Temperaturniedrigung im allgemeinen zu einem höheren Gitterumwandlungsgrad, was sich z. B. bei der Behandlung von initialfeuchter BC mit 15%iger Natronlauge demonstrieren läßt. Während unter diesen Bedingungen eine Behandlungstemperatur von 20°C die Bildung von 75% bis 80% Cellulose II bewirkt, ergeben sich bei 1°C nahezu 100% Cellulose II. Mit zunehmender Gitterumwandlung ist dabei eine verstärkte Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur zu verzeichnen. Damit wird deutlich, daß eine Temperaturniedrigung die Gitterumwandlung und die Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur zu niedrigeren NaOH-Konzentrationen verschiebt.

3.2. Einwirkung ethanolischer NaOH-Lösungen

Von CHANZY et al. [10] ist die Ausbildung einer shish-kebab-Struktur (Strang-Lamellen-Struktur) und partielle Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II an einer durch Hydrolyse (Perchlorsäure/Eisessig = 1/1 (PSE)) vorbehandelten Valonia-Cellulose unter Einwirkung von 10% ethanolischer NaOH nachgewiesen worden. Dabei wurde gefunden, daß mit zunehmender Behandlungszeit auch der Anteil an Kebabs zunimmt. Ausgehend von den von CHANZY [10] gewählten Untersuchungsbedingungen wurde in der vorliegenden Arbeit an den Cellulosen BC, FSZ und BWL sowohl an unbehandeltem als auch an unterschiedlich vorbehandeltem Probenmaterial (PSE-, HCl-, H₂SO₄-Hydrolyse, Ethanolyse, hochenergetisch bestrahlte BC) geprüft, inwieweit die mit Valonia erzielten Ergebnisse verallgemeinerungsfähig sind. Neben den EM-Aufnahmen wurden Röntgenweitwinkeluntersuchungen angefertigt, um zu ermitteln, inwieweit die speziellen morphologischen Veränderungen von einer Gitterumwandlung begleitet sind. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 4 aufgelistet.

3.2.1. Bakterienzellulose

BC nach Hydrolyse in Perchlorsäure/Eisessig (PSE)

Die Bakterienzellulose wurde zunächst in Analogie zu den in [10] gewählten Bedingungen einer schonenden Hydrolyse durch PSE (1:1, 7 h, 20°C) unterzogen. Die Behandlung der auf einen DP von 750 abgebauten BC mit

10%iger ethanolischer NaOH führt bei der Suspensionspräparation nach einer Einwirkungszeit von 14 bis 18 h und anschließender Neutralwäsche in 80%igem Ethanol zur Ausbildung einer ausgeprägten shish-kebab-Struktur (Bild 8b). Die seitlichen Lamellen erreichen Längen von 50 bis 100 nm. Längere Behandlungszeiten in der ethanolischen NaOH bewirken einen Abbau der Seitenlamellen und führen schließlich auch zur totalen Zerstörung der Strang- bzw. Mikrofibrillarstruktur. Es verbleiben völlig desorientierte partikulare oder feinglobulare Strukturen, die vereinzelt und z. T. aggregiert auftreten (Bild 8c). Bemerkenswert sind einige größere, plättchenförmige Kristalle, die möglicherweise parallel oder nach der Zerstörung der Lamellen aufgebaut werden und aus Cellulose II bestehen dürften (Bild 8d).

BC nach Ethanolyse und HCl-Hydrolyse

Die Ethanolyse wurde mit 5,8% ethanolischer H₂SO₄ bei 82°C und 7 h Behandlungsdauer durchgeführt, zur HCl-Hydrolyse wurde das Probenmaterial in 5% HCl bei 103°C über 3 h behandelt. Durch beide Vorbehandlungen sank der DP von 2000 auf den LODP von etwa 200, wobei die Morphologie der Proben durch eine Mikrofibrillarstruktur mit kürzeren Bruchstücken und Knickstellen gekennzeichnet ist (Bild 9a). Die Behandlung der hydrolysierten Proben in 10% ethanolischer NaOH führt nach einer Einwirkzeit von 14 h bis 18 h zu einer gut angeordneten shish-kebab-Struktur (Bild 9b). Eine Erhöhung der Behandlungszeit in ethanolischer NaOH bewirkt in den nach beiden Verfahren vorbehandelten Proben wiederum eine Zerstörung der shish-kebab-Strukturen in Richtung feinglobularer Aggregate, die oft auch kettenförmig zusammenhängen.

Ein nach einer 15 h Behandlungszeit aufgenommenes Röntgen-Weitwinkeldiagramm zeigt das Interferenzring-System einer schlecht geordneten Cellulose II. Allerdings sind die unterschiedlichen Probenpräparationen für EM- und Röntgenuntersuchungen zu berücksichtigen.

Hochenergetisch bestrahlte BC (0,7 bis 1 MGy γ-bestrahlte Proben)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß selbst hohe Strahlendosen die Morphologie der Mikrofibrillarstruktur der BC ohne hydrolytische und/oder

Tabelle 4. Einfluß ethanolischer NaOH-Lösungen auf Gitter und Morphologie bei unterschiedlichen Cellulosearten und unterschiedlich vorbehandelten Celluloseproben

Probe	NaOH-Konz. in 80 Vol.-% Ethanol %	Behandlungszeit bei 20°C h	Gitter	Morphologie
BC-PSE	10	14...18	Cellulose II, geringer Ordnungsgrad	ausgeprägte shish-kebab-Struktur
BC-Ethanolysē	10	14...18	schlecht geordnete Cellulose II	ausgeprägte shish-kebab-Struktur
BC-HCl-Hydrolyse				
BC-PSE	10	> 24	schlecht geordnete Cellulose II	feinglobulare Aggregate, oft kettenförmig, shish-kebab-Struktur und Mikrofibrillarstruktur zerstört
BC, 0,7...1 MGy (γ -Strahlung)	10	10	in der Ordnung stark gestörte Cellulose II	shish-kebab-artige Struktur
unbehandelte BC	10	14...18	ca. 70% Cell. II	Mikrofibrillarstruktur erhalten
unbeh. BC	10	2	Cellulose I	shish-kebab-artige Struktur
unbeh. BC	10	18	ca. 70% Cell. II	aggregierte globulare Strukturen,
unbeh. BC	10	72	weitgehend ungeordnete Cellulose	zerstörte Mikrofibrillarstruktur
unbeh. BC	5	72	Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur erhalten
unbeh. FSZ	10	14	—	wenig ausgebildete shish-kebab-Struktur
unbeh. FSZ	10	72	nahezu 100% Cell. II	—
unbeh. FSZ FSZ, hydrolysiert (45% H ₂ SO ₄ , 30 s)	5	72	geringe Ordnung	—
	10	10...18	nahezu 100% Cell. II	ausgeprägte shish-kebab-Struktur
BWL, unbehandelt	10	2	Cellulose I	Mikrofibrillarstruktur erhalten
BWL, unbehandelt	10	18	nahezu vollständige Cellulose II	neben globulären noch unzerstörte fibrilläre Strukturen
BWL, unbehandelt	10	72	nahezu vollständige Cellulose II	zerstörte Mikrofibrillarstruktur, aggregierte, globulare Strukturen
BWL, hydrolysiert (45% H ₂ SO ₄ , 30 s)	10	18	—	keine shish-kebab-Struktur, aggregierte, globulare Strukturen
BWL-Ethanolysē	10	16	nahezu vollständige Cellulose II, schlechte Ordnung	keine shish-kebab-Struktur, aggregierte, globulare Strukturen
BWL, unbehandelt	5	72	Cellulose I	—

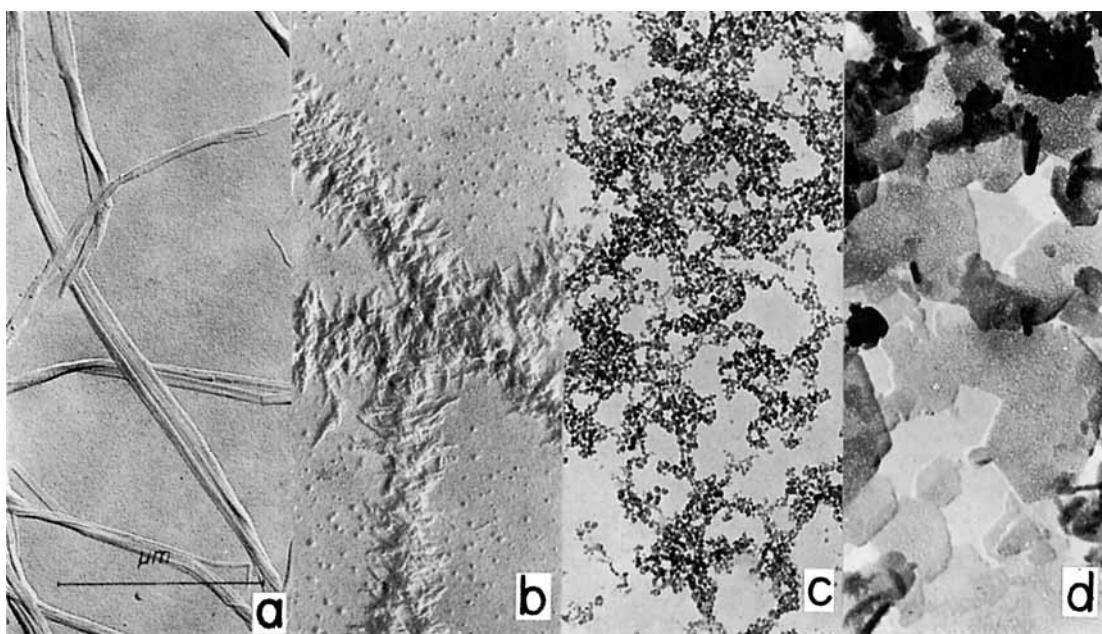


Bild 8. Shish-kebab-Strukturen. Einfluß der Einwirkzeit von 10%iger ethanolischer NaOH bei 20°C auf PSE-hydrolysierte BC (DP = 750), Neutralwäsche: 80% Ethanol. Suspensionspräparation. a — PSE-hydrolysierte BC, b — 18 h, 10%ige ethanolische NaOH, c — > 24 h, 10%ige ethanol. NaOH, d — 76 h, 10%ige ethanol. NaOH

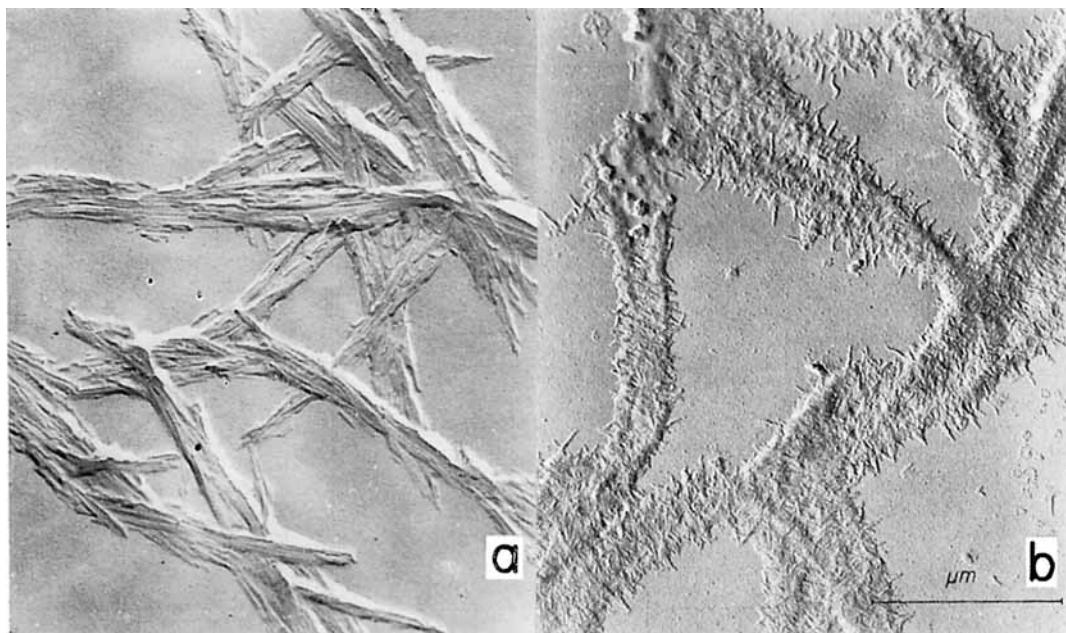


Bild 9. Shish-kebab-Strukturen nach Einwirkung 10%iger ethanolischer NaOH bei 20°C auf HCl-hydrolysierte BC (LODP: 200), Neutralwäsche: 80% Ethanol, Suspensionspräparation. a — HCl-hydrolysierte BC, b — 18 h, 10%ige ethanol. NaOH

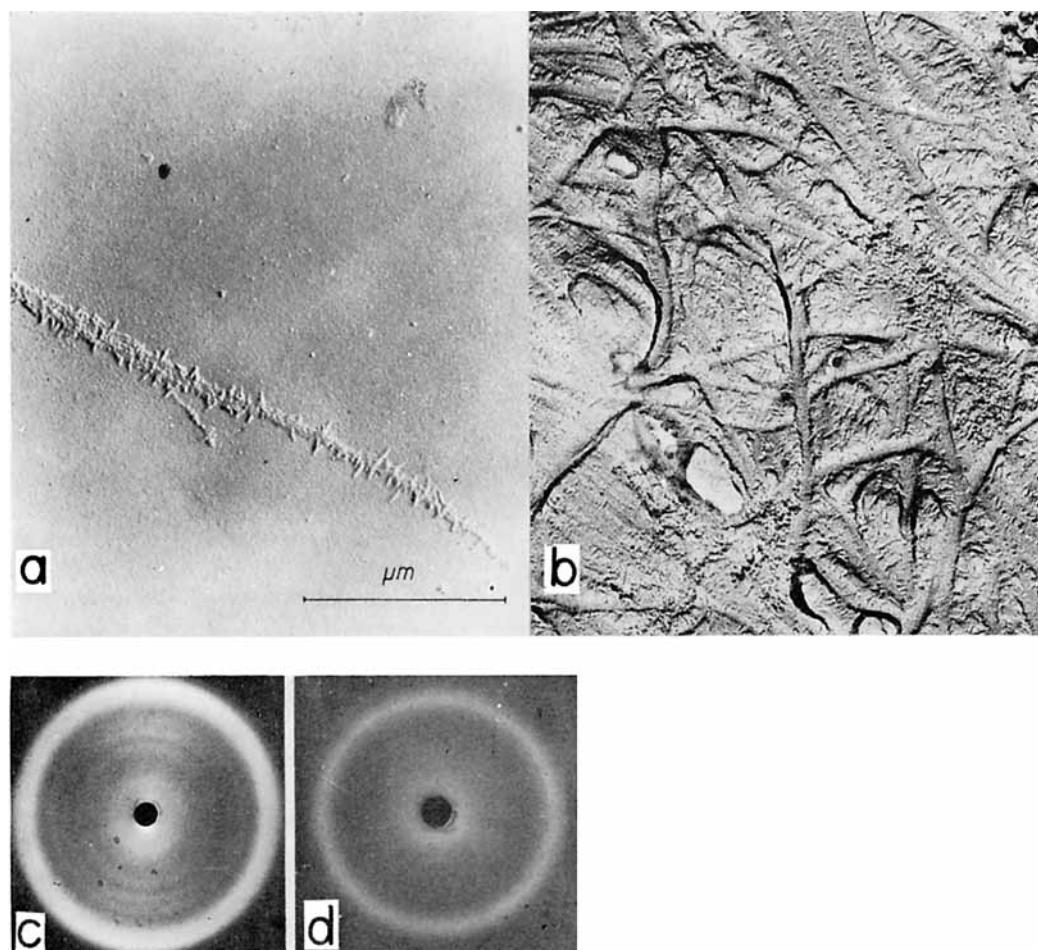


Bild 10. Shish-kebab-Strukturen nach Einwirkung 10%iger ethanolischer NaOH bei 20°C auf unbehandelte BC (DP: 2000), Neutralwäsche, 80% Ethanol. a — EM-Aufnahme: 18 h, 10%ige ethanol. NaOH, Suspensionspräparation, b — EM-Aufnahme: 72 h, 10%ige ethanol. NaOH, Oberflächenabdruck-Präparation (Vlies), c — Röntgenweitwinkeldiagramm der Probe a, d — Röntgenweitwinkeldiagramm der Probe b

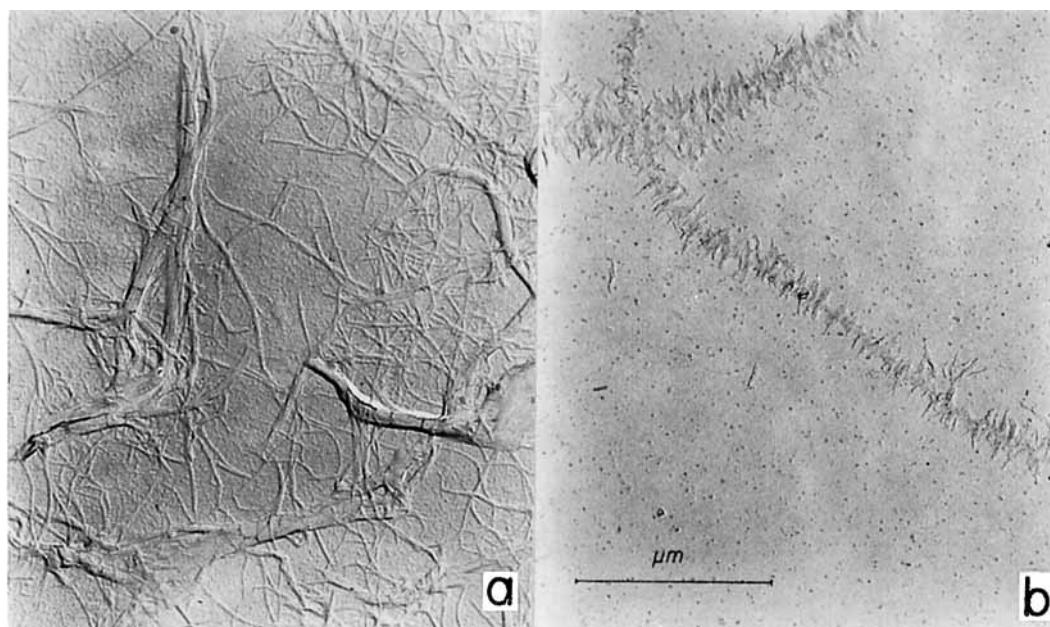


Bild 11. Shish-kebab-Strukturen nach Einwirkung 10%iger ethanolischer NaOH bei 20°C auf H₂SO₄-hydrolysierten FSZ (30 s, 45% H₂SO₄), Neutralwäsche: 80% Ethanol, Suspensionspräparation. a — unbehandelter FSZ, b — 14 h, 10%ige ethanol. NaOH

mechanische Behandlung nicht oder kaum erkennbar verändern [16]. Die Behandlung mit 10% ethanolischer NaOH über 10 h führt bei diesem stark abgebauten (DP ≈ 50) und chemisch geschädigten Cellulosematerial nach der Suspensionspräparation zur Ausbildung einer shish-kebab-artigen Struktur. Sie ist im Gegensatz zu den hydrolysierten Proben nicht so gut ausgeprägt. Längere Verweilzeiten führen zu einem Abbau dieser Struktur. Unter den Bedingungen der Oberflächenabdrucktechnik (Einbringen des massiven Vlieses in die ethanolische NaOH im Gegensatz zur Behandlung der auf den C-Film der Objektträgernetze aufgetropften und luftgetrockneten Dispersion für die Suspensionspräparation in ethanolischer NaOH) werden auch nach längeren Zeiten (z. B. 24 h) Strukturen gefunden, die als shish-kebab-Strukturen deutet werden können. Die Röntgenweitwinkelaufnahme einer Probe mit 15 h-Behandlung gibt das Beugungsbild einer in der Ordnung stark gestörten Cellulose II wieder.

Unbehandelte BC

Mit dem Einsatz von BC ohne hydrolytische Vorbehandlung sollte geprüft werden, ob eine Hydrolyse eine notwendige Voraussetzung für die Ausbildung von shish-kebab-Strukturen darstellt. Bei der Suspensionspräparation konnte nach 14 und 18 h Einwirkungszeit auf die unhydrolysierte BC die Ausbildung einer shish-kebab-artigen Struktur nachgewiesen werden (Bild 10a). Das entsprechende Röntgendiagramm weist überwiegend Cellulose II-Anteile auf (Bild 10c). Längere Einwirkungszeiten führen zu einem Abbau der Seitenlamellen und zu einem Zerstören der Mikrofibrillarstruktur. So verbleiben nach Behandlungszeiten von 72 h in der ethanolischen NaOH die erwähnten aggregierten globularen Strukturen und dünne, plättchenförmige Kristalle. Die Röntgenweitwinkel-Aufnahme gibt nach 72 h Behandlungszeit verschwene Interferenzen einer weitgehend ungeordneten Celluloseprobe wieder (Bild 10d). Nur mit Einschränkung lässt sich hier auf das Vorhandensein von Cellulose II schließen. Die für die Oberflächenpräparation in Vlies-

form 72 h behandelte BC ergibt im Abdruck eine recht gut ausgebildete shish-kebab-Struktur (Bild 10b).

Dieses Ergebnis beweist, daß unter Verwendung von BC eine säurehydrolytische Vorbehandlung für die Ausbildung von shish-kebab-Strukturen und die Umwandlung in Cellulose II bzw. Cellulose II-Anteile (ca. 70%) durch eine 10%ige ethanolische NaOH nicht erforderlich ist, wie sie in [10] für die Umwandlung von Valonia-Cellulose als Voraussetzung gefordert wurde. Allerdings scheint eine DP-Erniedrigung zumindest in die Nähe des LODP eine Voraussetzung zur Herausbildung von shish-kebab-Strukturen zu sein. Parallel zu unseren Untersuchungen ermittelte DP-Werte zeigen, daß auch ohne Säurehydrolyse lediglich infolge der ethanolischen NaOH-Einwirkung eine drastische DP-Erniedrigung erfolgt, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen alkalisch-oxidativen Abbau zurückzuführen ist.

3.2.2. Fichtensulfatzellstoff (FSZ)

Bei der Behandlung des unhydrolysierten FSZ (DP: 468) mit ethanolischer NaOH wird nach 14 h eine schwach ausgeprägte shish-kebab-artige Struktur ausgebildet. Wie die EM-Aufnahmen zeigen, sind diese Strukturen stark desorientiert, sie neigen offenbar sehr stark zum Zerfall, einschließlich der Strang-Fibrillen, die nicht immer deutlich zu erkennen sind. Diese Tendenz verstärkt sich bei längeren Einwirkzeiten. Ausgeprägtere shish-kebab-Strukturen werden erhalten, wenn der unbehandelte FSZ einer kurzzeitigen H₂SO₄-Hydrolyse (30 s, 45% H₂SO₄, bei Raumtemperatur) vor der Behandlung mit ethanolischer NaOH unterworfen wird (Behandlung auf dem C-Film des Au-Objektträgernetzes, einschließlich Neutralwäsche). Eine derartige Vorhydrolyse führt nach einer Behandlung mit 10%iger ethanolischer NaOH und einer Behandlungsdauer von 10 h bis 18 h zu einer sehr gut angeordneten shish-kebab-Struktur, wie sie im Bild 11 wiedergegeben ist.

Wird unhydrolysiert FSZ in Vliesform für die Oberflächenabdruckpräparation 72 h in 10%iger ethanolischer

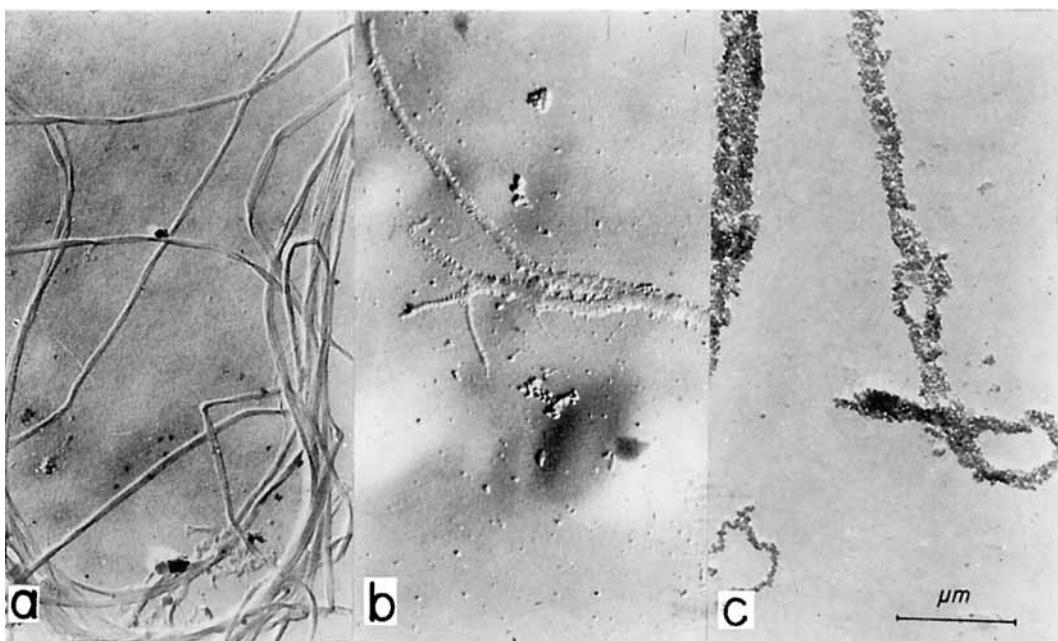


Bild 12. Morphologie von BWL nach Einwirkung 10%iger ethanolischer NaOH bei 20°C, Neutralwäschre: 80% Ethanol, Suspensionspräparation. a — unbehandelte BWL, b — 18 h, 10%ige ethanol. NaOH, c — H_2SO_4 -hydrolysierte BWL (30 s, 45% H_2SO_4), 18 h, 10%ige ethanol. NaOH

NaOH behandelt, kommt es ebenfalls zur Ausbildung shish-kebab-artiger Strukturen, die jedoch nur gering ausgeprägt sind. Röntgenographisch ist an diesen Proben bereits eine nahezu 100%ige Umwandlung in Cellulose II nachzuweisen. Diese Cellulose II weist jedoch im Vergleich zu der mit 11% wäßriger NaOH umgewandelten Probe eine deutlich geringere Ordnung auf. Bemerkenswert ist bei FSZ weiterhin, daß bereits durch 5%ige ethanolische NaOH eine vollständige Gitterumwandlung in Cellulose II erfolgt (Tabelle 4), während durch gleiche Behandlungsbedingungen bei BC und BWL keine Gitterumwandlung bewirkt wird.

3.2.3. Baumwoll-Linters (BWL)

Bei BWL ($DP = 1600$) führten gleiche Behandlungsbedingungen wie bei BC und FSZ und varierte Einwirkzeiten nur in einem Fall (18 h) andeutungsweise zu einer shish-kebab-ähnlichen Struktur (Bild 12b). Lange Einwirkzeiten (72 h) und eine kurzzeitige H_2SO_4 -Hydrolyse (30 s, 45% H_2SO_4) vor der ethanolischen NaOH-Behandlung ergaben ebenfalls keine shish-kebab-Struktur, sondern bewirkten ein Zerstören der Mikrofibrillarstruktur zu

aggregierten globularen Strukturen, deren Habitus an die frühere Morphologie der Mikrofibrille erinnert (Bild 12c).

Röntgenographisch konnte nachgewiesen werden, daß eine zweistündige Behandlung mit 10%iger ethanolischer NaOH eine weitgehend unveränderte Cellulose I hinterläßt, während längere Einwirkzeiten — wie 18 h und 72 h — eine nahezu vollständige Umwandlung in die Cellulose II-Modifikation bewirken, wobei ein höherer Ordnungsgrad als bei FSZ zu verzeichnen ist (Bild 13).

4. Zusammenfassende Diskussion

Ziel der Untersuchungen war es, die Auswirkung einer Behandlung mit wäßriger bzw. ethanolischer Natronlauge auf die im nativen Zustand vorhandene Mikrofibrillarstruktur der drei Cellulosearten BC, FSZ und BWL zu verfolgen und mit dem Gitterumwandlungsprozeß von Cellulose I in Cellulose II in Relation zu setzen. Unter Verwendung wäßriger NaOH zeigte sich, daß bei BC und FSZ von einer bestimmten, von der Celluloseart abhängigen NaOH-Konzentration an, ein deutlicher morphologischer Übergang erfolgt und die ursprünglich vorhandene Mikrofibrillarstruktur zerstört wird. Dabei weist FSZ die geringere Beständigkeit auf. Diese geringere Beständigkeit kann mit dem niedrigeren DP, dem geringeren Ordnungsgrad und der geringeren Bandbreite der Mikrofibrillen des FSZ (ca. 10 bis 20 nm) in Zusammenhang gebracht werden. Die Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur erfolgt bei BC und FSZ symbiotisch mit der nahezu vollständigen Gitterumwandlung von Cellulose I in Cellulose II.

Die Untersuchungen zur Behandlung von Cellulosen mit wäßriger NaOH haben weiter gezeigt, daß bei BC sowohl der Gitterumwandlungsprozeß als auch die Zerstörung der Mikrofibrillarstruktur im Vergleich zu den anderen Cellulosen FSZ und BWL zu höheren NaOH-Konzentrationen verschoben ist, zumal bei der Umsetzung von BC von initialfeuchtem Material ausgegangen wurde. Durch diese geringere Reaktivität gegenüber wäßriger

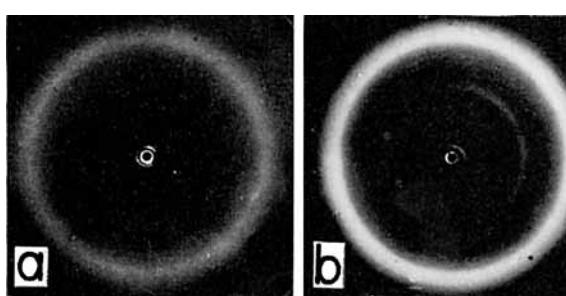


Bild 13. Röntgenweitwinkeldiagramme von a — FSZ und b — BWL nach einer Behandlung mit 10%iger ethanol. NaOH (72 h, 20°C)

NaOH wird neben einer Reihe anderer bekannter Eigenschaften eine gewisse Sonderstellung der BC [23] im Vergleich zu anderen Cellulosen bestätigt und herausgestellt. Die Ursache für dieses Verhalten dürfte in erster Linie dem hohen Ordnungsgrad der BC [24] (Kristallinitätsgrad nach RULAND/VONK [25, 26] von getrockneter BC: $x_c = 0,73$ bis $0,79$, Unordnungsparameter $k = 3,3 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ bis $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$) in Verbindung mit dem hohen DP von BC, der räumlichen Anordnung der Mikrofibrillen in einem kohärenten Geflecht, d. h. Übergang fibrillarer Untereinheiten von einem Fibrillarband zu einem anderen durch laterale Zusammenlagerung, und den spezifischen intra- sowie interfibrillaren H-Brückenbindungsverhältnissen der BC einerseits und dieser zum Wasser andererseits (hohes Wasserrückhaltevermögen) zuzuschreiben sein.

Bei einem Vergleich der morphologischen Struktur der drei verschiedenen Cellulosen nach ihrer Umwandlung in Cellulose II ist für BWL im Gegensatz zu BC und zu FSZ deutlich erkennbar eine dichte, stark deformierte feinbrillare Struktur vorherrschend. Eine derartige Struktur wird bei den unter gleichen Präparationsbedingungen gewonnenen Oberflächenabdrücken für umgewandelte BC und FSZ im allgemeinen nicht aufgelöst und wiedergegeben. Hieraus leitet sich die Frage ab, ob bei BC und FSZ die ursprünglich vorhandenen Mikrofibrillen lediglich in noch feinsibrillare Strukturen (fibrillare Untereinheiten oder Elementarfibrillen) aufgespalten werden und sich der Beobachtung entziehen oder ob eine gänzlich andere, evtl. feingranulare Struktur ausgebildet wird. Zur eindeutigen Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen mit einer verbesserten elektronenmikroskopischen Technik erforderlich.

Einen wesentlichen Einfluß auf die durch eine Behandlung in wäßriger NaOH erzeugten morphologischen Veränderungen sowie die Gitterumwandlung von Cellulose I in Cellulose II hat die Trocknungsart des Ausgangsmaterials, wie am Beispiel der BC nachgewiesen werden konnte. Als Ursache hierfür wird eine unterschiedlich starke intra- und intermolekulare sowie intra- und interfibrillare H-Brückenbindung angesehen, die sich auf die Zugänglichkeit des fibrillaren Netzwerks und der Mikrofibrillen auswirkt.

Aus den Untersuchungen zum Einfluß der Behandlung in wäßriger Natronlauge geht hervor, daß die erreichbaren (von den Behandlungsbedingungen abhängigen) morphologischen Veränderungen und Gitterumwandlungen für alle 3 Cellulosearten in weniger als 1 h zu verzeichnen sind.

Eine Verringerung der Behandlungstemperatur von 20°C auf 1°C führt dazu, daß Gitterumwandlung und morphologische Veränderungen bereits bei geringeren NaOH-Konzentrationen auftreten. Die Ursache hierfür dürfte in der besseren Zugänglichkeit der fibrillaren Struktur infolge verbesserter Quellung liegen.

Eine Behandlung von BC mit 10% ethanolischer NaOH (80% Ethanol) und eine anschließende Neutralwäsche in 80% Ethanol unter den Bedingungen der Suspensionspräparation führt unabhängig von der Vorbehandlung und dem DP des Ausgangsmaterials (unbehandelte BC, PSE-, HCl-, H_2SO_4 -Hydrolyse, Ethanolyse, hochenergetisch bestrahlte BC) zu einer mehr oder weniger gut ausgebildeten shish-kebab-Struktur. Während in [10] für Valonia-Cellulose eine den DP erniedrigende säurchydrolytische Vorbehandlung als notwendige Voraussetzung für

die Ausbildung einer shish-kebab-Struktur diskutiert wird, konnte am Beispiel von nicht vorbehandelter BC gezeigt werden, daß diese Voraussetzung zumindest für BC unzutreffend ist.

Die Bildung von Strang-Lamellen-Strukturen konnte außer an BC auch an FSZ demonstriert werden. Optimal angeordnete Strukturen werden an FSZ nach einer kurzzeitigen H_2SO_4 -Hydrolyse und einer 18stündigen Behandlung mit ethanolischer NaOH erhalten. Der Behandlungszeit kommt für die Ausbildung ausgeprägter shish-kebab-Strukturen offenbar eine große Bedeutung zu. Während in [10] an Valonia gefunden wurde, daß mit zunehmender Behandlungszeit der Anteil der Seitenlamellen zunimmt, konnte an BC und FSZ nachgewiesen werden, daß nach Überschreiten einer optimalen Behandlungszeit (14 bis 18 h) die Seitenlamellen und die gesamte shish-kebab-Struktur wieder zerstört werden. Eine Schlüsselrolle für die Ausbildung von Strang-Lamellen-Strukturen kommt dem Medium für die Neutralwäsche zu. Eine Neutralwäsche in 80 Vol.-% Ethanol erscheint als eine Voraussetzung hierfür, zumindest konnte bei in Wasser neutral gewaschenen Proben keine shish-kebab-Struktur nachgewiesen werden. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, daß durch das ethanolische Medium im stärkeren Maße als durch ein wäßriges System die interfibrillaren und intermolekularen Wechselwirkungen in Form der Wasserstoffbrückenbindungen vermindert werden, wodurch die Aggregation von Celluloseketten und fibrillaren Einheiten behindert und eine epitaktische Kristallisation begünstigt wird.

Röntgenweitwinkeluntersuchungen von BC-Proben, die 2 h in 10% ethanolischer NaOH behandelt wurden, weisen das Interferenzringensystem der Cellulose I auf. Längere Behandlungszeiten (14 h bis 72 h), die unter den Bedingungen der Suspensionspräparation (14 bis 18 h) sowie der Oberflächenpräparation (72 h) bei BC und FSZ zur Ausbildung von shish-kebab-Strukturen führen, ergeben das Röntgendiagramm einer weitgehend ungeordneten Cellulose. Mit Einschränkungen läßt sich hier auf das Vorhandensein eines stark gestörten Cellulose-II-Gitters schließen.

Die Untersuchungen an BWL ergaben, daß eine Ausbildung von shish-kebab-Strukturen im Vergleich zu BC und FSZ stark gehemmt ist. Im allgemeinen führt eine Behandlung (> 14 h) von BWL in ethanolischer NaOH zur Ausbildung von aggregierten globulären Strukturen, wobei aus den Röntgendiagrammen auf das Vorhandensein von Cellulose II geschlossen werden kann. Der Einfluß der Behandlungszeit auf Gitterumwandlung und morphologische Veränderungen ist bei BWL ähnlich wie bei BC und FSZ. Nach 2 h Behandlungszeit sind Gitter (Cellulose I) und Morphologie (Fibrillarstruktur) des Ausgangsmaterials noch nahezu unverändert. Längere Behandlungszeiten (> 14 h) führen bei allen drei Cellulosearten zu Veränderungen in der Morphologie und im Kristallgitter, wobei die Art der Veränderungen für BC und FSZ im Unterschied zu BWL vergleichbar sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß infolge wäßriger und ethanolischer Natronlaugenbehandlung morphologische Veränderungen der Cellulose mit dem Gitterumwandlungsprozeß einhergehen, wobei es Unterschiede zwischen BC und FSZ auf der einen Seite und BWL auf der anderen Seite gibt.

Als Ursache für das andersartige Verhalten von BWL gegenüber BC und FSZ kann eine höhere Organisations-

form der Mikrofibrillen durch eine größere Anzahl interfibrillarer, vernetzend wirkender H-Brückenbindungen angesehen werden, wobei geringfügige Mengen von Begleitstoffen eine wesentliche Rolle spielen könnten.

Eine Behandlung von Cellulose mit ethanolischer NaOH führt im allgemeinen zur Ausbildung anderer morphologischer Strukturen als die Behandlung mit wäßriger NaOH. Die beobachteten Veränderungen der Morphologie und des Kristallgitters treten infolge Ethanolzusatzes zur wäßrigen NaOH bei deutlich niedrigeren NaOH-Konzentrationen als bei reinen wäßrigen NaOH-Lösungen auf. Zum anderen verläuft die Umwandlung von Cellulose I in Cellulose II in ethanolischer NaOH deutlich langsamer als in wäßriger NaOH. Weiterhin kann festgestellt werden, daß der Ordnungsgrad der Cellulose nach der Umwandlung mit ethanolischer NaOH im Vergleich zur Behandlung mit wäßriger NaOH deutlich verringert ist.

Der Unterschied der ethanolischen NaOH- zur wäßrigen NaOH-Einwirkung auf die Cellulose kann in Anlehnung an WARWICKER [27] darin gesehen werden, daß Ethanol einmal die Größe der Hydrathülle der Natriumionen und damit die der dipolaren Hydrate reduziert und zum anderen die intra- und interfibrillare Wechselwirkung zwischen den Celluloseketten durch Aufheben von H-Brückenbindungen (Reißverschlußprinzip) vermindert. Durch die günstige Zugänglichkeit der Cellulose für das ethanolische Quellmedium wird die Polymer-Polymer-Assoziation in der fibrillären Struktur herabgesetzt und soweit aufgehoben, daß die ursprüngliche Individualität der Mikrofibrille verlorengeht. Die Spaltung von intramolekularen H-Brückenbindungen begünstigt außerdem Kettenspaltungen, so daß es zu der beobachtbaren drastischen DP-Verringerung infolge ethanolischer NaOH-Behandlung kommt.

Die zunehmende Verschlechterung des Ordnungsgrades der Cellulose mit Erhöhung der Einwirkzeit von ethanolischer NaOH-Lösung kann mit dem in [27] vorgeschlagenen Mechanismus der Quellung bzw. Entquellung der Cellulose nach Umwandlung erklärt werden. Dabei muß sicher auch berücksichtigt werden, daß die Abnahme des DP eine Verringerung der Ordnung bewirkt.

Im Zusammenhang mit der Ausbildung der shish-kebab-Struktur erscheint es wahrscheinlich, daß die Kebabs aus kurzkettigen Anteilen aufgebaut sind. In weiterführenden Untersuchungen soll geklärt werden, ob die Höhe der Lamellen der Kettenlänge entspricht oder ob in den Kebabs Kettenfaltungen auftreten.

Danksagung

Für kritische Diskussionen und wertvolle Anregungen bei der Abfassung des Manuskripts danken wir Herrn Prof. Dr. B. PHILIPP sowie den Herren Dr. H. DAUTZEN-

BERG und Dr. J. GENSRICH. Für langjährige sorgfältige experimentelle Mitarbeit danken wir Frau Chem.-Ing. M. SCHLAWNE, Frau Chem.-Ing. G. GERICKE und den phys.-techn. Assistentinnen Frau I. HAGEN und Frau I. MÖLLER.

Literatur

- [1] WARWICKER, J. O., JEFFRIES, R., COLBRAN, R. L., und ROBINSON, R. N.: Shirley Institute Pamphlet No. 93, Shirley-Institute, Didsbury, Manchester 1966.
- [2] SARKO, A.: Tappi **61** (1978) 59–61.
- [3] BLACKWELL, J., KOLPAK, F. J., und GARDNER, K. H.: Tappi **61** (1978) 71–72.
- [4] HAYASHI, J., YAMADA, T., und KIMURA, K.: Appl. Polymer Symposium No. **28** (1976) 713–727.
- [5] HAYASHI, J.: Sen-i Gakkaishi **32** (1976) 37–45.
- [6] RUSCHER, CH.: Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **29** (1978) 699.
- [7] SARKO, A., und OKANO, T.: The Ekman Days 1981, Internat. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm June 9–12, 1981, 4 (1981) 91–95.
- [8] FINK, H.-P., FANTER, D., und LOTH, F.: Acta Polymerica **33** (1982) 241–245.
- [9] KOLPAK, F. J., und BLACKWELL, J.: Polymer **19** (1978) 132–135.
- [10] CHANZY, H. D., und ROCHE, E. J.: J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. **13** (1975) 1859–1862.
- [11] CHANZY, H. D., und ROCHE, E. J.: Appl. Polymer Symp. **28** (1976) 701–711.
- [12] BULEON, A., CHANZY, H., und ROCHE, E.: J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. **14** (1976) 1913–1916.
- [13] MANLEY, R. ST. J.: J. Polymer Sci. A-2 **9** (1971) 1025–1059.
- [14] FREY-WYSSLING, A., und MÜHLETHALER, K.: Makromol. Chemie **62** (1963) 25–30.
- [15] FENGEL, D.: Holzforsch. **32** (1978) 37–44.
- [16] PURZ, H. J., und SCHWARZ, H.-H.: Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **27** (1976) 261–271.
- [17] BOYLSTON, E. K., und HEBERT, J. J.: J. Appl. Polymer Sci. **25** (1980) 2105–2107.
- [18] PURZ, H. J., und VETTER, J.: Acta Polymerica **33** (1982) 43–48.
- [19] PHILIPP, B., DAN, D. C., SCHAPER, A., und UNGER, E.-W.: Cell. Chem. Technol. **16** (1982) 35–57.
- [20] DAUTZENBERG, H., PHILIPP, B., SCHAPER, A., und ILVES-SALO-PFÄFFLI, M.-S.: Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch. **28** (1977) 277–285.
- [21] MEYER, K. H., und MISCH, L.: Helv. Chim. Acta **20** (1937) 232–244.
- [22] TAKAI, M., TSUTA, Y., HAYASHI, J., und WATANABE, S.: Polymer J. **7** (1975) 157–164.
- [23] CORRENS, E., und PURZ, H. J.: Cell. Chem. Technol. **9** (1975) 449–469.
- [24] DAN, D. C., FINK, H.-P., PURZ, H. J., und PHILIPP, B.: Acta Polymerica **33** (1982) 742–744.
- [25] RULAND, W.: Acta Cryst. **14** (1961) 1180–1185.
- [26] VONK, C. G.: J. Appl. Cryst. **6** (1973) 148–152.
- [27] JEFFRIES, R., und WARWICKER, J. O.: Text. Res. J. **39** (1969) 548–559.

Ein eingegangen am 1. November 1982